

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Национальный исследовательский Томский государственный университет  
Томский государственный архитектурно-строительный университет  
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов  
XII Международной конференция студентов и молодых ученых

21–24 апреля 2015 г.

## PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XII International Conference of students and young scientists

21–24 April, 2015



Томск 2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Национальный исследовательский Томский государственный университет  
Томский государственный архитектурно-строительный университет  
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

## **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК**

Сборник научных трудов  
XII Международной конференция студентов и молодых ученых

**21–24 апреля 2015 г.**

## **PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT**

XII International Conference of students and young scientists

**21–24 April, 2015**

Томск 2015



УДК 50(063)  
ББК 20л0  
П27

**Перспективы развития фундаментальных наук** [Электронный П27 ресурс] : сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 21–24 апреля 2015 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 1556 с.

ISBN 978-5-4387-0560-4

Сборник содержит труды участников XII Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов и молодых ученых, представленные на секциях «Физика», «Химия», «Математика», «Биология и медицина», «Нanomатериалы и нанотехнологии», «Технология», «Конкурс архитектурных работ», «IT-технологии и электроника».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых, преподавателей в области естественных наук и высшей математики.

УДК 50(063)  
ББК 20л0

*Редакционная коллегия*

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент ТПУ.  
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент ТПУ.  
С.А. Поробова, инженер ТГАСУ.

ISBN 978-5-4387-0560-4

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ,  
электронный текст, 2015

## ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

Химический факультет и Институт дистанционного образования Томского государственного университета приглашает дипломированных специалистов пройти программу повышения квалификации

### «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

72 часа

Направление 020100 «Химия»

#### Модульная структура обучения:

**Модуль 1:** Новые подходы и технологии в получении функциональных материалов

**Модуль 2:** Методы исследования структуры, состава и физико-химических свойств функциональных материалов

#### Профессиональные компетенции, формируемые в результате обучения:

- теоретическими знаниями в области современных методов получения функциональных материалов и изучения их физико-химических характеристик;
- умением выбирать необходимые методы и подходы к разработке функциональных материалов исходя из постановки задач и формы представления данных;
- основами технологии получения каталитических, фармацевтических, сорбционных, металлических и других функциональных материалов;
- умением выбирать необходимые методы анализа, исходя из постановки задач и формы представления данных;
- навыками работы на современном лабораторном оборудовании по аналитическому контролю материалов;
- навыками интерпретации полученных экспериментальных данных полученных на современном оборудовании при использовании физических и физико-химических методов исследования материалов.

Обучение в рамках образовательной программы реализуют ученые с высокой научной квалификацией из ведущих научных организаций РФ. Практическая часть курса проводится с использованием современного аналитического и исследовательского оборудования Томского регионального центра коллективного пользования и Лаборатории каталитических исследований

## КОНТАКТЫ

**Руководитель программы:** Слизов Юрий Геннадьевич, к.х.н., доцент, декан химического факультета ТГУ, тел: 8(3822) 423-944, [dekanat@chem.tsu.ru](mailto:dekanat@chem.tsu.ru)

**Координатор программы:** Курзина Ирина Александровна, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией каталитических исследований ТГУ, тел: 8(3822) 420-780, [kurzina99@mail.ru](mailto:kurzina99@mail.ru); Никоненко Елена Леонидовна, к.ф.-м.н., доцент ТГАСУ, тел: 8(3822) 654265, [vilatomsk@mail.ru](mailto:vilatomsk@mail.ru).

## АДРЕС

г. Томск, ул. А. Иванова, 49, корпус № 6, Химический факультет ТГУ

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>СЕКЦИЯ ФИЗИКА</b>	<b>35</b>
ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА ДВУХЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ АБСОРБЦИОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПУЛЬП ЦзанХунжань	36
ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА А.В. Алмаев, Н.С. Сергейченко	39
ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗОРИЕНТАЦИИ В $[\bar{1}11]$ -ГЦК МОНОКРИСТАЛЛАХ Е.А. Алфёрова	42
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С.Г. Аникеев, В.Н. Ходоренко, В.Э. Гюнтер	45
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТОЛКНОВЕНИЯ КАПЕЛЬ РАСПЫЛЕННОЙ ВОДЫ В ПОТОКЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВ Д.В. Антонов, Р.С. Волков, П.А. Стрижак	48
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАН ПОЛУЧЕННОГО РЕАКЦИОННЫМ СПЕКАНИЕМ С ДОБАВКАМИ СО И МО Н.В. Артюхова, Ю.Ф. Ясенчук, К.В. Алмаева	51
ИЗМЕРЕНИЕ МАГНИТНОЙ ИНДУКЦИИ В А-К ЗАЗОРЕ ДИОДА С МАГНИТНОЙ САМОИЗОЛЯЦИЕЙ М.Е. Аширбаев	54
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРИДОВ ПО ТОЛЩИНЕ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 ПОСЛЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ М.Н. Бабикина	57
STUDIES OF THE DISTRIBUTION OF MICRONHARDNESS BY THE DEPTH OF ZIRCONIUM ALLOY E110 AFTER IRRADIATION WITH PULSED ELECTRON BEAM AND HYDROGENATION M.N. Babihina	60
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НА МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{45,7}Mo_{0,3}V_4$ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ Г.А. Байгонакова, Е.С. Марченко, А.А. Клопотов	63
РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ RE-186 НА ЦИКЛОТРОНЕ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ А.А. Баулин, В.М. Головков, А.М. Большаков	67
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И СКОРОСТИ НА ПРОЦЕСС ДКУП ТИТАНОВОГО ОБРАЗЦА А.С. Бодров, А.С. Зелепугин	70
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ПРЕДВЕСТНИК ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ М.Ю. Борцов	73
СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $ZR_M(O-C-B)_N$ А.Г. Бурлаченко, А.Ю. Гусев, Ю.А. Мировой	76
ИЗУЧЕНИЕ IN SITU ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ Ван Яомин	79
ОДНОСТОРОННИЙ И ДВУСТОРОННИЙ ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В $[\bar{3}12]$ -МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ Н.Г. Ветошкина, Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков	82
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВИЛЕМИТА $ZN_2SiO_4:Mn^{2+}$ , ВОЗБУЖДАЕМАЯ	85

ЗАКИСЬЮ АЗОТА N <sub>2</sub> O Е.А. Галицкая	
ИЗМЕРЕНИЕ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРОЙ АНАЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РЕАКЦИИ $\gamma d \rightarrow pp\pi^-$ ПРИ БОЛЬШИХ ИМПУЛЬСАХ ПРОТОНОВ В.В. Гаузштейн, А.Ю. Логинов, Р.Р. Дусаев	88
ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОЙ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ В ОТДЕЛЬНЫХ ЗЕРНАХ ДЕФОРМИРОВАННОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ И.А. Гиберт, Н.А. Попова, Н.А. Конева	91
АДАПТИВНЫЙ ИНТЕРФЕРОМЕТР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДВУХВОЛНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОПУСКАЮЩИХ ГОЛОГРАММАХ В КРИСТАЛЛАХ ТИТАНОСИЛЛЕНИТ АВI <sub>12</sub> TIO <sub>20</sub> А.Р. Гнатышин, К.П. Мельник	94
СВЯЗЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ НЕРАЗЪЁМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СПЛАВА Д16Т, ФОРМИРУЕМЫХ СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ А.А. Елисеев, Т.А. Калашникова, С.В. Фортуна	97
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА Е.Г. Емец, Я.А. Бутько, А.В. Головацки	100
ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА В2-L1 <sub>0</sub> МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНТНОГО СПЛАВА Co <sub>35</sub> Ni <sub>35</sub> Al <sub>30</sub> А.Е. Ефтифеева	103
МИКРОСТРУКТУРА И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Cu–Mo–S С.Ю. Жарков, М.П. Калашников, А.Р. Сунгатулин	106
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ Д. Т. Завазиева, М. С. Сыртанов	109
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СИСТЕМЫ «ПОКРЫТИЕ ИЗ ТАНТАЛА-ОСНОВА ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА» М.А.Захарова, М.Г. Остапенко, Л.Л. Мейснер	112
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ В ТИТАНЕ ВТ 1-0 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ Н.А. Ионова	115
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДОРОДА В ТОНКОПЛЕНЧНУЮ СИСТЕМУ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ti ИЗ СРЕД РАЗНОГО АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ К.Т. Каражанов, В.С. Сыпченко	118
АНАЛИЗ СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ЗАПРЕЩЕННОЙ ПОЛОСЫ V <sub>8</sub> +V <sub>10</sub> МОЛЕКУЛЫ <sup>12</sup> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Н.В. Каширина	122
ОСАЖДЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА С ПОМОЩЬЮ ДУАЛЬНОЙ МРС Д.В. Киселева, К.С. Михневич, Ю.Н. Юрьев	125
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОТВЕРДОСТЬ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ 08X17H14M2 Т.А. Козлова, Е.В. Мельников, В.С. Кошовкина	128
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА А.А. Козулин, С.А. Кинеловский, С.С. Кульков	131
ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО	134

РАЗРЯДА С ПОМОЩЬЮ ЗОНДА ЛЕНГМЮРА С. Чжилай, М.Е. Конищев, К.Е. Евдокимов	
ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ В СТАЛИ 06МБФ	
МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В.С. Кошовкина, Е.В. Мельников, Т.А. Козлова	137
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЯДЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДРЕНАЖНОЙ СИСТЕМЫ В ЛЕЧЕНИИ ГЛАУКОМЫ М.Е. Кузнецова, В.В. Сохорева	140
ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ $\gamma'$ -ФАЗЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА CoNiGa ПРИ СЖАТИИ И.В. Куксгаузен	143
АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА НИЗКОИНДЕКСНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ $TiAl_3$ А.М. Латышев, А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова	146
ИЗГОТОВЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНИЗОВАННЫХ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ Ю.Д. Ленивцева, И.Н. Лапин, В.А. Светличный	149
СПЕКТРОМЕТР ДОПЛЕРОВСКОГО УШИРЕНИЯ АННИГИЯЦИОННОЙ ЛИНИИ К. Ли, Ю. С. Бордулев, Р. С. Лаптев	153
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЯ НЕРАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРИДА В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ1-0 Чэнь Ли	156
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА МЕТОДОМ ЦИФРОВЫХ СПЕКЛ-ИЗОБРАЖЕНИЙ Ю.В. Ли, А.В. Бочкарёва, А.Г. Лунёв	159
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СТАЛИ ГАДФИЛЬДА МЕТОДОМ СПЕКЛ-ФОТОГРАФИИ Ю.В. Ли, А.М. Жармухамбетова	162
NUMERICAL MODEL FOR INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS OF HIGH-INTENSITY LIGHT ENERGY REFLECTED FROM WAVY SURFACE V.V. Loskutov	166
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V Лю Цан	169
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Au В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Au-Ni А.О. Лязгин, А.Р. Шугуров	172
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСУБЛИМАЦИИ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА Р.В. Малюгин, А.Ф. Цимбалюк	175
ИЗМЕРЕНИЕ СИЛ РАЗРЫВА СВЯЗИ В ДВОЙНЫХ СПИРАЛЯХ ДНК НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОВЕСОВ ДЛЯ КОМПЛЕМЕНТАРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ Ф.Н. Дульцев, Е.А. Колосовский	178
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЫВЕДЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА МИКРОТРОНА ТПУ И.А. Милойчикова, С.Г. Стучебров, Г.К. Жаксыбаева	181
ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ X20AG20F2 В.А. Москвина, Е.Г. Астафурова, Н.К. Гальченко	184

EBSD-ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6 ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОГО РИФЛЕНИЯ ПРИ ПРЕССОВАНИИ Е.Н.Москвичев	187
ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА ТИТАНА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ, В «ПОЛИЗЕРЕННОМ» СОСТОЯНИИ А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко, М.П. Калашников	190
SETUP FOR CHARACTERIZATION OF INDIRECT CONVERTING X-RAY DETECTORS А.Н. Ozdiev, D.A. Karpov	193
ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ПОД СЖИМАЮЩЕЙ НАГРУЗКОЙ НА РАЗВИТИЕ ТЕРМОУПРУГИХ В2-R-B19' МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В <111>-МОНОКРИСТАЛЛАХ Ti <sub>49,2</sub> Ni <sub>50,8</sub> К.С. Осипович, Н.Г. Ветошкина	196
СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА В УСКОРИТЕЛЕ ТЕМП-4М В.Г. Пак, И.П. Хайлов	200
ТЕРМОУПРУГИЕ Г-А' МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ FeNiCoAlNb(V) М.Ю. Панченко, О.А. Куц	203
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ А.А. Перминов, А.В. Чернявский	206
ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ НА ДИНАМИКУ РАСШИРЕНИЯ ЗОНЫ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СДВИГА ПО ВИНТОВОЙ ОРИЕНТАЦИИ В АЛЮМИНИИ Ю.П. Петелина, К.А. Полосухин, А.Е. Петелин	209
ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА К.Г. Пиунова, А.Г. Каренгин	212
ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ТЕМПЕРАТУРЫ МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА TiNiFe Ю.Н. Платонова	215
ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА FeNiCoAlTi В.В. Поклонов	218
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ А.И. Попеляев, Л.В. Яворович, П.И. Федотов	221
ЭВОЛЮЦИЯ ЭНТРОПИИ ДИСЛОКАЦИОННЫХ СТРУКТУР С ДЕФОРМАЦИЕЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ Cu-Al С.А. Поробова, Л.И. Тришкина, Ю.А. Абзаев	224
ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА FeNiCoAlTa К.А. Реунова, З.В. Победенная	227
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ ТИТАН-ВОДОРОД С ВАКАНСИЕЙ Син Синхао, Л.А. Святкин	230
ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ ТИТАН-ВОДОРОД	233

С ВАКАНСИЕЙ Син Синхао, Л.А. Святкин	
ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ СПЛАВА СИСТЕМЫ V–Cr–Zr–W В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТЯЖЕНИЯ И.В. Смирнов, К.В. Гриняев	236
ИЗУЧЕНИЕ ДИФфуЗИИ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ МЕТОДАМИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ Т.И. Спиридонова, А.В. Бакулин <sup>2,3</sup> , С.Е. Кулькова	239
ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ МЕТАЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ О.С. Стаскевич, Д.В. Орлова, В.И. Данилов	242
ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНТЕРВАЛ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В [236]-МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОПРОЧНОГО СПЛАВА Ni <sub>51</sub> Ti <sub>36.5</sub> Hf <sub>12.5</sub> Н.Ю.Суриков, А.С. Ефтифеева	245
ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННАЯ ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ТИТАН ВТ1-0 А.Н. Сутыгина, И.А. Шулепов	248
ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТИТАНА СюйШупэн, Ши Кунь, В.В. Ларионов	251
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОУПРУГИХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕРВАЩЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ TiNiHfPd ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СЖАТИЕМ А.И. Тагильцев, Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков	254
АДГЕЗИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА TiNi С Та, Мо, Si К.Ю. Тарасов, А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова	257
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПУЧКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ: ФАКТОР ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ Р.П. Трунцева	260
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА КОРРЕЛЯЦИИ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ А.М. Устинов, А.А. Клопотов, А.И. Потекаев	263
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ В АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТАХ Г.Е. Уцын, Т.В. Фурса	266
ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПО СХЕМЕ ШАР-ПАЛЕЦ Е.О. Филиппова	269
ÄNDERUNG DER KONTAKTWINKEL SPUR MEMBRANEN NACH DER BEHANDLUNG MIT NIEDRIGER TEMPERATUR ATMOSPHERISCHEN PLASMA Е.О. Filippova	272
ИЗМЕНЕНИЯ КОНТАКТНОГО УГЛА СМАЧИВАЕМОСТИ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ АВТОКЛАВИРОВАНИЯ Е.О. Филиппова	275
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА С ДОБАВЛЕНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В НИЗКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ К.О. Фролов	278
СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СУПЕРСПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni–Al–Cr, ЛЕГИРОВАННОГО Re и La Е.Л. Никоненко, Е.Е. Цедрик, Н.А. Попова	281
ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ ЦИРКОНИЙ–ВОДОРОД	284

С ВАКАНСИЕЙ Цзя Ци, Л.А. Святкин

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ  
ЦИРКОНИЙ–ВОДОРОД С ВАКАНСИЕЙ Цзя Ци, Л.А. Святкин 287

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕСТРУКЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ИОННО-  
КОВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  $Me_xC_y$ ,  $Me_xO_y$  ПРИ РАЗНЫХ ВИДАХ МЕХАНИЧЕСКОЙ  
ОБРАБОТКИ В.О. Чашин, В.В. Фадеев, Е.С. Калатур 290

САМОПОДОБИЕ КАРТИНЫ СЛЕДОВ ПЕРВИЧНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА  $Ni_3Fe$  Н.А. Чернышева, Т.С. Куницына, Л.А. Теплякова 293

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ  
ПОЛОСЫ  $V_4+V_7$  МОЛЕКУЛЫ  $CIS-C_2H_2D_2$  Ю.В. Чертавских 296

МЕТОДЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ЧжанХунжу 299

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОКРЫТИЯХ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ  
ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ С РАЗЛИЧНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ СМЕЩЕНИЯ  
Чжан Ле, Е.Б. Кашкаров 302

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА  
ПОЛОСЫ  $\nu_7$  МОЛЕКУЛЫ  $C_2D_4$  Фанцэ Чжан 305

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ PD И PD-H МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ  
Н.В. Чистякова 308

ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПРИ ТРЕНИИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГЦК-МЕТАЛЛОВ  
И СПЛАВОВ А.В. Чумаевский, С.Ю. Тарасов, Е.А. Колубаев 311

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕДИ Ши Кунь,  
СюйШупэн, Ларионов В.В. 314

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПОСЛЕ ИМПЛАНТАЦИИ  
ИОНАМИ ТАНТАЛА Е.Ю. Шмидт, С.Л. Гирсова 317

ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ДВИЖЕНИИ КАПЛИ ВОДЫ  
С ТВЕРДЫМ ВКЛЮЧЕНИЕМ В СРЕДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВ  
О.В. Высокоморная, П.А. Стрижак, А.А. Щербинина 320

EFFECT OF UNIAXIAL STRESS ON CREEP BEHAVIOR OF AL-MG-SI ALLOY S. Betayyeb, A.  
Diha, A. Beribeche, B. Hebal 323

**СЕКЦИЯ ХИМИЯ** 325

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОНИКИ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНОВ ЦИНКА(II) И БОРА(III)  
Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев 326

ГИДРОГЕЛИ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ  
РАСТВОРОВ СУКЦИНАТА ХИТОЗАНА И.Р. Аллаяров, Д.Р. Валиев, М.В. Базунова 329

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ РЗЭ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОР-  
СОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ А.В. Ануфриева, П.Б. Молоков 332

АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ И АСФАЛЬТО-СМОЛО-  
ПАРАФИНОВОГО ОТЛОЖЕНИЯ А.М. Аюрова, Н.Н. Герасимова 335

СОСТАВ «СВЯЗАННЫХ» СОЕДИНЕНИЙ В МАСЛАХ БИОДЕГРАДИРОВАННЫХ  
НЕФТЕЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИХ «ON-LINE» ФЛЭШ-ПИРОЛИЗА О.С. Баканова, 338



В.Р. Антипенко

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНАХ SYRIAN GOLDEN HAMSTER МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ Е.Н. Блохина, Д.А. Кокова	341
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НАНЕСЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ Pd-Ag НАНОЧАСТИЦ – КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И.С. Бондарчук, Г.В. Мамонтов	344
ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА ВЫХОД ЛАКТИДА И ЕГО ЧИСТОТУ В.В. Ботвин, О.С. Гордеева	347
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ФОРМОРАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА А.А. Владимиров, П.В. Лапсина, Е.И. Кагакин, Д.В. Дягилев	350
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ ГАЗА О. Ю. Водорезова	353
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ НАТРИЯ И РУБИДИЯ А.А. Воробьева	356
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА 4-ДИМЕТИЛАМИНОХАЛКОНА М.В. Гатина, О.М. Жаркова	359
ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ N-ПАРАФИНОВ ПРИ ПОНИЖЕННОМ МОЛЬНОМ СООТНОШЕНИИ ВОДОРОД/СЫРЬЕ П.А. Глик, В.В. Платонов, К.О. Фефелова	362
ЗАЖИГАНИЕ ДИСПЕРГИРОВАННОГО УГЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ГАЗОВЫМ ПОТОКОМ К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков, П.А. Стрижак	365
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ SiO <sub>2</sub> @CdS Е.Ю. Готовцева, А.А. Бирюков	368
ВЫБОР КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ АППАРАТА РАСТВОРИТЕЛЯ ДИОКСИДА ПОЛУТОНИЯ Е.О. Григорьева	371
ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ СИШТОФА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ М.А. Душкина	374
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЕГИРОВАНИЯ ОЛОВОМ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ИНДИЯ В.В. Жек, Р.А. Нефедов, В.И. Сачков	377
ИДЕНТИФИКАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ И.С. Бондарчук, И.А. Жуков, В.В. Промахов	380
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ Ф.Т. Зайнуллина, Г.А. Салихова	383
МЕЖФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТЕЛЛУРИД МАРГАНЦА-ВОДА О.Н. Зарубина, Г.М. Мокроусов	386
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТОВ К.Н. Зверева, О.П. Таран, Т.И. Мищенко	389

ГИДРИРОВАНИЕ ЛИГАТУР Nd-Fe ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА М.Е. Калаев, Е.Ю. Карташов	392
АЗОТОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТИПА А.С. Классен <sup>1</sup> , Н.Н. Герасимова	395
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ АЗОТ-, СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ Д.И. Клецкова	398
ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И.С. Кожевников	401
ВЛАГОПОГЛОЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Е.А. Колтунова, К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова	404
РОЛЬ ПРИМЕСНЫХ И СОБССТВЕННЫХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ ВЫЯВЛЕНИИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ ПОСРЕДСТВОМ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА А. П. Корнева	407
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ РЗЭ И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ФТОРИДОВ Т.В. Костарева	410
СИНТЕЗ И РАСПЛАВНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА К.А. Кох, И.Н. Лапин, В.А. Светличный	413
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНВЕРСИИ ОТ ВРЕМЕНИ ОБЛУЧЕНИЯ В.С. Краюхина, Н.Г. Брянцева, О.Н. Чайковская	416
ОПТИМИЗАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРХЛОРАТНЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В.В. Кузнецова, Л.А. Савельева	419
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА М.Б. Лабыкин, Е.В. Шкляренко	422
СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА ПОСЛЕ АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ О.С. Лазоренко, Р.В. Ануфриев, Г.И. Волкова	425
ОПТИЧЕСКОЕ ВЫПРЯМЛЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ GaSe Г.В. Ланский, К.А. Кох, В.А. Светличный	428
СОСТАВ ПРЕПАРАТОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА АЛТАЙСКОЙ ГОРНОЙ ОБЛАСТИ Г.В. Ларина, Е.Б. Дайбова	431
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПТИМИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССА ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ПЕРХЛОРЭТИЛЕНА: КИНЕТИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ С.И.Решетников	434
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ОКСИДОВ-ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ А.В. Ливанова, А.П. Зыкова	435
ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ ПРИСАДОК НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ И.В. Литвинец, И.В. Прозорова	438
ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> МЕЗОПОРИСТЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ОКСИДНО-ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ Н.Н. Литвякова, Т.А. Бугрова	441
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ	444

РЕКОНСТРУКЦИИ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ Д.Н. Лыткина, Л.А. Рассказова, Е.Г. Шаповалова	
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ	
ШПИНЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СВС-ПИГМЕНТОВ О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская	447
СВОЙСВА БИОАКТИВНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ ,	
ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ Е.С.Лютова, Л.Н.Спивакова	450
ВЛИЯНИЕ СПУТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ АЗОТА НА ПРОЦЕСС	
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ПОРИСТОЙ	
ОКСИНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, Р.М. Габбасов	453
ОСАДИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ПРИ	
ФТОРОАММОНИЙНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ Л.Н. Малютин	456
ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОНОЛИТОВ ДИОКСИДА	
КРЕМНИЯ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОСТЬЮ Д.О. Мартынова, Y.W. Chen, B.B. Macc	459
THE INFLUENCE OF MECHANOCHEMICAL MODIFICATION ON PREVENTION OF TOXIC	
ABILITY OF HUMIC ACIDS TOWARDS PHENANTHRENE IN AQUATIC ENVIRONMENT	
M.P. Mirzobekzoda, E.V. Maltseva, N.S. Shekhovtsova	462
КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	
С ТРИФТОРИДОМ БРОМА Н.А. Михайлова	466
ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ, ПЛАТИНЫ И ЦИРКОНИЯ НА АКТИВНОСТЬ	
ЦЕОЛИТА ТИПА ПЕНТАСИЛ В КОНВЕРСИИ Н-ОКТАНА Н.В. Молокова, Д.А. Канашевич,	
Л.М. Величина	469
ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА И ЕГО	
ПРОИЗВОДНЫХ С ЧАСТИЦАМИ ЗОЛЕЙ ЙОДИДА СЕРЕБРА И ИХ	
ГЕМОСОВМЕСТИМОСТЬ Р.А. Мустакимов, Ф.Р. Гимаева, Д.Р. Валиев	472
ПРЕВРАЩЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЛКАНОВ $\text{C}_5\text{-C}_8$ НА NI-ZSM-5 Т.А. Никитина,	
Д.А. Канашевич, Л.М. Величина	475
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	
КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО А.А. Олейник, Г.А. Зенковец,	
А.А. Шутилов	478
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ	
ПОРОШКОВ ГЕКСАФЕРРИТОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ГИГАГЕРЦОВОМ	
ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН Е.Ю. Коровин, А.А. Павлова, Е.С. Пучков	481
ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННЫХ LTCC МАТЕРИАЛОВ	
Д.А. Пашков, Д.О. Тютюнькова	484
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОГО	
СИНТЕЗА ОЗОНОБЕЗОПАСНОГО ХЛАДОНА R-125 Р.В. Петров, А.А. Зирка	487
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) ДЛЯ	
СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ	
КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ М.Ю. Петрушина	490
ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИОКСИЛАТА НАТРИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ	
М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, А.А. Сорванов	493

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА АММОНИЯ Е.Д. Попова, Е.С. Журавкова, О.А. Немцова	496
HIGH TEMPERATURE AND HEAT INSULATED CALCIUM SILICATE MATERIALS Yu.S. Pugovkina, A.Yu. Ostroumova, I.E. Rymanova	499
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАХ - ФАЗ $Ti_3SiC_2$ и $Nb_2AlC$ В.Л. Радишевский, О.К. Лепаков., Афанасьев Н.И.	502
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ОКСИГИДРООКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД В.А. Романенко, К.И. Мачехина, Е.Н. Грязнова	505
СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СОПОЛИМЕРА ПОЛИГЛИКОЛИДЛАКТИДА У Рустамбек, М.Ю. Михайленко	508
СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОКОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ А.С. Рухов, С.В. Мелентьев	511
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ФТОРИДОВ Л.Р. Сазонова, В.А. Андреев	514
АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ $Li_2CrO_4$ - $M_2CrO_4$ (М - Na, K, Rb, Cs) Е.С. Сафронов, Н.Н. Закиров	517
ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА НА МЕДЬ-СЕРЕБРЯНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Д.А. Свиницкий, Е.М. Славинская, Т.Ю. Кардаш	520
КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 3,3',5,5'-ТЕТРАФЕНИЛ-4,4'-ДИБРОМ-MS-АЗА-2,2'-ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА А.Н. Синельников, Ю.В. Аксенова	523
БРОМИРОВАНИЕ ВЫСОКО-ДЕАКТИВИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА БАРИЯ В.И. Соболев	526
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА А.Ю. Степанов, А.А. Владимиров, А.Н. Попова	529
ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ НА КООРДИНАЦИОННОМ ПОЛИМЕРЕ Cr-MIL-101 В.В. Торбина, И.Д. Иванчикова	532
INFLUENCE OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS AND FORMING CONDITIONS OF CLAY RAW MATERIALS IN TECHNOLOGY OF CLAYDITE N.E. Toropkov	535
ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЕ ПИГМЕНТЫ ИЗ ШЛАМОВ ВОДОПОДГОТОВКИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н.Т. Усова, С.А. Филичев	538
БИОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ Д.А. Филатов, В.С. Овсянникова	541
КИСЛОТНОСТЬ СРЕДЫ В КАНАЛАХ ААО МЕМБРАН ПО ДАННЫМ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ И МЕТОК Л.Ф. Хатмулина, Д.П.Степанова	544

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ НАНОАГРЕГАТОВ АСФАЛЬТЕНОВ М.А. Хохлова, Е.Ю. Коваленко	547
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ С ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Р.Р. Цивка	550
WETTABILITY TEST OF CALCIUM PHOSPHATE-BASED COATINGS DEPOSITED ON Ti-40MAS.%NB ALLOY V.V. Chebodaeva, E.G. Komarova	553
ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ МЕТАНОВОГО ТИПА В.С. Шаманаева, М.В. Можайская, Е.В. Бешагина	556
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ О.В. Шаравина, Н.Н. Герасимова	559
СИНТЕЗ ЛАКТИДА В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ А.А. Шкарин, А.Л. Зиновьев, А.В. Яркова	562
INFLUENCE OF DISPERSION OF THE BASE MIXTURE ON THE YIELD OF ALUMINUM OXYNITRIDE A.S. Shulzhenko	565
SYNTHESIS AND THE CATALYTIC PROPERTIES NEW Cu/ZSM-5 FOR SELECTIVE NO REDUCTION WITH PROPANE R.A. Shutilov, G.A. Zenkovets, V.Yu. Gavrilov	568
ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ НА ПЛАСТОВУЮ МИКРОФЛОРУ И СВОЙСТВО ДОБЫВАЙМОЙ НЕФТИ А.Г.Щербакова, Л.И. Сваровская, Л.К. Алтунина, В.С. Овсянникова	571
ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ В МЕТИЛГЛИОКСАЛЬ НА $FeO_4/SiO_2$ КАТАЛИЗАТОРАХ Д.Ю. Эберт, А.С. Савельева	574
ВЛИЯНИЕ ПРИСАДКИ И НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА НЕФТИ Н.Н. Ядревская, Ю.В. Лоскутова	577
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ Н.С. Дулякова, Е.М. Свиридова, Т.А. Максименко, А.А. Карташова	580
<b>СЕКЦИЯ МАТЕМАТИКА</b>	583
СВЯЗЬ МЕЖДУ ПРОИЗВОДЯЩЕЙ ФУНКЦИЕЙ И ГЕНЕРАТОРОМ КАНОНИЧЕСКИХ (АНТИКАНОНИЧЕСКИХ) ПРЕОБРАЗОВАНИЙ О.В. Колесников	584
МЕТОД РАСЧЕТА ПАРАМЕТРА ЦИФРОВОГО ФИЛЬТРА С ФУНКЦИЕЙ УСРЕДНЕНИЯ А.П. Маркелова	588
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ТЕПЛОМАССООБМЕН ТЕЛА ПРИ СВЕРХЗВУКОВОМ ПРОСТРАНСТВЕННОМ ОБТЕКАНИИ И.А. Котов, В.А. Овчинников	591
СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ А.Е. Марфин	594
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИНИИ ЭЛЕКТРОПЕРЕДАЧ Р.Е.Нестеров, Ф.Ю.Канев	597
КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК	600

И.А. Яковлев

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕНА В АКТИВНОЙ  
ЗОНЕ РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ Д. Е. Золотых, М. Н. Аникин, И. И. Лебедев 604

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА PLS-ДИСКРИМИНАЦИЙ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ  
ИСХОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ТОРФА А.Г. Зарубин 608

РЕШЕНИЕ НЕКОРРЕКТНОЙ ЗАДАЧИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КООРДИНАТ ПОДВИЖНЫХ  
ОБЪЕКТОВ ПО ИХ ПЛОСКОМУ ИЗОБРАЖЕНИЮ Д.В. Нестеров 611

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ НУКЛИДНОГО СОСТАВА ТОПЛИВА  
В ТЕПЛО ВЫДЕЛЯЮЩИХ СБОРКАХ РЕАКТОРА ИРТ-Т С.К. Дмитриев, А.С. Бусыгин,  
И.И. Лебедев, М.Н. Аникин 615

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛЁГКИХ ПРИМЕСЕЙ  
В ЗАКРЫТОМ ВОДОЁМЕ М.А.Гурских 618

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛА ТВЕРДЫХ СТЕНОК  
НА ТУРБУЛЕНТНЫЕ РЕЖИМЫ СЛОЖНОГО ТЕПЛООБМЕНА В ЗАМКНУТОЙ ПОЛОСТИ  
И. В. Мирошниченко 621

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СИЛЫ ПЛАВУЧЕСТИ НА ЛАМИНАРНЫЕ РЕЖИМЫ  
ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ В ЗАМКНУТОЙ КУБИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ  
С ЛОКАЛЬНЫМ ИСТОЧНИКОМ ЭНЕРГИИ ПРЯМОУГОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ Н.С. Гибанов 624

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ В ЗАМКНУТОЙ  
ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПОЛОСТИ Н.С. Бондарева 627

СОПРЯЖЕННЫЙ АНАЛИЗ ГИДРОУПРУГОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ  
КОНСТРУКЦИИ С ТОПЛИВНОЙ ФОРСУНКИ Д. Замбалов 630

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ОЦЕНИВАНИЕ МОМЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРАЩЕНИЙ  
ЦЕН ПАРЫ USD/RUB М.О. Кинева 633

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ГРАФОВ И КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА  
К ПОРТФЕЛЬНОМУ ИНВЕСТИРОВАНИЮ П.В. Борцова 636

ОБНАРУЖЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СКАЧКОВ ЦЕН ВАЛЮТНЫХ ПАР  
И КОТИРОВОК НЕФТИ МАРКИ BRENT ПРИ ВНУТРИДНЕВНОЙ В.Р. Даутбаева 639

МНОГОМЕРНЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАЧЕСТВА УСПЕВАЕМОСТИ  
СТУДЕНТОВ ПО ВЫСШЕЙ МАТЕМАТИКЕ Д.А. Новосельцева 642

УПРАВЛЕНИЕ РИСКОМ ВЕРОЯТНОСТИ ДЕФОЛТА СУБЪЕКТОВ РФ А.В. Герман 645

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ОПЦИОННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СТРУКТУРИРОВАННОГО  
ФИНАНСОВОГО ПРОДУКТА. ОБЗОР М.Э. Фатьянова 648

МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ОПЦИОННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СТРУКТУРИРОВАННОГО  
ФИНАНСОВОГО ПРОДУКТА. ПРИЛОЖЕНИЕ М.Э. Фатьянова 652

ЧАСТОТНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕКСТОВОЙ ИНФОРМАЦИИ Р.А. Толмач 656

АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕН  
НА ПРИМЕРЕ АКЦИЙ ОАО «ГАЗПРОМ» Р.В. Бозняков 660

FORMATION OF SECURITY PORTFOLIO TA THE LEVEL OF RISK AVERSION  
AND DEGREE OF TRUST TO MANAGEMENT COMPANY E.V. Masterova 663

РАВНОМЕРНЫЙ ЗАКОН БОЛЬШИХ ЧИСЕЛ ДЛЯ ИНДИКАТОРНОЙ СТАТИСТИКИ М.А. Сиренко	667
ФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ РЫНКА ЦЕННЫХ БУМАГ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОМПАНИЙ И.В. Загуменнова	670
УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЕДИНСТВЕННОГО СИЛЬНОГО РЕШЕНИЯ СТОХАСТИЧЕСКОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ С НЕДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ А.С. Лысикова	673
ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЖИГАНИЯ СМЕСЕВОГО ТОПЛИВА ГОРЯЧЕЙ ЧАСТИЦЕЙ ПРИ НЕИДЕАЛЬНОМ ТЕПЛОВОМ КОНТАКТЕ Д.О. Глушков, К.Ю. Вершинина	676
УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОЦЕССА ЗАЖИГАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ГОРЯЧЕЙ ЧАСТИЦЕЙ Д.О. Глушков, К.Ю. Вершинина	679
ШУМОПОДАВЛЕНИЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ СЕЙСМОАКУСТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ В ЗАДАЧЕ СЕЙСМИЧЕСКОГО РАЙОНИРОВАНИЯ В.Н. Зайцев	683
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДАПТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ГУБЧАТОЙ КОСТНОЙ ТКАНИ А.А. Киченко	686
БИОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ КОРРЕКЦИИ ПРИКУСА ЗУБОЧЕЛЮСТНОЙ СИСТЕМЫ ЧЕЛОВЕКА В.Н. Никитин	689
ПОДДЕРЖКА ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ ДЛЯ СЕМЕЙСТВА ПРОГРАММ «ЭВОЛЮЦИОННЫЙ КОНСТРУКТОР» Р.К. Зудин	692
ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ГЕНЕРАЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА «ГАПЛОИДНЫЙ ЭВОЛЮЦИОННЫЙ КОНСТРУКТОР» А.Д. Чеканцев	695
СУПЕРПОЗИЦИЯ СЕТ-РЕГРЕССИЙ А.И. Иванова	698
СИСТЕМА ЭЙНШТЕЙНА-ЭРЕНФЕСТА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ФОККЕРА-ПЛАНКА Д.А. Иванов	701
АСИМПТОТИКИ И НЕВЯЗКА УРАВНЕНИЯ ФИШЕРА-КОЛМОГорова-ПЕТРОВСКОГО- ПISKУНОВА С АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИЕЙ А.А. Прозоров	704
АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РЕШЕНИЯ БИСИНГУЛЯРНО ВОЗМУЩЕННОГО ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ В КОЛЬЦЕ С ОСОБЫМИ ГРАНИЦАМИ У.З. Эркебаев	707
АСИМПТОТИКА РЕШЕНИЯ ОДНОЙ БИСИНГУЛЯРНО ВОЗМУЩЕННОЙ ЗАДАЧИ ДИРИХЛЕ У.З. Эркебаев	710
ДВУХШАГОВЫЙ ЧЕТЫРЕХТОЧЕЧНЫЙ БЛОЧНЫЙ МЕТОД ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЖЕСТКИХ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ Т.С. Бочарова, Т.А. Крутакова	713
О РАЗВИТИИ ИНВАРИАНТНЫХ К ПРОБЛЕМНЫМ ОБЛАСТЯМ СРЕДСТВ КОГНИТИВНОЙ ГРАФИКИ, ИХ КРОССПЛАТФОРМЕННОЙ ПРОГРАММНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ И ИХ ИНТЕГРАЦИИ В ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ (ЧАСТЬ 1) А.Е. Янковская, А.В. Ямшанов	717
О РАЗВИТИИ ИНВАРИАНТНЫХ К ПРОБЛЕМНЫМ ОБЛАСТЯМ СРЕДСТВ КОГНИТИВНОЙ ГРАФИКИ, ИХ КРОССПЛАТФОРМЕННОЙ ПРОГРАММНОЙ	720

РЕАЛИЗАЦИИ И ИХ ИНТЕГРАЦИИ В ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ (ЧАСТЬ 2)

А.В. Ямшанов, А.Е. Янковская

КВАЗИЧАСТИЦЫ В КВАЗИКЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ДВУМЕРНОГО  
УРАВНЕНИЯ ТИПА ХАРТРИ А.Е. Кулагин

723

### **СЕКЦИЯ БИОЛОГИЯ И МЕДИЦИНА**

726

ЯЗЫК СПЕЦИФИКАЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ГЕННЫХ СЕТЕЙ Ф.В. Казанцев

727

PROPERTIES OF RF-MAGNETRON SPUTTER DEPOSITED SILVER-DOPED  
HYDROXYAPATITE-BASED COATINGS E.S. Melnikov, A.A. Ivanova, M.A. Surmeneva

730

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ПОПУЛЯЦИЙ SAUSSUREA  
SALICIFOLIA М.Н. Шурупова, А.С. Прокопьев

733

РАДИОУГЛЕРОДНОЕ ДАТИРОВАНИЕ КОСТЕЙ ЛОШАДЕЙ ИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ  
ПАМЯТНИКОВ АЛТАЯ (II в. до н.э. – V в. н.э.) А.А. Тишкин, Н.Н. Серегин, С.С. Матренин,  
А.А. Кузнецов

736

УРОВЕНЬ ТРЕВОЖНОСТИ КРЫС ПОСЛЕ ВНУТРИЖЕЛУДОЧНОГО ВВЕДЕНИЯ ЧАСТИЦ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ОСТРОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ  
Я.А. Акберова, Л.З. Ахматгараева, А.У. Багаутдинова

739

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ  
СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОВОЩНЫХ РАСТЕНИЙ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ  
ВЛАГОСОРБЕНТОВ Т.О. Хамитова, А.Е. Алимбаева

742

БИОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КРОВИ КРЫС ПОСЛЕ ВНУТРИЖЕЛУДОЧНОГО  
ВВЕДЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ОСТРОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ  
Л.З. Ахматгараева, А.У. Багаутдинова, Я.А. Акберова, А.Р. Юсупов

745

МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЕЧЕНИ КРЫС ПОСЛЕ  
ВНУТРИЖЕЛУДОЧНОГО ВВЕДЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА  
В ОСТРОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ Л.З. Ахматгараева, Я.А. Акберова, А.У. Багаутдинова,  
А.Р. Юсупов

748

ПОЛУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНОГО ПЕПТИДА UBI<sub>18-35</sub> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
РЕКОМБИНАНТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Д.О. Ашеулова (Бурлакова)

751

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА  
НА ОРИЕНТИРОВОЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКУЮ АКТИВНОСТЬ И

ЭМОЦИОНАЛЬНЫЙ СТАТУС КРЫС А.У. Багаутдинова, Я.А. Акберова, Л.З. Ахматгараева

754

SILENE COLPORHYLLA WRIGLEY– ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ  
АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ А.А. Бадулина, Л.Н. Зибарева

757

ОПТИМИЗАЦИЯ ПЦР ДЛЯ МЕТОДА INTER SIMPLE SEQUENCE REPEAT (ISSR)  
Е.Ж. Баяхметов, П.Д. Гудкова

760

ВЛИЯНИЕ ВЧМР ПЛАЗМЫ НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ  
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК Н.Н. Богомолова

763

МЕЛАТОНИН - РЕГУЛЯТОР РОСТОВЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТЕНИЯХ Е.В. Бойко,  
И.Ф. Головацкая

766

РЕПАРАЦИЯ СЕМЕННИКОВ И СОСТОЯНИЕ ИХ ТУЧНОКЛЕТОЧНОЙ ПОПУЛЯЦИИ ПОД

769



ВЛИЯНИЕМ ПРЕДНИЗОЛОНА А.Ю. Бухарина, И.Г. Иванова, Ю.С. Храмцова	
ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТА ПОЛИ(АДФ-РИБОЗА)- ПОЛИМЕРАЗЫ 1 НА АКТИВНОСТЬ ТИРОЗИЛ-ДНК-ФОСФОДИЭСТЕРАЗЫ 1 Т.А. Варенникова, Р.О. Анарбаев, О.И. Лаврик	772
ЗНАЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФОСФОРНО- КАЛЬЦИЕВОГО ОБМЕНА В СЫВОРОТКЕ КРОВИ БОЛЬНЫХ С ОРФАННЫМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ СКЕЛЕТА Е.П. Выхованец, А.И. Митрофанов, Н.В. Сакулин	775
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСТРАКТОВ <i>SILENE COLPORHYLLA WRIGLEY</i> И <i>SILENE VIRIDIFLORA L. SP. PL.</i> НА РАЗВИТИЕ КАРЦИНОМЫ ЛЕГКИХ ЛЬЮИС И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЕЧЕНИЯ ЦИКЛОФОСФАНОМ А.В. Галиулина, О.Ю. Рыбалкина, К.А. Лопатина	778
ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ БОЛОТНОМУ СООБЩЕСТВУ А.Р. Гатауллина, Л.Г. Бабешина, Н.К. Рыжакова	781
РАЗЛИЧНЫЕ КЛЕТОЧНЫЕ ПОПУЛЯЦИИ РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ: МОЛЕКУЛЯРНО- ГЕНЕТИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ВКЛАДА В ОПУХОЛЕВУЮ ПРОГРЕССИЮ И УСТОЙЧИВОСТЬ К ХИМИОТЕРАПИИ Т.С. Геращенко, Д.Н. Паутова	784
РАЗРАБОТКА АППАРАТНО – ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ РАННЕЙ ДИАГНОСТИКИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ М.Г. Григорьев, Л.Н. Бабич	787
КЛОНАЛЬНО-ИНВАЗИВНЫЕ И ОПУХОЛЕ-СТВОЛОВЫЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВНУТРИОПУХОЛЕВОЙ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ Е.В. Денисов, Т.С. Геращенко, Д.Н. Паутова	790
МИГРАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ И БОРДЮРНЫХ КЛЕТОК В ООГЕНЕЗЕ <i>PROTOFORMIA TERRANOVAE R-D. (DIPTERA: CALLIPHORIDAE)</i> К.М. Климова, Т.В. Ананьина	793
ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3- ТРИАЗОЛОВ В КУЛЬТУРЕ КЛЕТОК В.А. Поздина, Т.А. Калинина, Т.В. Глухарева, Ю.Ю. Можерин	796
АНАЛИЗ ЭКСПРЕССИИ ГЕНОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В РЕГУЛЯЦИИ ГЛИКИРОВАНИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПИСТОРХОЗЕ И.В. Салтыкова, О.А. Богданов, Е.А. Перина	799
ТРЕХМЕРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПРИЦЕНТРОМЕРНОГО ГЕТЕРОХРОМАТИНА ПОЛИТЕННЫХ ХРОМОСОМ ТРОФОЦИТОВ У АНЦЕСТРАЛЬНЫХ ВИДОВ <i>DROSOPHILA GRUPPI VIRILIS (DIPTERA: DROSOPHILIDAE)</i> К.Е. Усов, И.Э. Вассерлауф, В.Н. Стегний	802
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЧИВОСТИ <i>P.INTRICATA</i> НА ТЕРРИТОРИИ СИБИРИ Н.С. Мезина, М.В. Олонова, Д.С.Феоктистов	805
КЛОНАЛЬНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ОПУХОЛИ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ В ПРОЦЕССЕ НЕОАДЬЮВАНТНОЙ ХИМИОТЕРАПИИ И ГЕМАТОГЕННОЕ МЕТАСТАЗИРОВАНИЕ М.К. Ибрагимова, М.М. Цыганов	808
ПРИМЕНЕНИЕ БИОИМЕНДАНСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ К.Н. Сактаганова, Н.Д. Тургунова	811
СОЗДАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАТФОРМЫ «МЕДИЦИНА БУДУЩЕГО» И.П. Каминский	814

ПОИСК АССОЦИАЦИЙ ИНСЕРЦИЙ ALU-ЭЛЕМЕНТОВ С ДОЛГОЛЕТИЕМ В РЕСПУБЛИКЕ БАШКОРТОСТАН Д.Д. Каримов, А.К. Мазай, В.В. Эрдман	817
РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ ИЗОЛИРОВАННЫХ ГЛАДКОМЫШЕЧНЫХ СЕГМЕНТОВ СОСУДОВ И ВОЗДУХОНОСНЫХ ПУТЕЙ ЖИВОТНЫХ А.А. Оспан, Н.И. Карпович, А.А. Кулумаев, А.В. Носарев	820
ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННОГО УРОВНЯ ЛЕПТИНА У МЫШЕЙ В ПЕРИОД БЕРЕМЕННОСТИ НА РОСТ В ПРЕ- И ПОСТНАТАЛЬНЫЙ ПЕРИОДЫ РАЗВИТИЯ И СКЛОННОСТЬ К ОЖИРЕНИЮ У ПОТОМСТВА РАЗНОГО ПОЛА В.В. Кожевникова, В.О. Парфенов	823
РАЗМЕР ГЕНОМА И ПЛОИДНЫЕ УРОВНИ ВЕРОНИК ПОДРОДА PSEUDOLYSIMACHIUM (VERONICA, PLANTAGINACEAE) НА АЛТАЕ П.А. Косачев, Д. Альбах, А.В. Ваганов	826
СКРИНИНГ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ФЛОРЫ АЛТАЯ МЕТОДОМ СКФ-ЭКСТРАКЦИИ М.А. Краснобородкина, М.С. Иванова, М.Г. Куцев	829
ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОЗДУХА В КНИЖНЫХ ФОНДАХ НАУЧНОЙ БИБЛИОТЕКИ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА А.Н. Крестьянникова, А.Л. Немойкина	832
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ МАТРИКСОВ ИЗ ПОЛИ-L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В.Л. Кудрявцева, Д. В. Пономарев	835
ПОПУЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ TANACETUM VULGARE L. НА ОСНОВЕ RAF (RANDOMLY AMPLIFIED DNA FINGERPRINTS) М.Г. Куцев, Т.А. Синицына, С.В. Смирнов, О.В. Уварова	838
МИТОЗ-ПОДОБНОЕ ДЕЛЕНИЕ И МЕЙОТИЧЕСКАЯ РЕСТИТУЦИЯ У ПШЕНИЧНО- РЖАНЫХ АМФИГАПЛОИДОВ Д.Б. Логинова, О.Г. Силкова	841
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГИДРОЛИЗАТОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ ОТ ИНГИБИТОРОВ АЦЕТОНОБУТИЛОВОГО БРОЖЕНИЯ Т.С. Морозова, С.Ю. Семёнов	844
CALCIUM-PHOSPHATE COATING ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY PREPARED VIA RF MAGNETRON SPUTTERING Т.М. Mukhametkaliyev, М.А. Surmeneva	847
ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БАЗАЛЬНОГО ВОЛОКНА В ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ СТОМАТОЛОГИИ Е.М. Караваева, В.Н. Никитин, Ю.М. Черепенников	850
АНАЛИЗ МЕТОДОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ П.В. Никитюк	853
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АУКСИНА В КЛЕТКАХ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО СЛОЯ КОРНЯ Е.С. Новоселова, В.В. Миронова	856
ДОКИНГ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИБОРНОЛА И ФОСФОДИЭСТЕРАЗЫ 4 О.И. Острикова	859
ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ БЕЛКОВ KLP67A И MAST/ORBIT В ПРОЦЕССЕ КИНЕТОХОР- ЗАВИСИМОГО РОСТА МИКРОТРУБОЧЕК У DROSOPHILA MELANOGASTER	862

А.В. Разуваева, А.Ф. Мунзарова, Г.А. Павлова, Ю.В. Попова

РОЛЬ ВОСПАЛЕНИЯ, ВИРУСНОВ И ТКАНЕВЫХ МАКРОФАГОВ В РАЗВИТИИ  
«ИДЕОПАТИЧЕСКИХ» АРИТМИЙ И СЕРДЕЧНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТИ М.С. Ребенкова,  
А.Э. Гомбожапова

865

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РЕМЕДИАЦИИ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАМОРА  
ИХТИОФАУНЫ В ВОДОЕМАХ СЕВЕРА РФ Ю.С. Семенова, С.Ю. Семенов

868

АРТЕРИАЛЬНАЯ ГИПЕРТОНИЯ И МОРФОЛОГИЯ МОЗГА У КРЫС ЛИНИИ НИСАГ:  
ИССЛЕДОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ  
ТОМОГРАФИИ. А.А. Серяпина, О.Б. Шевелев

871

ВЛИЯНИЕ 1,1,1,3,5,5,5-ГЕПТАМЕТИЛТРИСИЛОКСАНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
АГРОБАКТЕРИАЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ И ЭКСПРЕССИИ РЕКОМБИНАНТНЫХ  
КОНСТРУКЦИЙ В КУЛЬТУРЕ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ РАСТЕНИЙ IN VITRO М.В. Скапцов,  
М.Г. Куцев

874

ОЦЕНКА РИГИДНОСТИ МАГИСТРАЛЬНЫХ АРТЕРИЙ У БОЛЬНЫХ ХРОНИЧЕСКОЙ  
СЕРДЕЧНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТЬЮ С СОХРАНЕННОЙ ФРАКЦИЕЙ ВЫБРОСА ЛЕВОГО  
ЖЕЛУДОЧКА В ТЕЧЕНИЕ 12 МЕСЯЦЕВ Н.А. Табакаев

877

АНАЛИЗ ОНКОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕКОМБИНАНТНОГО ШТАММА MVA  
ВИРУСА ОСПОВАКЦИНЫ, ЭКСПРЕССИРУЮЩЕГО ГЕН БЕЛКА NS1 ПАРВОВИРУСА  
А.В. Ткачёва

880

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АДЕНОЗИНОМ МОНОЦИТОВ  
В КОМБУСТИОЛОГИИ К.В. Невская, В.С. Раздельщикова, В.В. Иванов

883

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ЯДЕР ЦИСТОЦИТОВ CALLIPHORA  
ERYTHROSERIALA MG. (DIPTERA: CALLIPHORIDAE) Д.А. Федоришин, Т.В. Ананьина

886

ВЫЯВЛЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ (ISSR) ПОМОГАЮЩИХ В ОПРЕДЕЛЕНИИ  
ВИДОВОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ РАСТЕНИЙ ИЗ РОДА EQUISETUM L Д.С. Феоктистов,  
И.И. Гуреева

889

ШИРОКОГЕНОМНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЛЕЛЬНОГО ИМБАЛАНСА В ОПУХОЛИ  
МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ НЕОАДЬЮВАНТНОЙ ХИМИТЕРАПИИ  
М.М. Цыганов, М.К. Ибрагимова, И.В. Дерюшева

892

ОСОБЕННОСТИ РЫНКА МЕДИЦИНСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
В РОССИИ И В МИРЕ М.А. Чиков, Н.А. Редчикова, П.П. Щетинин

895

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА / ГИДРОКСИАПАТИТА  
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ Е.Г. Шаповалова,  
Л.А. Рассказова, Д.Н. Лыткина

898

НАЗВАНИЕ СТАТЬИ: УРОВЕНЬ NT-PRO ANP, BNP, NT-PRO BNP И ФУНКЦИЯ ЛЕВОГО  
ПРЕДСЕРДИЯ У ПАЦИЕНТОВ С ХРОНИЧЕСКОЙ СЕРДЕЧНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТЬЮ  
ПРИ СОХРАННОЙ ФРАКЦИИ ВЫБРОСА ЛЕВОГО ЖЕЛУДОЧКА ЧЕРЕЗ 12 МЕСЯЦЕВ  
ПОСЛЕ ИНФАРКТА МИОКАРДА В.С. Шурупов, Е.Н. Кравченко

901

АНТИАРИТМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДИБОРНОЛА ПРИ ИШЕМИИ/РЕПЕРФУЗИИ  
МИОКАРДА П.П. Щетинин

904

<b>ХII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»</b>	22
<b>СЕКЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ</b>	907
PHASE TRANSFORMATIONS OF THE Ti-40% Nb ALLOY UNDER EXTERNAL INFLUENCE M.A. Khimich, I. A. Gluhov, A.V. Belyakov	908
INVESTIGATION OF LOW-CLINKER BINDERS' PROPERTIES T.B. Akhmetzhanov, G.T. Danenova, A.A. Rusanov	911
ПОЛУЧЕНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЬ- ЭЛЕКТРОЛИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА Е.В. Абдульменова, Е.Т. Ким	914
ИЗМЕНЕНИЕ pH СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ Ni В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Д.К. Айрапетян	917
ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНОЙ ФАЗЫ А.Л. Астафьев, Е.Н. Лысенко, Р.Н. Гамиров	920
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ А.Е. Бардова, М.П. Калашников, В.В. Нейфельд	923
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОФАМИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ К.А. Белова	926
СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА, ОБЛУЧЕННОЙ ИНТЕНСИВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ А.С. Братухина, М.С. Петюкевич, В.В. Полисадова	929
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОФОСФАТНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ А.Ю. Бузимов, S.Pappert, W. Eckl	932
ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, А.В. Чернявский	935
ПОЛУЧЕНИЕ Pt-Rh НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКА М.Н. Власюк, А.В. Пустовалов, С.П. Журавков	938
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНУЛ В ВОДЕ Т.Ж. Газалиев, Ю.Р. Мухортова, Г.Л. Лобанова	941
СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Ю.С. Герасина	944
КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ И ПОВЕРХНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ МУЛЬТИМОДАЛЬНЫХ БИОСИСТЕМ С.Н. Городжа, М.А. Сурменева	947
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> /Ag, CdS Е.Ю. Готовцева, А.А. Бирюков	950
ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ БАРИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА А.Н. Гришина	953
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ, ПОЛУЧЕННОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ	956

КОЛЕБАНИЙ Е.А. Деркач, А.А. Панина, А.О. Хасанов	
Трибологические характеристики сопряжения бронза – сталь в водно-органических средах Е.Г. Дроган	959
Радиационно-химическая модификация фторсодержащего полимера “ФТОРОПЛАСТ-2М” для придания протонопроводящих свойств А.А. Дюсембекова, Т.К. Ахметшарипова, А.П. Иль	962
Зависимость свойств керамики от параметров диспергирования А.А. Евдокимов, Д.Ю. Герасимов	965
Моделирование механического поведения наноматериала при контактном нагружении с учетом его структуры Г.М. Еремина	968
Биохимическая и биомеханическая совместимость наноструктурных сверхупругих сплавов на основе Ti-Nb для медицинских имплантатов Ю.С. Жукова, С.М. Дубинский, А.С. Конопацкий, М.Р. Филонов	971
О механизме формирования спектра генерации в растворах красителя с агломератами наночастиц М.М. Зиновьев, А.В. Трифонова, В.А. Харенков	974
Изменение размера и заряда частиц в различных условиях эксперимента М.Д. Иванова	977
Управление процессами структурообразования на границе раздела фаз как метод нанотехнологии для повышения физико-механических свойств высокопрочных легких бетонов А.С. Иноземцев, С.С. Иноземцев, А.Н. Гришина, В.А. Гладки	980
Взаимодействие компонентов модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных порошков с расплавом АК7ч Л.А. Казанцева, А.П. Зыкова	983
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LOW CONCENTRATED SUSPENSIONS OF INDUSTRIAL NANOPARTICLES <u>Karepina Elizaveta</u> , Hadioi Madjid, Godymchuk Anna	986
Влияние ультразвуковой обработки на электромагнитные характеристики композита, содержащего многостенные углеродные нанотрубки А.О. Качусова	989
Численное исследование деформации и разрушения керамического нанокompозита с различными структурными параметрами при механическом нагружении И.С. Коноваленко, Е.М. Водопьянов, Е.В. Шилько	992
PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIOCOMPATIBLE SUPERELASTIC Ti-Nb-BASED ALLOYS A.S. Konopatsky, Yu.S. Zhukova, S.D. Prokoshkin	995
Изучение физико-механических свойств конструкционных ультрамелкозернистых магниевых сплавов авиационного назначения В.А. Красновейкин, Б.В. Хандаев, Н.В. Скрипняк	998
Приготовление суспензий нанопорошка ZnO в растворе глицина А.К. Кутуков, А.Ю. Годымчук	1001
Влияние условий механического измельчения на дисперсность порошка литиевого феррита С.А. Ламонова, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев	1004

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В 3D ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ И КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ И.Н. Лапин, Д.А. Гончарова	1007
ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКА ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ Р.В. Левков, И.А. Жуков, Е.С. Дедова	1010
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ $ZrO_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ А.А. Леонов, А.Г. Першукова	1013
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ И УЛЬТРАМИКРОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В ПРОЦЕССАХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ВИБРОКАТОДЕ В.М. Липкин, Т.В. Липкина, Ю.А. Бережной	1016
ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНИСТОГО НОСИТЕЛЯ ДО И ПОСЛЕ ЕГО ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И.А. Лысак, Г.В. Лысак	1019
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ Д.В. Лысов, Э.Л. Дзидзигури	1022
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОДИФИКАТОРА НА СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОВОЛОКОН ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С.О. Магомадова, Е.Н. Грязнова	1025
ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОМОДУЛЬНОГО СПЛАВА Ti-40 МАС.%Nb ЗА СЧЕТ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ А.М Майрамбекова, И.А. Глухов, Г.В Хомякова	1028
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ И.В. Мартемьянова, О.А. Воронова, С.П. Журавков	1031
ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ Т.В. Мельникова, К.О. Фрянова, В.М. Путенпуракалчира	1034
БИМОДАЛЬНЫЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И МЕТАЛЛУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ А.С. Минин, А.А.Минин, Л.Т Смолук	1037
МОРФОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ В ВОЗДУХЕ А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, И.К. Забродина	1040
ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Si-C Д.С. Никитин	1043
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов	1046
СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ23 ПРИ ОБРАБОТКЕ ИОНАМИ МЕДИ А.В. Никоненко, М.П. Калашников, В.В. Нейфельд	1049
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ NaF НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $BiCuSeO$	1052

А.П. Новицкий, Л.В. Шванская, А.Н. Васильев

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ  
АЛЮМИНИЯЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ А.Е. Нургысанова, А.Э. Илела,  
В.В.Подгаецкая

1055

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ А.А. Ольштрем, О.А. Гусельникова,  
Г.С. Боженкова

1058

ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ ПРИ ИСПЫТАНИИ КЕРАМИКИ КАРБИДА БОРА НА  
МИКРОТВЁРДОСТЬ Д.И. Омельченко, А.С. Ащепкова, А. Жакинбекова

1061

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА УРАНИЛА  
В ЛИНЕЙНОМ КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ ДЛЯ НАНО-ОЧИСТКИ МАТЕРИАЛОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА SIMSAR А.И. Гожимов,  
Ю.А Чурсин, А.О. ОчоаБикэ, Ф.Маненти, О.В. Шмидт

1064

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ И ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ НА  
ПРОЦЕСС УПЛОТНЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА В.Д. Пайгин

1067

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МРТ-КОНТРАСТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА  
ЖЕЛЕЗА А.Г. Першина, Л.В.Ефимова, К.В. Невская

1070

МОДИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ  
СОРЕБИЦИОННЫХ СВОЙСТВ Е.В. Плотников, И.В. Мартемьянова, Д.В. Мартемьянов

1073

ФОРМИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА,  
ТЕКСТУРИРОВАННЫХ В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМ НАПРАВЛЕНИИ (002)  
Т.С. Прямушко, И.Ю. Грубова, М.А. Сурменова

1076

CHARACTERIZATION OF NITROGEN-CONTAINING TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS BY  
X-RAY DIFFRACTION AND IR SPECTROSCOPY TECHNIQUES А.А. Pustovalova,  
N.M. Ivanova

1079

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ  
ХРУПКИХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
А.Д. Пшеничный, Т.Ю. Саблина, С.Н. Кульков

1082

АДСОРБЦИЯ ГЛИЦИНА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ  $\text{TiO}_2$  И  $\text{ZrO}_2$  А.А. Ракина

1085

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Al-Si-  
N Е.В. Рыбалко, И.А. Божко, М.П. Калашников

1088

ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ТИТАНОМ ПОСРЕДСТВОМ ОБЛУЧЕНИЯ  
СИСТЕМЫ Ti (ПЛЕНКА) / Al (ПОДЛОЖКА), ИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ  
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ – АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ М.Е. Рыгина,  
О.В. Иванова, И.А Иконникова

1091

ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ТИТАНОМ ПОСРЕДСТВОМ ОБЛУЧЕНИЯ  
СИСТЕМЫ Ti (ПЛЕНКА) / Al (ПОДЛОЖКА) ИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ  
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА М.Е. Рыгина, О.В. Крысина,  
А.Д. Тересов

1094

МИКРОСТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

1097

В ОБЛАСТИ УПРУГИХ ДИСТОРСИЙ НАНОДИПОЛЕЙ ЧАСТИЧНЫХ ДИСКЛИНАЦИЙ  
И.И. Суханов, И.А. Дитенберг, Тюменцев А.Н.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СИЛУМИНА, ПОДВЕРГНУТОГО ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ  
ОБРАБОТКЕ Е.А. Петрикова, А.В. Ткаченко, К.И. Ткаченко

1100

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЕЧЕНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИНТЕНСИВНЫМ  
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА О.С. Толкачев, А.Р. Шамиева,  
Е.Е. Кузичкин

1103

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЕЧЕНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИНТЕНСИВНЫМ  
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ–АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ О.С. Толкачев,  
О.В. Иванова, И.А. Иконникова

1106

ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ В КОМПОЗИТАХ С АГЛОМЕРАТАМИ НАНОЧАСТИЦ  
АЛЮМИНИЯ М.М. Зиновьев, А.В. Трифонова, В.А. Харенков

1109

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОР- И АЗОТ-ДОПИРОВАННОГО  
ДИОКСИДА ТИТАНА Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина

1112

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Nb, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО  
ЭЛЕКТРОННОГО ЛУЧА Г.В. Хомякова, А.М. Майрамбекова, И.А. Глухов

1115

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ И  
ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ Е.П. Христунова,  
Ю.Р. Мухортова, Г.Л. Лобанова

1118

АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА  
ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ Чан Туан Хоанг, Нгуен  
Туан Ань

1121

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF HYBRIDNANOSTRUCTURE  
BIOSCOMPOSITES BASED ON OXIDE NANOTUBES R.V. Chernozem

1125

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЙ-  
ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ  
ПУЧКОМ Е.А. Чудинова, М.А. Сурменева, И.Ю. Грубова

1128

СТРУКТУРА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНА,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КОНТАКТНОЙ СВАРКИ А.В. Чумаевский, А.А. Клопотов,  
С.Ф. Гнусов

1131

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ  $\text{CeO}_2$  А.В. Шабалина И.Н. Лапин

1134

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ  
В.С. Шадрин, А.И. Кондратенко, Е.С. Дедова

1137

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ

1140



ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ Ю.Л. Шаненкова, И.И. Шаненков	
ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В СИСТЕМАХ С ГАЗООБРАЗНЫМ И ТВЕРДЫМ ПРЕКУРСОРОМ И.И. Шаненков, Ю.Л. Шаненкова	1143
СИНТЕЗ ПОЛОЖИТЕЛЬНО И ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ИМПЛАНТАТА А.А. Шаронова, М.А. Сурменева, Р.А. Сурмене	1146
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА УЛЬТРАЗВУКОВЫХ АЭРОЗОЛЕЙ Н.В. Шатрова, А.Г. Юдин	1149
СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР ОКСИДА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ А.Г. Юдин, Н.В. Шатрова, Б.Б. Хайдаров	1152
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК АППРЕТИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МИКРОСФЕР $Al_2O_3$ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОНОВОГО ГЕРМЕТИКА Т.И. Юдинцева, И.А. Ильиных	1155
ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ Е.Н. Юнда, А.Ю. Годымчук, Д.В. Кузнецов	1158
<b>СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИЯ</b>	1161
OPTIMIZATION OF LOW-CLINKER BINDER PRODUCTION TECHNOLOGICAL PARAMETERS Т.В. Akhmetzhanov, G.T. Danenova, A.A. Rusanov	1162
PROPERTIES OF THE CEMENT STONE WITH CRYSTALLINE GLYOXAL A.B. Steshenko, D.E. Permjakov	1165
STUDYING TECHNIQUES OF ALARM LOOP MONITORING AND OBSTACLES AFFECTING ITS NORMAL FUNCTIONING. DEVELOPMENT OF A DEMONSTRATION STAND «STUDYING OF ALARM LOOP» FOR TRAINING SPECIALISTS AND TEACHING STUDENTS А.Е. Revenko, К.Е. Revenko, N.V. Dem'yanenko	1168
CREATING STAND OF CCTV FOR TRAINING SPECIALISTS IN SECURITY AT NUCLEAR FACILITIES К.Е. Revenko, А.Е. Revenko, N.V. Dem'yanenko	1171
AUTOMATED HYDROCARBON TREATMENT MACHINE DESIGN А.А. Yurkin	1174
STUDYING OF LOW-CLINKER BINDERS' PROPERTIES Т.В. Akhmetzhanov, G.T. Danenova, А.А. Rusanov	1177
AUTOMATED COMPLEX FOR TRIBOTECHNICAL TESTS OF CONSTRUCTIONAL MATERIALS AND LUBRICANT ENVIRONMENTS E.V. Glinenko, K. L. Pustozarov, А.И. Chudinova	1180
СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НА УДАРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ С КАЧЕСТВОМ КОНТАКТА ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ И КРУПНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ В БЕТОНЕ А.А. Демихова, Т.В. Фурса	1183
ПОРИСТОСТЬ НАПОЛНИТЕЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА КАК УПРАВЛЯЮЩИЙ ФАКТОР СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ С.С. Иноземцев, Е.В. Королев	1186
ТЕХНОЛОГИЯ ДОРОЖНО-КЛИМАТИЧЕСКОГО РАЙОНИРОВАНИЯ ТЕРРИТОРИЙ С.В. Ефименко, А.В. Сухоруков	1189
АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ	1193

ЭЛЕМЕНТОВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ИЗГИБУ С КРУЧЕНИЕМ В.А. Вольховский, С.А. Арзамасцев	
ПРИМЕНЕНИЕ ОБОЛОЧЕК С ВНУТРЕННИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ В ГЕОТЕХНИЧЕСКОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ Т.И. Чернова, Н.Я. Цимбельман	1196
НОВОЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ КОМПОЗИТОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ А.Н. Гришина	1199
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ МЕСТОПОЛОЖЕНИЯ ОКНА В ПРОЕМЕ СТЕНЫ НА ТЕПЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ С.Г. Качаева, Е.В. Петров	1202
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫРАБОТКИ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА В АГРЕГАТАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов	1205
НАЗВАНИЕ СТАТЬИ: ЭФФЕКТИВНАЯ УРБАНИСТИКА: ПРОЕКТ ПЕРСПЕКТИВНОГО РАЗВИТИЯ ПРОСПЕКТА МИРА В ГОРОДЕ ТОМСКЕ В.В. Челухоева, А.М. Якимова	1208
ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТОДИОДОВ В РАСТЕНИЕВОДСТВЕ: ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ Г.О. Бекетова, В.Д. Никитин	1211
МЕТОДИКИ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ АВТОМОБИЛЯ В МОМЕНТ НАЕЗДА НА ПЕШЕХОДА ПО РАССТОЯНИЮ ОТБРОСА ТЕЛА А. В. Горячев, А.С. Золотарёв	1214
ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧНОСТИ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ПО СТОИМОСТИ СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ Г.О. Бекетова, В.Д. Никитин	1218
ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ЗАМОРАЖИВАНИЯ-ОТТАИВАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СИГНАЛА ИЗ АРМИРОВАННОГО БЕТОНА И.Н. Корзенюк, Т.В. Фурса	1221
ВОЗМОЖНОСТИ СВЕТОТЕХНИЧЕСКОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ С УЧЕТОМ ПРОГРАММНЫХ ПРОДУКТОВ Степаненко А.В.	1224
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛА РАЗРУШЕННОГО РОТОРА ПАРОВОЙ ТУРБИНЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ Н. В. Быкова, Н. В. Абабков	1227
СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ АКУСТИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ С ГЛУБИНОЙ ТРЕЩИНЫ В БЕТОНЕ Д.Д. Данн	1230
РАСЧЕТ ПРОЧНОСТИ НАКЛОННЫХ СЕЧЕНИЙ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО РОССИЙСКИМ И ЗАРУБЕЖНЫМ НОРМАМ Н.Н. Телеличко, С.В. Балдин	1233
ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОН. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА В.А. Гладких, Д.Л. Хусид	1236
ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНО АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ Т.А. Ермилова, Е.В. Румянцева	1239
АЛГОРИТМ И ПРОГРАММА РАСЧЕТА ПРОЧНОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ ПРОДОЛЬНЫХ СИЛ, ИЗГИБАЮЩИХ И КРУТЯЩИХ МОМЕНТОВ Р.А. Плевков, Е.В. Гузева	1242
ПРОЧНОСТЬ И ДЕФОРМАТИВНОСТЬ СБОРНЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ КРУПНОПАНЕЛЬНЫХ МНОГОЭТАЖНЫХ ЗДАНИЙ НОВОЙ СЕРИИ КЕМЕРОВСКОГО	1245

ДСК В.О. Васильев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
АРМАТУРЫ КОМПОЗИТНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПРИ ОСЕВОМ СЖАТИИ А.В. Невский,  
А.В. Тур, И.А. Русаков 1248

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПТИМИЗАЦИИ ДАННЫХ ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО  
КОНТРОЛЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА ПО ПАРАМЕТРАМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НА  
УДАРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ М.В. Петров, Т.В. Фурса 1251

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ СТЕНОВЫХ ПАНЕЛЕЙ ДЛЯ  
СТРОИТЕЛЬСТВА КАРКАСНЫХ ЗДАНИЙ А.А. Овчинников, А.В. Матвеев 1254

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ П.В. Космачев,  
Н.К. Скрипникова, К.А. Безухов 1257

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ  
НА ТЕПЛОПОТРЕБЛЕНИЕ ЗДАНИЙ Т.А. Степанова 1260

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО КУПОЛЬНОГО СТРОЕНИЯ  
Д.С. Горколыцева 1263

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ  
ПРОЕКТИРУЕМОГО НЕФТЕСБОРНОГО ТРУБОПРОВОДА УГУТСКОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ В МЕСТЕ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ С АВТОМОБИЛЬНОЙ ДОРОГОЙ  
В.Д. Самигуллин 1266

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОЛОНН И ИХ СТЫКОВ  
С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РАБОТЫ ЗДАНИЙ М.Е. Гончаров 1269

ПОЛУЧЕНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ ПОТОКОВ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов,  
Е.К. Алексеенко 1272

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ С ПОМОЩЬЮ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов, М.Д. Белицкая,  
С.Г. Хамзин 1275

АНАЛИЗ РЯДА АВАРИЙ ЗДАНИЙ. ВОПРОСЫ ЖИВУЧЕСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ  
КОНСТРУКЦИЙ. Е.В. Глыбина, Ю.О. Виселева, К.А. Косарева 1278

ЧИСЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЖАТЫХ БЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВНЕШНИМ  
КОМПОЗИТНЫМ АРМИРОВАНИЕМ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН А.В. Невский 1281

ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ СИСТЕМ  
ВОДОЗАБОРА НА ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОГО ГОСУДАРСТВА С НАЧАЛА XVII  
ДО СЕРЕДИНЫ XIX СТОЛЕТИЯ Ю.Е. Нижегородцева 1284

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АВТОНОМНЫХ СИСТЕМ ОСВЕЩЕНИЯ  
НА СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЯХ В.Д. Никитин, Г.Ж. Ногайбекова 1287

СРАВНЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СВЕТОДИОДНЫХ  
И ТРАДИЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА К.П. Толкачева 1290

НОВЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ.  
Д.Н. Бобров 1293

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ С.А. Мартынов, Р.Р. Балохонов, А. В. Зиновьев, О.С. Зиновьева	1296
ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И БЕТОНА Н.В. Войтенко, А.С. Юдин, Н.С. Кузнецова, А.А. Кладько	1299
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗГИБАЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КОМБИНИРОВАННЫМ СТЕРЖНЕВЫМ И ДИСПЕРСНЫМ АРМИРОВАНИЕМ К.Л. Кудяков	1302
РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛНЕЧНЫХ УСТАНОВОК А.С. Петрусёв	1305
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА ПОДЛОЖКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛА С ПОРИСТЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ А.В. Зиновьев, С.А. Мартынов, О.С. Зиновьева	1308
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВООСТАНОВЛЕНИИ, РЕКОНСТРУКЦИИ, РЕСТАВРАЦИИ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ. ЭКОНОМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ УСИЛЕНИЯ В.В. Щербенкова	1311
АНАЛИЗ ОСВЕТИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ЦЕНТРА СПОРТИВНОЙ ПОДГОТОВКИ «ЗАРЯ» Д.А. Бузмакова	1314
КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНАЯ МОДЕЛЬ БЕСТРАНШЕЙНОЙ ПРОКЛАДКИ ТРУБОПРОВОДА Лам Бик Хонг, А.В. Кравченко	1317
ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В ВЫСОКОПОРИСТОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЙ ИЗОЛЯЦИИ В УСЛОВИЯХ РЕАЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В.Ю. Половников, А.М. Хабибулин	1320
ПРОБЛЕМА ОСВОЕНИЯ ЗАБРОШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ В СТРУКТУРЕ «СОВРЕМЕННОГО ГОРОДА» Ю.О. Хлыбова	1323
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ОТКЛИКА ПОВЕРХНОСТИ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ТИПА МАТРИЦА – ВКЛЮЧЕНИЕ О.С. Зиновьева, В.С. Шахиджанов	1326
ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МКЭ ДЛЯ РАСЧЁТА ПЛОСКИХ СТЕРЖНЕВЫХ СИСТЕМ В ФОРМЕ СМЕШАННОГО МЕТОДА. СООБЩЕНИЕ 1 Д.А. Клёнов, Л.Е. Путеева, Б.А. Тухфатуллин	1329
КРАТКИЙ ОБЗОР БАЛАНСИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ АКТИВНОГО ТИПА О.П. Ивкина, Г.Р. Зиякаев	1332
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСВЕЩЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ С ЦЕЛЬЮ ОПТИМИЗАЦИИ И ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА Р.А. Соколова	1335
УСИЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ БАЛОК ШПРЕНГЕЛЬНЫМИ ЗАТЯЖКАМИ И ВЛОЖЕННЫМИ ШПРЕНГЕЛЯМИ Н.Н. Ливановский, И.В. Богатырева	1338
РАЗВИТИЕ СИСТЕМЫ УЛИЧНОГО ОСВЕЩЕНИЯ В РОССИИ НА ПРИМЕРЕ ГОРОДОВ МОСКВА И САНКТ-ПЕТЕРБУРГ Е.А. Казанцева	1341

ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕАВТОКЛАВНОГО ПЕНОБЕТОНА И.А. Прищепа	1347
КОНСТРУКЦИОННО-ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПЕНОБЕТОН С МИКРОАРМИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ М.В. Толченников, И.А. Прищепа	1350
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ» А.Д. Александрова	1353
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ» Т.Е. Аржанович	1356
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ» О.А. Вохманова	1359
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «СИБИРСКИЙ МИКРОДОМ» Я.А. Мигас	1361
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ» Е.И. Семенченко	1364
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ» М.Н. Нелюбин	1366
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ» М.О. Новацкая	1368
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ДОМ АРХИТЕКТОРА ТАТАРСКОЙ СЛОБОДЫ» А.А. Ломаев	1370
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА» Е.В. Клементьева	1373
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА В ГОРОДЕ ТОМСКЕ» Р.М. Исмаилова	1376
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА» А.С. Булонакова	1379
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «СИБИРСКИЙ ТЕРЕМ» Е.С. Смольянина	1381
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА» М.А. Ким	1384
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА» В.И. Квашнин	1386
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЧАСТНЫЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА» Я.М. Мазницина	1388
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЧАСТНЫЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА» А.С. Смирнова	1391
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ» А.А. Буравцева	1393
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ» А.И. Степанченко	1396
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ДИЗАЙН ИНТЕРЬЕРА КВАРТИРЫ-СТУДИИ» В.А. Филатов	1398
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНТЕРЬЕР АРХИТЕКТУРНОЙ СТУДИИ» А.С. Булонакова	1400
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНТЕРЬЕР АРХИТЕКТУРНОГО БЮРО» В.И. Квашнин	1402
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНТЕРЬЕР АРХИТЕКТУРНОГО БЮРО» М.А. Ким	1404
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНТЕРЬЕР МАЛОГАБАРИТНОЙ КВАРТИРЫ В Г. ТОМСКЕ» А.С. Федорцова	1406
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ОБЩЕЖИТИЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ И АСПИРАНТОВ НА 600 МЕСТ ПО УЛ. МОКРУШИНА (Г. ТОМСК)» А.С. Щербаков	1409
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ СРЕДНЕЙ ЭТАЖНОСТИ» А.И. Фоминых	1412
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «МНОГОКВАРТИРНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ В ГОРОДЕ НОВОСИБИРСКЕ» В.А. Филатов	1414
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛАЯ ГРУППА, КАК ЭЛЕМЕНТ ЗАСТРОЙКИ ГОРОДА» К.Д. Терентьев	1416
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ГОСТИНИЦА **** НА 300 МЕСТ В ПРИГОРОДЕ Г. ТОМСКА» А.А. Сергеева	1419
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «БЕЗЛИФТОВЫЙ 4-Х ЭТАЖНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ НА КУЗНЕЧНОМ ВЗВОЗЕ (Г. ТОМСК)» А.О. Полякова	1422

<b>ХII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»</b>	<b>32</b>
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ГОСТИНИЦА **** НА 300 МЕСТ В Г. ТОМСКЕ» О.А. Карякина	1425
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «164-КВАРТИРНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ ПЕРЕМЕННОЙ ЭТАЖНОСТИ В Г. ТОМСКЕ» А.О. Игрушкина	1428
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «17-ЭТАЖНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ В СОВРЕМЕННОЙ ЗАСТРОЙКЕ ПО УЛ. МОКРУШИНА» С.В. Дондубон	1431
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ГОСТИНИЦА **** НА 300 МЕСТ» В.В. Воронов	1434
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ГОСТИНИЦА **** НА 350 МЕСТ ТОМСКАЯ ОБЛАСТЬ, СЕЛО БОГАШЕВО» А.Г. Андреева	1437
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИСТОРИКО-АРХИТЕКТУРНЫЙ МУЗЕЙ ТРОИЦКИЙ СОЛЕВАРЕННЫЙ ЗАВОД В ТАСЕЕВСКОМ РАЙОНЕ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ» И.И. Пословин, Е.А. Бохан	1440
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ПАМЯТНИКА АРХИТЕКТУРЫ ПО УЛ. ПУШКИНА, 40 В Г. ТОМСКЕ ПОД «ЖИЛОЙ МНОГОКВАРТИРНЫЙ ДОМ ДЛЯ АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ ТГАСУ» З.А. Зыльков	1443
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ КАМЕННОГО ДОМА ПО УЛ. БЕЛЕНЦА, 18 В Г. ТОМСКЕ ПОД «ДОМ МОДЫ» В.П. Володина	1445
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ПАМЯТНИКА АРХИТЕКТУРЫ ПО УЛ. ВОЙКОВА, 23 В Г. ТОМСКЕ ПОД ЖИЛОЙ ДВУХКВАРТИРНЫЙ ДОМ» Н.С. Карпенко	1447
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ПАМЯТНИКА АРХИТЕКТУРЫ ПО УЛ. ВОЙКОВА, 23 В Г. ТОМСКЕ ПОД «ДОМ МУЗЫКАНТА» А.А. Трошин	1449
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДОМА ПО АДРЕСУ БЕЛЕНЦА, 18 В Г. ТОМСКЕ ПОД БАЛЕТНУЮ ШКОЛУ ИМЕНИ С.В. ЛЮЗИНСКОЙ» Т.В. Топорова	1451
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДОМА ПО АДРЕСУ БЕЛЕНЦА, 18 В Г. ТОМСКЕ ПОД ХУДОЖЕСТВЕННЫЕ МАСТЕРСКИЕ» А.А. Ткачева	1453
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДОМА ПО АДРЕСУ УЛ. ВОЙКОВА, 23 В Г. ТОМСКЕ ПОД «ДОМ КУКОЛЬНИКА ЗАХАРОВА» А.М. Нестерова	1455
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ВОДОРАЗБОРНОЙ БУДКИ ПО УЛ. ГОРЬКОГО, 17А В Г. ТОМСКЕ ПОД ЦЕНТР ЭМОЦИОНАЛЬНОЙ ПОДДЕРЖКИ «СВЕТЛАЯ НАДЕЖДА» А.Л. Гаврилова	1458
КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «РЕКОНСТРУКЦИЯ ИСТОРИЧЕСКОГО КВАРТАЛА В ГРАНИЦАХ УЛИЦ ПЛЕХАНОВА, ГОГОЛЯ, НИКИТИНА, КРЫЛОВА» Д.Г. Кривицкая	1461
<b>СЕКЦИЯ IT-ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОНИКА</b>	<b>1463</b>
МАСС-ЗАРЯДОВЫЙ СОСТАВ ИОНОВ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА В ФОРВАКУУМНОМ ИСТОЧНИКЕ ЭЛЕКТРОНОВ З.А. Бадмажапов, А.В. Казаков	1464
ГОСУДАРСТВЕННАЯ ГРАНИЦА КАК ЭЛЕМЕНТ ИНФОРМАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ	1467

СТРАНЫ В. А. Бахарева	
ВРЕМЕННОЙ ОТКЛИК ФИЛЬТРА ПОДАВЛЕНИЯ СВЕРХКОРОТКИХ ИМПУЛЬСОВ В СЕТИ ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОЛЩИНЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ А.Т. Газизов	1470
МНОГОУРОВНЕВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ПРИРОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ Т.В. Ганджа, О.С. Затик, Т.Е. Григорьева	1473
ПРОГРАММНАЯ АРХИТЕКТУРА СИСТЕМЫ АНАЛИЗА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРРИТОРИАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ Е.И. Грибков, А.В. Аксенов	1476
УСТРАНЕНИЕ СЕТЕВЫХ СБОЕВ ВЫЗВАННЫХ ОБРЫВАМИ ЛИНИИ СВЯЗИ В ЛОКАЛЬНЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ СЕТЯХ А.В. Косьянов	1479
ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА Д.М. Ежов	1482
АНАЛИЗ ЭМИССИИ КОНДУКТИВНЫХ ПОМЕХ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА Е.В. Загородских	1485
КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ ПРИ ИНЖЕКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ Д.Б. Золотухин	1488
ГЕНЕРАЦИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ ПЛАЗМЕННЫМ ИСТОЧНИКОМ НА ОСНОВЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА В ФОРВАКУУМЕ А.В. Казаков, А.В. Медовник	1491
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА SiC КЕРАМИКУ В ФОРВАКУУМНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ В.В. Каранский, А.С. Климов, А.А. Зенин	1494
СИСТЕМА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ПОДДЕРЖКИ ПРОЦЕДУРЫ ЛИНГВИСТИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ К.С. Кочергина	1497
СИСТЕМА ОБУЧЕНИЯ РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ПО ФИЗИКЕ МЕТОДОМ МОДЕЛИРОВАНИЯ М.И. Кочергин	1500
ЭЛЕКТРОТЕПЛОВАЯ МОДЕЛЬ ЛОКАЛЬНОГО ОБЪЁМА ЖИВОЙ ТКАНИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В MATLAB А.В. Литвинов, Д.О. Пахмурин, В.Д. Семенов	1503
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИВЛЕЧЕНИЯ АБИТУРИЕНТОВ WEB-САЙТОМ КАФЕДРЫ В.Ю. Масленников	1506
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАВНОМЕРНОГО ЭЛЕКТРОННО- ЛУЧЕВОГОСПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПАКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВРАЩАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА М. В. Медведев, А.С. Климов, А.В. Казаков	1509
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОГО РАЗРЯДА ЛЕНТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В ФОРВАКУУМЕ А.В. Меньшов, А.С. Климов, А.А. Зенин	1512
МЕТОДЫ Е МКОСТНОГО И РЕЗИСТИВНОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ В ОПТО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ А.Н. Моргунов	1515
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ПРИ ВНЕДРЕНИИ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ТЕПЛОПОТРЕБЛЕНИЕМ ЗДАНИЯ М.Н. Морозов	1518

**ХII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»**

34

АВТОМАТИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЦИФРОВЫХ БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИХ КАМЕР А.Х. Оздиев, Д.А. Карпов	1521
ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ШУМЫ БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ФОНОВОЙ ЗАСВЕТКИ А.К. Петрова, С.В. Харитонов	1524
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ РЕЗИНЫ МЕТОДОМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И.В. Пухова, К.П. Савки	1527
АДАПТИВНАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОМ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ Б.И. Пякилля, И.А. Тутов	1530
НЕЧЕТКАЯ СИСТЕМА ТИПА ТАКАГИ-СУГЕНО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЕРОЯТНОСТИ ЗАЖИГАНИЯ РАЗРЯДА В ФОРВАКУУМНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ К.С. Сарин, А.В. Медовник, Д.Д. Зыков	1533
АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ ОЦЕНКИ ПО КОМПЕТЕНЦИЯМ СТУДЕНТОВ И ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ Д.Е. Семёнов	1536
ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ФОТОННЫХ СТРУКТУР В КПЖ С УЧЕТОМ СТАТИСТИКИ ЖК-МОЛЕКУЛ А.О. Семкин, Д.И. Сон, С.И. Сон	1539
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ОБРАБОТКЕ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В ФОРВАКУУМЕ А.С. Смаилов, А.В. Казаков, А.В. Медовник	1542
СИСТЕМА КОЛЛЕКТИВНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В.А. Улитко, М.А. Кузнецов	1545
МОДЕЛЬ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ ИГОЛЬЧАТЫХ НАГРЕВАТЕЛЕЙ В БИОЛОГИЧЕСКУЮ ТКАНЬ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ЛОКАЛЬНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ В.Н. Учаев, Д.О. Пахмурин, В.Д. Семенов	1548
ДИСПЕРСИЯ ЧИСЛА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПРИ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С.В. Харитонов, А.К. Петрова	1551
КОНСТРУКЦИЯ НАГРЕВАТЕЛЯ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ СПОСОБА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КОСТНУЮ ТКАНЬ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ОПУХОЛЕВЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ А.Ю. Хуторной, Д.О. Пахмурин, В.Д. Семенов	1554



## **СЕКЦИЯ ФИЗИКА:**

- физика конденсированного состояния,
- физика поверхности,
- физика ускорителей,
- водородная энергетика,
- геофизика

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА ДВУХЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ  
АБСОРБЦИОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПУЛЬП**

ЦзанХунжань

Научный руководитель: Доцент, Антропов Н.А

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [zanghongran@gmail.com](mailto:zanghongran@gmail.com)

**ASSESSMENT OF THE CAPABILITIES OF THE DUAL ENERGY X-RAY ABSORPTIOMETRY FOR  
MEASURING THE DENSITY OF SLURRIES**

ZangHongran

Scientific Supervisor: Associate Professor, Antropov N.A

634050, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 30

E-mail: [zanghongran@gmail.com](mailto:zanghongran@gmail.com)

***Annotation.** The paper deal with the analysis of two-phase systems. The evaluation of the possibility of determining the ratio of the liquid phase to a solid: S/L. An experimental verification of the linearity of the equations of the relationship between the mass attenuation coefficient (ICE), for the two-phase media for the method of two-energy X-ray absorption equation (DEARs).*

Анализ сложных систем состоящих из фракций имеющих как различные фазовые состояния, так и различный элементный состав, является одним из сложных и представляет интерес во многих областях промышленности. К таким системам можно отнести и нефть из скважины, и пульпу в металлургической промышленности. Причем для высокотехнологического производства требуется непрерывный анализ как фракционного, так и элементного состава таких сред в автоматическом режиме.

Анализ многокомпонентных смесей, содержащих три и более компонента, проводят только после их предварительного разделения на отдельные компоненты.

Одним из основных параметров пульпы является плотность [1], в статье отмечается, что «несмотря на исключительную важность плотности как технологического параметра на современных обогатительных фабриках фактически отсутствует ее автоматический контроль». Одним из перспективных методов здесь может быть метод двух энергетической рентгеновской абсорбции с уравнением связи (ДЭРАС). Метод ДЭРА основан на использовании уравнения связи между массовыми коэффициентами ослабления среды при прохождении через эту среду рентгеновского излучения, состоящего из двух энергий. В работе [1] было показано что для однородных многокомпонентных сред переменного состава измерения плотности методом ДЭРАС не зависят от изменения состава среды:

Прохождение двух энергетического излучения через такие среды можно описать следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} J' &= J_0' e^{-\mu' \rho x}, \\ J'' &= J_0'' e^{-\mu'' \rho x}, \\ \mu' &= a + b \cdot \mu'', \end{aligned} \quad (1)$$

где  $J', J''$  и  $J_0', J_0''$  – интенсивность прошедшего и падающего излучения для двух энергий, штрихи относятся к первой и второй энергии, соответственно;  $\mu', \mu''$  – массовые коэффициенты ослабления;  $\rho$  – плотность и  $x$  – толщина анализируемого образца.

Решая систему уравнений (1), получим выражение для определения плотности многокомпонентной среды (образца) с переменным составом:

$$\rho = K_1 \ln \frac{N_o'}{N'} - K_2 \ln \frac{N_o''}{N''}, \quad (2)$$

где  $N_o' N', N_o'' N''$  – число зарегистрированных импульсов в пике излучения низкой и высокой энергии соответственно в отсутствие и в присутствии образца ( $N = kJ$ , где  $k$  – эффективность регистрации детектора,  $J$  – интенсивность излучения);  $K_1$  и  $K_2$  – калибровочные коэффициенты, значения которых определяют из измерений стандартных образцов с известной плотностью.

В качестве анализируемых сред были выбраны песчаные смеси с различным соотношением фаз воды (Ж) и песка (Т). При достаточно равномерном распределении твердой фракции (песка) в воде такую смесь можно считать гомогенной с какой то плотностью. Измерения проводились на лабораторной установке «РЕТРАН» схема установки (рис. 1)

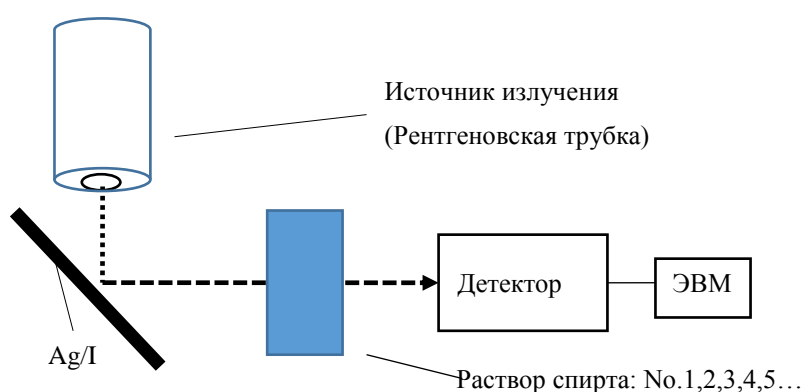


Рис. 1. Схема установки

В гидростатическом режиме создать гомогенные образцы пульпы возможно только в узком диапазоне плотности. Для гомогенных сред существует однозначная связь между плотностью Ж-Т+Ж. В таблице 1 представлены параметры экспериментальных образцов.

Для оценки возможности определения плотности пульпы методом ДЭРАС достаточно показать линейность уравнение связи, для выбранных двух энергии рентгеновского излучения при прохождении через экспериментальные образцы.

Таблица 1

Параметры экспериментальных образцов

№	Песок,г	Вода,г	Ж/(Т+Ж) %
1	40	1.8	4.3
2	40	2.5	5.9
3	40	3	7
4	40	3.7	8.5
5	40	4.2	9.5
6	40	4.7	10.5

На рисунке 2 представлен график зависимость коэффициентов ослабления  $\mu_{Ag}$ ,  $\mu_{I}$  для двух энергии Ка серебра (22 кэв) и Ка йода (28 кэв).

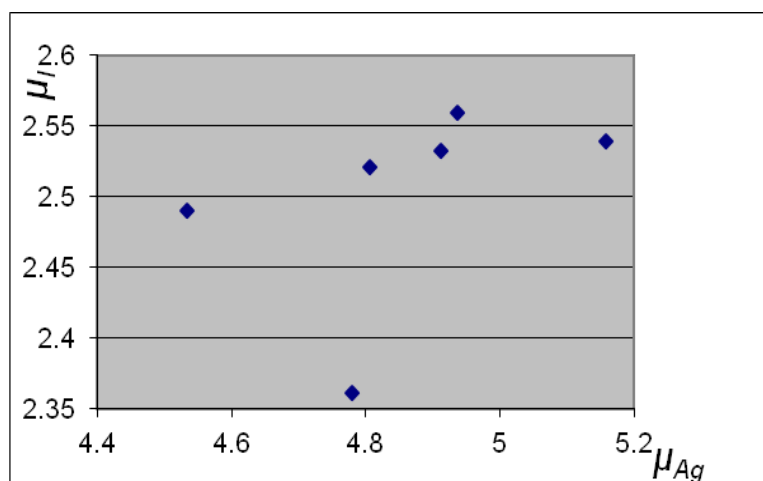


Рис.2.Отношения между  $\mu_{Ag}$  и  $\mu_{I}$

Как видно из графика экспериментальные точки хорошо коррелируют с линейной зависимостью за исключением одной точки, которая, по-видимому, относится к грубейшим ошибкам.

Проведенные исследования показали, что метод ДЭРАС имеет хорошие перспективы для измерения плотности пульпы и необходимо продолжать исследования в этом направлении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин А., Скрипчак Д., Трифонов А., Заманов Г. Автоматизация контроля плотности продуктов измельчения и флотации руд. [Электронный ресурс]. – <http://www.cta.ru>
2. Антропов Н. А., Карпов Д. А., Крючков Ю. Ю. Оценка возможностей метода двух энергетической абсорбциометрии многоэлементных образцов переменного состава // Приборы и техника эксперимента. – 2012. – № 4. – С. 1–4.

## ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА

А.В. Алмаев, Н.С. Сергейченко

Научные руководители: с.н.с., к.ф.-м.н. Н.К. Максимова; профессор, д.ф.-м.н. В.И. Гаман

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [almaev\\_alex@mail.ru](mailto:almaev_alex@mail.ru)

## THE EFFECT OF HUMIDITY ON CHARACTERISTICS OF THE HYDROGEN SENSORS

A.V. Almaev, N.S. Sergeychenko

Scientific Supervisor: Dr. N.K. Maksimova; Prof., Dr. V.I. Gaman

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [almaev\\_alex@mail.ru](mailto:almaev_alex@mail.ru)

**Annotation.** *The results of studies of the humidity effect on the response of hydrogen sensors, based on thin polycrystalline tin dioxide films with deposited disperse layers of catalytic Pt and Pd, in the thermo – cyclic operation mode, are presented. The results of experiment are shown that response of sensors decreases with increasing level of absolute humidity. This phenomenon is caused by a decrease of the energy band bending at the interface of the SnO<sub>2</sub> microcrystals with an increase of humidity.*

В качестве объекта исследований выбраны сенсоры водорода на основе тонких пленок Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb толщиной 100 нм. Технология получения пленок и сенсоров на их основе изложена в статье [1].

В настоящей работе рассмотрено влияние водорода на характеристики сенсоров при различных уровнях влажности окружающей среды. В процессе диссоциативной адсорбции молекул воды и водорода на поверхности полупроводника имеет место конкуренция между H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub> за центры адсорбции [2].

Измерения проводимости сенсоров проводили в режиме термоциклирования, поскольку в этом случае анализ характеристик позволяет определить изгиб энергетических зон на границах раздела микрокристаллов SnO<sub>2</sub>  $e\varphi_s$  ( $e$  – заряд электрона,  $\varphi_s$  – поверхностный потенциал), а также оценить концентрацию газа  $n_{H_2}$  [3]. Использовали следующий режим: охлаждение до температуры  $T_1=473$  К в течение 6 с; и нагрев до  $T_2=673$  К в течение 8 с. На рисунке 1 показана концентрационная зависимость отклика сенсора при воздействии водорода при различных уровнях абсолютной влажности  $A$ . За отклик сенсора  $G_H/G_0$  принимали отношение проводимостей при воздействии водорода  $G_H$  и в атмосфере чистого воздуха  $G_0$ , соответственно. При увеличении  $A$  от 2,84 г/м<sup>3</sup> до 10,33 г/м<sup>3</sup> значения отклика для всех задаваемых концентраций водорода уменьшались примерно в 2 раза. Ранее [1,4] было показано, что в случае пленок Pt/Pd/SnO<sub>2</sub>:Sb при воздействии водорода определяющую роль играет надбарьерная составляющая проводимости. Отклик сенсора определяется выражением [4]

$$\frac{G_{H\delta}(A)}{G_{0\delta}(A)} = \exp \left[ \frac{e\varphi_s(A)\eta_H n_{H_2}}{kT(1 + \eta_H n_{H_2})} \left( 2 - \frac{\eta_H n_{H_2}}{1 + \eta_H n_{H_2}} \right) \right], \quad (1)$$

где  $\eta_H$  – коэффициент, пропорциональный отношению вероятности адсорбции молекулы водорода на поверхности полупроводника к вероятности ее десорбции;  $k$  – постоянная Больцмана.

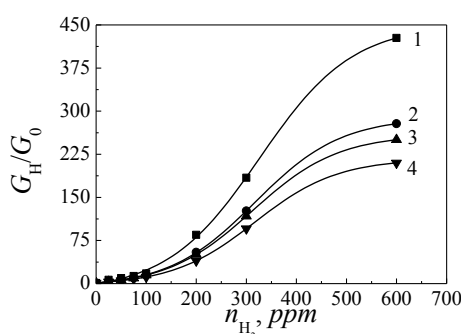


Рис. 1. Концентрационная зависимость отклика сенсора на водород при разных уровнях абсолютной влажности: 1 -  $A=2,84 \text{ г/м}^3$ ; 2 -  $A=6,04 \text{ г/м}^3$ ; 3 -  $A=8,17 \text{ г/м}^3$ ; 4 -  $A=10,33 \text{ г/м}^3$

Из выражения (1) видно, что зависимость  $G_{H_0}/G_{00}$  от  $A$  может определяться изменением  $e\varphi_s(A)$  и  $\eta_H(A)$ . Эксперименты показали, что при увеличении уровня влажности наблюдается незначительный рост  $G_H$  (таблица 1). Надбарьерная составляющая проводимости сенсора в атмосфере чистого воздуха описывается выражением [4]

$$G_{00}(A) = G_{00}(A) \exp \left[ -\frac{e\varphi_s(A)}{kT} \right], \quad (2)$$

где  $G_{00}(A)$  – величина, определяемая электрофизическими и геометрическими параметрами пленки  $\text{SnO}_2$ . Зависимость  $G_{00}$  от абсолютной влажности обусловлена  $e\varphi_s(A)$  и  $G_{00}(A)$ . Значение  $G_{00}(A)$  пропорционально концентрации электронов  $n_v(A)$  [4], образовавшихся в результате ионизации вакансий решеточного кислорода, которые могут возникать при диссоциативной адсорбции молекул воды.

Таблица 1

Проводимость сенсора  $G_H$  при различных уровнях абсолютной влажности

$n_{H_2}$ , ppm	$G_H (A=2,84 \text{ г/м}^3)$ , мСм	$G_H (A=6,04 \text{ г/м}^3)$ , мСм	$G_H (A=8,17 \text{ г/м}^3)$ , мСм	$G_H (A=10,33 \text{ г/м}^3)$ , мСм
25	0,00243	0,00254	0,00266	0,00269
200	0,0316	0,0362	0,0381	0,0338
300	0,0685	0,0841	0,0881	0,0815
600	0,159	0,185	0,188	0,179

В монографии [4] произведена оценка влияния величин  $e\varphi_s(A)$  и  $n_v(A)$  на проводимость пленки  $\text{SnO}_2$  при увеличении влажности. Изменение  $n_v(A)$  в данном случае мало по сравнению с изменением  $e\varphi_s(A)$ . На рисунке 2 изображена зависимость  $G_0$  от абсолютной влажности. На кривой имеется два линейных участка, аналогичный вид кривых получен для зависимостей  $[e\varphi_s - kT]^{-1/2}$  от  $A$  (рис. 3). Результаты обработки экспериментальных данных позволяют предположить, что на поверхности пленки диоксида олова имеются адсорбционные центры двух типов. Возможно роль таких центров выполняют поверхностные дефекты, занятые ионами  $O^{2-}$  и  $O^-$ . При  $A < A_0$ , где  $A_0$  – абсолютная влажность, соответствующая точке перегиба на рисунках 2 и 3, адсорбция молекул воды происходит на центры первого типа ( $O^{2-}$ ). При  $A > A_0$  преобладает адсорбция молекул воды на центры второго типа ( $O^-$ ).

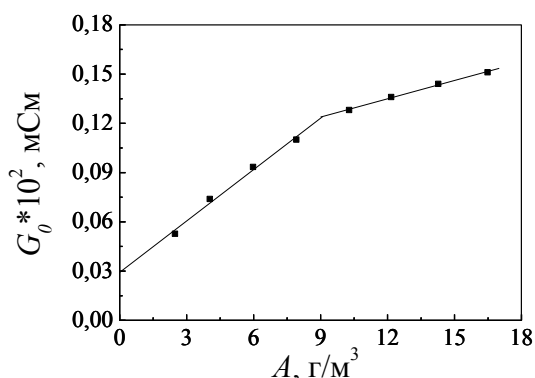


Рис.2. Зависимость от абсолютной влажности проводимости сенсора в чистом воздухе

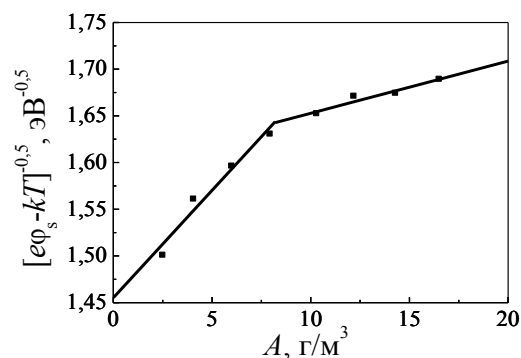


Рис.3. Зависимость  $[e\phi_s - kT]^{-1/2}$  от абсолютной влажности чистого воздуха

Из теории [4] и предварительных данных следует, что параметр  $\eta_n$  от уровня абсолютной влажности не зависит. Таким образом, можно сделать вывод о том, что уменьшение отклика сенсора на воздействие водорода при увеличении влажности газовой смеси вызвано резким ростом величины  $G_{0b}$ , зависимость которой от  $A$  в свою очередь определяется  $e\phi_s(A)$ . Так как  $e\phi_s \sim N_i^2$  [4], где  $N_i$  – поверхностная плотность адсорбированных ионов кислорода, то уменьшение изгиба энергетических зон при увеличении влажности свидетельствует о снижении поверхностной плотности центров адсорбции для  $H_2$  в результате диссоциативной адсорбции молекул воды на поверхности полупроводника.

**Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание № 2014/223, код проекта: 1368).**

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А., Рудов Ф.В., Сергейченко Н.С., Черников Е.В. Влияние добавок Pt, Pd, Au на поверхности и в объеме тонких пленок диоксида олова на электрические и газочувствительные свойства // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – №. 6 – С. 820 – 828.
2. Capone S., Siciliano P., Quaranta F., Rella R., Epifani M., Vasanelli L. Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on sensing CO response of  $SnO_2$  microsensors based on sol-gel thin film // Sensors and Actuators. – 2001. – V. 77. – P. 503 – 511.
3. Гаман В.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Алмаев А.В., Сергейченко Н.С. Характеристики полупроводниковых резистивных сенсоров водорода при работе в режиме термоциклирования // Известия ВУЗов: Физика. – 2013. – Т.56. - №12. – С.96-102.
4. Гаман В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография. – Томск: Издательство Научно-технической литературы, 2012. – 112 с.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗОРИЕНТАЦИИ  
В  $[\bar{1}11]$ -ГЦК МОНОКРИСТАЛЛАХ**

<sup>1,2</sup>Е.А. Алфёрова

Научный руководитель: <sup>1</sup> профессор, д.ф.-м.н. Д.В. Лычагин

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: katerina525@mail.ru, dvl-tomsk@mail.ru

**REGULARITIES IMPLEMENTATION OF MISORIENTATION  $[\bar{1}11]$  FCC-SINGLE CRYSTALS**

<sup>1,2</sup>E.A. Alfeyorova

Scientific Supervisor: <sup>1</sup>Prof., Dr. D.V. Lychagin

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: katerina525@mail.ru, dvl-tomsk@mail.ru

**Annotation.** *We have analyzed the misorientation  $[\bar{1}11]$  FCC single crystals during deformation by compression. The development misorientations considered on the scale of faces of the sample sites to the level of dislocation substructure. It is shown that the accumulation of disorientation at the dislocation subsystems contributes to the accumulation of disorientation at the higher scale levels.*

Давно известно, что если поверхность металлического образца отполировать, а образец подвергнуть нагружению, то на поверхности можно обнаружить системы параллельных тонких линий – линий скольжения. Розенхайн и Эвинг еще в начале XX века показали, что эти линии представляют собой ступеньки на поверхности, появляющиеся в результате микроскопических сдвиговых смещений вдоль кристаллографических плоскостей. Подобные явления описаны и в работе Хоникомба Р.[1]. Вместе с тем, тот факт, что пластическая деформация осуществляется посредством не только трансляционного механизма, но и ротационного был описан еще в начале 20-го века Хоникомбом Р.[1], Иоффе А.Ф. [2], Шмидом Е. [3], и Кузнецовым В.Д. [4] и др. Несколько позже об изменениях ориентации кристаллической решетки при увеличении степени деформации сообщается в работе Мадера С. и Зегера А. [5] и других исследователей.

На сегодняшний день совершенно очевидно, что трансляционный и ротационный механизмы тесным образом взаимосвязаны. Конечно, переориентация наиболее характерна для высоких степеней пластической деформации и более высокой плотности дислокаций. На начальных же степенях деформации формоизменение в малодефектном кристалле осуществляется за счет дислокационного скольжения. Стоит упомянуть, что в некоторых случаях процесс переориентации можно инициировать с самого начала посредством двойникования.



Для более детального рассмотрения закономерностей развития разориентации при деформации целесообразно провести модельные эксперименты с использованием монокристаллов с ГЦК решеткой. Целью данной работы является рассмотрение процессов развития разориентации в  $[\bar{1}11]$  монокристаллов ГЦК металлов на разных масштабных уровнях.

Исследования проводили на ГЦК чистых металлах (алюминий, никель, медь). Величина энергии дефекта упаковки (ЭДУ) для алюминия и никеля достаточно велика, поэтому эти материалы имеют склонность к поперечному скольжению дислокаций. ЭДУ меди ниже, однако, как и в алюминии и никеле, в ней наблюдается формирование дислокационной ячеистой субструктуры в пределах второй стадии кривых деформационного упрочнения. Деформация этих материалов при комнатной температуре осуществляется скольжением по октаэдрическим плоскостям.

Изменение кристаллографической ориентации в масштабе образца связано с изменением формы монокристалла при нагружении в результате неравномерного вклада в деформацию равнонагруженных плоскостей скольжения. Ориентация плоскостей скольжения в объеме образца в форме тетрагональной призмы приводит к быстрой потере устойчивости данных монокристаллов при сжатии.

Ранее авторами была проведена систематизация структурных элементов деформационного рельефа формирующихся в  $[\bar{1}11]$ -монокристаллах в зависимости от кристаллографической ориентации боковых граней [6]. Было установлено, что деформация осуществляется скольжением по пачкам параллельных плоскостей скольжения, организацией сдвига в макрополосы и формированием поверхностных складок.

При деформации сжатием  $[\bar{1}11]$ -монокристаллов наблюдается изменение ориентации. При этом на макроуровне наблюдается искривление формы образца и кристаллографическая переориентация его частей (рис. а).

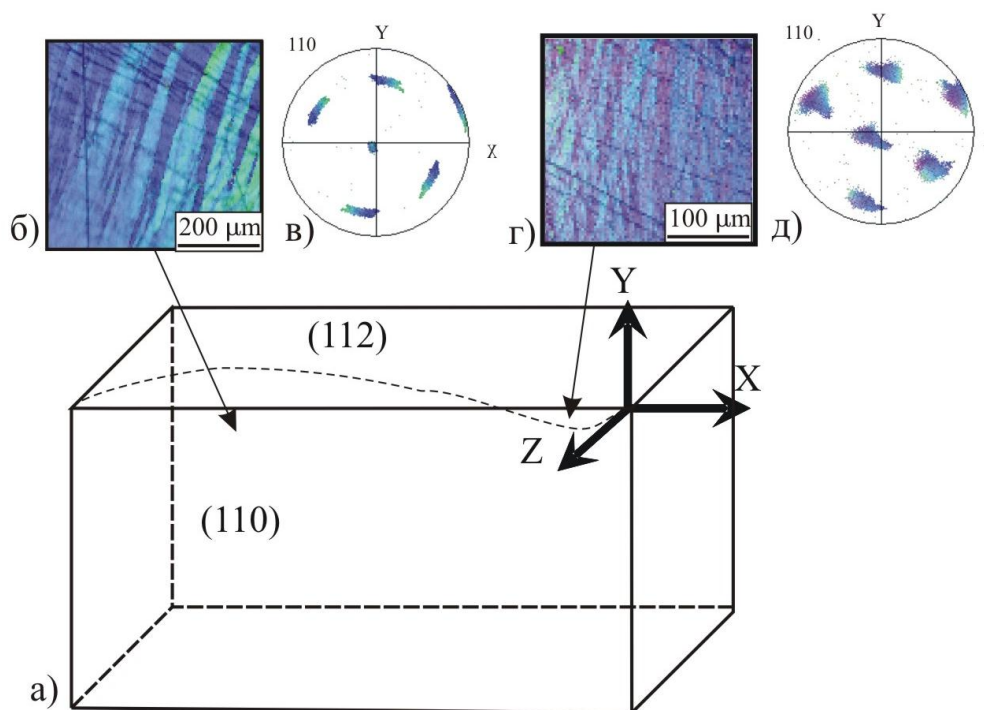


Рис. Ориентация и формоизменение образца (а), картина переориентации относительно оси сжатия (б,г), прямая полюсная фигура с выделенных областей (в, д)

Интересно отметить, что характер развития переориентации в различных областях монокристалла различается. Можно выделить две области: 1) места выпуклости кристалла и 2) места вогнутости кристалла. Очевидно, что схема напряженного состояния в них отличается, следовательно, следует ожидать и различия в закономерностях переориентации. В первом случае можно наблюдать четкие полосы переориентации (рис. б) с развитием разориентации вокруг направления  $[110]$  (рис. в), то во втором – случае четкие границы разориентации выделить сложно (рис. г), а размытие ориентаций происходит во всех направлениях (рис. д). Характер распределения границ в рассматриваемых областях также отличается. Вместе с тем в обоих случаях при подходе к границам полос разориентации наблюдается постепенное увеличение угла разориентации и его максимальное возрастание на границе разориентированных полос.

Сопоставление, наблюдаемых разориентаций с разориентациями на уровне дислокационной подсистемы показало хорошее согласие с величиной разориентации накапливающейся при деформации в ячеистой дислокационной субструктуре. При этом известно, что при рассматриваемой степени деформации средний размер дислокационных ячеек составляет 0,5 мкм [7]. Следовательно, разориентация  $5,5^\circ$  обеспечивается, примерно, одиннадцатью дислокационными ячейками.

Таким образом, можно говорить о тесной взаимосвязи процессов разориентации на разных масштабных уровнях. Накопление разориентации на уровне дислокационной подсистемы способствует накоплению разориентации на более высоких масштабных уровнях.

*Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд ТГУ им. Д.И. Менделеева» в 2015 г. Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» НИ ТГУ.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир. 1972. – 408 с.
2. Иоффе А.Ф. Физика кристаллов. – Л.: ГИЗ, 1929. – 192 с.
3. Шмид Е., Боас В. Пластичность кристаллов в особенности металлических. – Л.: Редакция технико-теоретической литературы, 1938. – 316 с
4. Кузнецов В.Д. Физика твердого тела. – Томск: Изд-во «Красное знамя», 1941. – Т.2. – 771 с
5. Mader S., Seeger A. Untersuchung des gleitlinienbildes kubischflächenzentrierter einkristalle // Acta met. – 1960. – V. 8. – № 8. – P. 513–522.
6. Lychagin D.V., Alfeyorova E.A., Starenchenko V.A. Effect of crystallogometric states on the development of macrobands and deformation inhomogeneity in  $[\bar{1}11]$  nickel single crystals // Physical Mesomechanics. 2011. – V. 14. – №1-2. – P. 66-78.
7. Старенченко В.А., Лычагин Д.В., Шаехов Р.В., Козлов Э.В. Влияние температуры испытания на эволюцию дислокационной структуры монокристаллов никеля с ориентацией оси сжатия  $[001]$  // Известия высших учебных заведений. Физика. – 1999. – №7. – С. 71-77.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО  
МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ**

С.Г. Аникеев, В.Н. Ходоренко, В.Э. Гюнтер

Научный руководитель: д.т.н. В.Э. Гюнтер

Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Anikeev\_Sergey@mail.ru

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF POROUS MATERIALS TINI-BASED, PRODUCED BY  
SINTERING**

S.G. Anikeev, V.N. Hodorenko, V.E. Gunther

Scientific Supervisor: Dr. Sci. V.E. Gunther

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Anikeev\_Sergey@mail.ru

***Annotation.** Described of the structure and properties of porous materials based on TiNi, that produced by sintering. Proved that sintering at  $T=1250^{\circ}\text{C}$  is optimal for producing porous samples with a homogeneous structure, a porosity of 56% and high strength properties. The average pore size of the material is 90 microns, a maximum pore size - 320 microns, the minimum - 2 microns. Pore size distribution is unimodal and narrow range of values.*

Сплавы на основе никелида титана являются одними из перспективных материалов в медицинской практике [1]. Пористые имплантаты на основе TiNi заслуживают особого внимания, так как позволяют решать сложнейшие задачи в различных областях медицины благодаря особым свойствам [2]. Известно, что пористый никелид титана является особой термостабильной системой, обладает высокой степенью смачиваемости тканевыми жидкостями и высоким уровнем биомеханической и биохимической совместимости [2].

Пористый никелид титана получают методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и спекания [2,3]. Методом СВС получают в основном крупные изделия, затем путем механических обработок создают необходимых размеров имплантаты для решения различных медицинских задач. Метод спекания позволяет изготавливать изделия малых размеров с минимальными допусками, что исключает их дальнейшую механическую обработку. Данная технология используется в частности для создания пористой части дентальных имплантатов. Спеченный материал характеризуется необходимыми структурными и высокими прочностными свойствами, имеет мелкопористую проницаемую структуру с развитой поверхностью стенок пор, однородным распределением пор по размерам, пористость до 70%. Метод получения пористого материала определяет его структурные особенности, фазово-химический состав и физико-механические свойства. Меняя характеристики режима спекания, можно получать различный по структуре и свойствам пористый материал.

Задача данной работы – изучение влияния температурного режима спекания на структурные и прочностные свойства пористого никелида титана.

Пористые образцы изготовили методом двукратного спекания с использованием порошков никелида титана марки ПВ-Н55Т45. Для получения компактной формы образцов первое спекание проводили при температуре 1200°C в течение 40 мин. Вторичное спекание проводили на молибденовой подложке при температурах 1220°C, 1240°C, 1250°C, 1260°C в течение 40 минут. Размер полученных образцов составил 3,5×3,5×30 мм. Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Axiovert - 40 МАТ. Микроструктуру сплавов, фазовый анализ, топографические исследования поверхности стенок пор проводили на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 и Quanta 200 3D. Прочностные свойства исследовали методом разрушения на изгиб.

Подробный анализ внутренней структуры материала, полученного в интервале температур вторичного спекания 1220-1260 °С и времени 40 мин, позволил определить режим спекания для получения пористого материала с оптимальными свойствами.

При температуре вторичного спекания 1220 °С и времени выдержки 40 минут были получены пористые образцы с максимальной степенью пористости - 67%. Поверхность отдельных стенок пор покрыта расплавом, что свидетельствует о начавшемся процессе порообразования, которое проходило в присутствии жидкой фазы. Количество расплава незначительно, так как наблюдается сохранение начального микрорельефа порошков никелида титана. Известно, что в процессе спекания порошка никелида титана первичной жидкой фазой является расплав  $Ti_2Ni$  [2]. Контакты порошинок образуются благодаря поверхностной диффузии частиц, но уже в присутствии жидкой фазы, что является отличительной чертой от режима первичного спекания. Процесс порообразования в данном образце является не завершенным. Спекание при температуре 1240° С не привело к существенному изменению структуры материала. Так же наблюдается изначальный рельеф порошков никелида титана, незначительно увеличилась площадь контакта частиц порошка. Пористость составляет 61%.

Качественно новая структура образцов формируется при температуре спекания 1250 °С. Состояние порового пространства соответствует типичному строению высокопористых материалов, полученных с участием жидкой фазы. Структура поверхности исходного порошка изменяется вследствие взаимодействия его с расплавом фазы  $Ti_2Ni$ . Места контакта отдельных порошинок не различаются, формируются межпоровые перемычки, наблюдается увеличение размера пор, пористость составляет 56%. Внутренняя структура материала слабо зависит от степени уплотнения шихты, а определяется процессами диффузии, переориентации и сближения порошинок  $TiNi$  во время спекания.

Дальнейшее повышение температуры спекания до 1260° С приводит к образованию массивных межпоровых перемычек, в которых находятся закрытые поры. Наблюдается высокая степень поперечной и продольной усадки. Пористость составляет 41%.

Структурные характеристики играют важную роль в выборе необходимого материала для решения конкретной медицинской задачи. Топография поверхности стенок пор, распределение пор по размерам, пористость – являются главными параметрами в выборе пористых материалов. Но существуют определенные требования к физико-механическим свойствам, таким как предел прочности и максимальная деформация разрушения.

В таблице 1 приведены прочностные характеристики спеченных материалов, полученных при различных температурных режимах. Предел прочности ( $\sigma_b$ ) и максимальная деформация разрушения ( $\epsilon$ ) растут с повышением температуры спекания. Установлено, что такая зависимость обусловлена несколькими факторами: однородностью макроструктуры, фазово-химической однородностью, а также присутствием в матрице упрочняющих мелкодисперсных частиц  $TiNi_3$ . Процесс спекания осуществляется за счет появляющейся жидкой фазы  $Ti_2Ni$ , которая изменяет концентрацию титана и никеля в матрице. Кроме того, в процессе спекания происходит сегрегация титана на образующиеся свободные поверхности и образование оксидного слоя [4]. Это приводит к отклонению от стехиометрического состава матрицы  $TiNi$ , обогащению ее никелем и, как следствие, кристаллизации частиц  $TiNi_3$ , которые значительно упрочняют матрицу.

*Таблица 1*

*Прочностные характеристики пористого никелида титана, полученного методом спекания при различных температурных режимах*

Режим получения	Пористость, П, %	Предел прочности, $\sigma_b$ , МПа	Относительная деформация при разрушении, $\epsilon$ , %
$T_2=1220\text{ }^{\circ}\text{C}$	67	4	3
$T_2=1240\text{ }^{\circ}\text{C}$	61	28	4
$T_2=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$	56	76	5
$T_2=1260\text{ }^{\circ}\text{C}$	41	201	6

Таким образом, определен оптимальный режим спекания порошка никелида титана при  $T=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  для получения пористых образцов с однородной макроструктурой, фазово-химической однородностью и высокими прочностными свойствами. Средний размер пор для данного материала составил 90 мкм, максимальный размер пор - 320 мкм, минимальный – 2 мкм, пористость - 56 %. Распределение пор по размерам одномодальное и находится в узком интервале значений.

*Статья написана в рамках научного проекта, выполненного при поддержке Программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д.И. Менделеева» в 2015 – 2016 гг.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Материалы и имплантаты с памятью формы в медицине / Под ред. проф. В.Э.Гюнтера. – Томск: Изд-во «НПП»МИЦ», 2014. – 342 с.
2. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Т. 1. – Томск: Изд-во «МИЦ», 2011. – 534 с.
3. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Изд-во «Наука. Сиб. Отд-ние», 1991. – 184 с.
4. Ясенчук Ю.Ф., Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э. Сегрегация титана при термообработке пористого никелида титана // Имплантаты с памятью формы. – 2005. – № 1-2. – С. 14-18.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТОЛКНОВЕНИЯ КАПЕЛЬ  
РАСПЫЛЕННОЙ ВОДЫ В ПОТОКЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВ**

Д.В. Антонов, Р.С. Волков, П.А. Стрижак

Научный руководитель: профессор, д.т.н. П.А. Стрижак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [dva14@tpu.ru](mailto:dva14@tpu.ru)

**EXPERIMENTAL RESEARCH OF THE DISPERSED WATER DROPLETS COLLISION IN A HIGH  
TEMPERATURE GAS STREAM**

D.V. Antonov, R.S. Volkov, P.A. Strizhak

Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.A. Strizhak

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

E-mail: [dva14@tpu.ru](mailto:dva14@tpu.ru)

***Annotation.** An experimental research of collision processes of dispersed water droplets (with sizes from 0.05 mm to 0.5 mm) in the flame (with temperature of 1100 K) was carried out. The characteristic modes of the water droplets collision at their motion in a high temperature gas area are identified. With using of modern high-speed diagnostic system the characteristics of droplets collisions processes leading to their coagulation, dispersal or fragmentation are obtained.*

В настоящее время в связи со стремительным развитием технического прогресса, противопожарная безопасность является весьма актуальной. При этом основной задачей всевозможных разработок и исследований [1, 2] является повышение эффективности известных средств и методов пожаротушения. На сегодняшний день одним из наиболее распространенных и перспективных является способ тушения возгораний, при котором осуществляется мелкодисперсный распыл воды в зону пожара [1, 2]. При этом, как правило, основное внимание уделяется таким параметрам, как взаимное расположение форсунок, скорости распыла, расход воды, дисперсность капель в потоке и др. Абсолютно не берется во внимание тот факт, что капли при движении во встречно направленной высокотемпературной газовой среде подвержены многочисленным столкновениям, последствием которых может являться изменение структуры капельного потока. Это, в свою очередь, способно по-разному сказываться на эффективности тушения возгораний: как в сторону уменьшения времени их ликвидации, так и наоборот. Цель настоящей работы – экспериментальное исследование и определение вероятности наступления одного из характерных режимов столкновения капель воды при их движении в потоке высокотемпературных газов.

При проведении исследований использовался экспериментальный стенд, обеспечивающий видеорегистрацию процессов столкновения капель воды в потоке высокотемпературных газов, аналогичный используемому в работах [3, 4]. Для генерации капель воды использовались специализированные форсунки типа ФМТ-9,0 и баллон с водой, находящейся под давлением. Для повышения контрастности видеogramм с изображениями капель в состав воды, аналогично [3, 4]



вводились специальные включения – «трассеры», представляющие нанопорошок диоксида титана. Начальные размеры (радиусы)  $r_m$  капель воды в потоке варьировались в диапазоне 0,05-0,5 мм. Начальные скорости капель  $u_m$  изменялись в диапазоне 0,5-12 м/с. Благодаря широкому диапазону скоростей и размеров капель была увеличена область экспериментальных исследований, что позволяло регистрировать столкновения капель с различными характеристиками. Максимальные случайные погрешности определения рассматриваемых параметров составили:  $r_m$  – 2,1 %,  $u_m$  – 3,4 %.

Для формирования высокотемпературной газовой среды с контролируемыми параметрами применялся вертикальный цилиндрический канал из кварцевого стекла (высота 1 м, диаметр 0,2 м). В основании канала устанавливалась полая подложка, в межстеночное пространство которого заливалось жидкое топливо – керосин, которое зажигалось непосредственно перед проведением опытов. Через интервал времени около 300 секунд вследствие стационарного режима горения керосина в цилиндре формировалась газовая среда с требуемой для экспериментов температурой (1100 К). Производилось распыление воды во внутреннюю область цилиндра с высокотемпературной газовой средой.

В качестве основной аппаратуры использовались высокоскоростные видеокамеры с частотой съемки до  $10^5$  кадров в секунду; кросс-корреляционная камера с форматом изображения 2048×2048 пикселей, минимальной задержкой между двумя последовательными кадрами не более 5 мкс; двойной импульсный лазер, имеющий длину волны 532 нм, энергию в импульсе 70 мДж, длительность импульса не более 12 нс; синхронизирующий процессор с дискретизацией сигналов не более 10 нс.

Скорости и размеры капель воды определялись с использованием панорамных оптических методов диагностики «Particle Image Velocimetry» и «Interferometric Particle Imaging». Для получения видеокадров столкновений двух капель воды использовались методы высокоскоростной видеосъемки. Производилась видеофиксация процесса столкновения капель в разных регистрационных областях в цилиндре из кварцевого стекла. С использованием специального программного обеспечения «Тема Automotive» проделывалась процедура обработки снятых видеокадров, по результатам которой определялись режимы столкновений двух капель воды, а также оценивалось влияние их скоростей ( $u_{m1}$ ,  $u_{m2}$ ) и размеров ( $r_{m1}$ ,  $r_{m2}$ ) на вероятность возникновения того или иного результата столкновения.

В ходе данного исследования были выявлены характерные режимы столкновения капель: коагуляция (слияние капель), разлет (образование двух капель с характерными размерами, близкими начальным) и дробление (образование более трех капель существенно меньших относительно начальных размеров). Анализ более 1000 кадров видеопленки проведенных экспериментов позволил определить вероятности реализации каждого из трех последствий столкновений. При численной обработке результатов экспериментов использованы параметры:

$P_1 = N_1 / (N_1 + N_2 + N_3)$ ,  $P_2 = N_2 / (N_1 + N_2 + N_3)$ ,  $P_3 = N_3 / (N_1 + N_2 + N_3)$ , где  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  – число столкновений, в результате которых реализуется, соответственно, первый, второй и третий варианты последствий столкновений.

На рис. 1 представлены типичные значения критериев  $P_1$  (коагуляция),  $P_2$  (разлет) и  $P_3$  (дробление) при изменении скоростей движения сталкивающихся капель. Хорошо видно (рис. 1), что вероятность наступления процесса коагуляции высока при малых скоростях и уменьшается по мере увеличения скорости одной из капель воды. Это обусловлено превышением сил вязкости над силами инерции. При

росте скоростей движения капель воды вероятность наступления процессов разлета ( $P_2$ ) и дробления ( $P_3$ ) увеличивается, и в один из моментов вероятность наступления каждого процесса равноправна (равновозможна). Этому моменту соответствует скорость капель воды  $u_{m1}=9-11$  м/с.

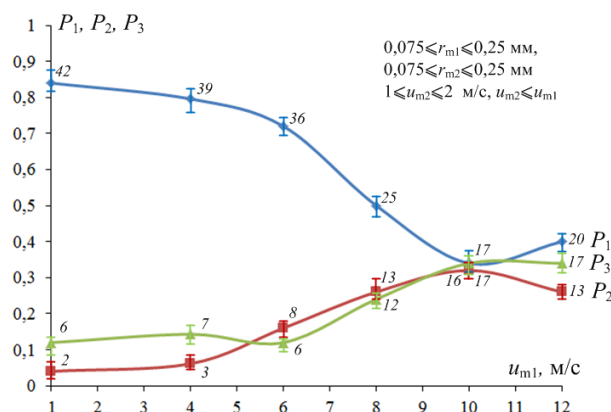


Рис. 1. Статистика возникновения каждого из трех последствий столкновения двух капель при изменении скорости перемещения одной из них:  $P_1$  – коагуляция,  $P_2$  – разлет,  $P_3$  – дробление

Установлено, что при сопоставимых размерах капель рост разности скоростей их движения приводит к увеличению вероятности разлета и снижению числа столкновений с коагуляцией до  $P_1=0,15$ . При этом вероятности дробления минимальны ( $P_3=0,11$ ). Этот результат, скорее всего, обусловлено тем, что при сопоставимых размерах и малых скоростях движения капель их импульсы практически идентичны. Поэтому силы инерции при столкновении минимальны. Силы поверхностного натяжения и вязкости существенны. Это приводит к доминированию процесса коагуляции.

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований установлено, что характеристики распыла воды (скорости капель и их размеры) влияют на режимы столкновения капель. На основе выявленных закономерностей можно выбирать параметры подачи воды в зону пожара и расположения распылителей (относительно друг друга), при которых будет обеспечиваться требуемое измельчение капель потока или их укрупнение. Это, в свою очередь, позволит формировать полидисперсные капельные потоки для минимизации расхода массы тушащей жидкости при сохранении ее огнетушащей способности.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-39-00003).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корольченко Д.А., Громовой В.Ю., Ворогушин О.О. Применение тонкораспыленной воды для тушения пожаров в высотных зданиях // Пожаровзрывобезопасность. - 2011. - № 11. - С. 54–57.
2. Саламов А.А. Современная система пожаротушения «водяной туман» высокого давления // Энергетик. - 2012. - № 3. - С. 16–18
3. Волков Р.С., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Экспериментальное исследование эффективности распыления жидкости при тушении возгораний в помещениях // Безопасность жизнедеятельности. - 2014. - № 7. - С. 38–42.
4. Volkov R.S., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. The influence of initial sizes and velocities of water droplets on transfer characteristics at high-temperature gas flow // International Journal of Heat and Mass Transfer. - 2014. - V. 79. - P. 838-845.



**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО НИКЕЛИДА ТИТАН ПОЛУЧЕННОГО  
РЕАКЦИОННЫМ СПЕКАНИЕМ С ДОБАВКАМИ СО И МО**

Н.В. Артюхова, Ю.Ф. Ясенчук, К.В. Алмаева

Научный руководитель: к.ф-м.н. Ю.Ф. Ясенчук

Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [nii\\_mm@sibmail.com](mailto:nii_mm@sibmail.com)

**THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POROUS TINI-BASED Mo AND Co DOPED ALLOY  
FORMED BY THE REACTION SINTERING**

N.V. Artyukhova, Yu.F. Yasenchuk, K.V. Almaeva

Scientific Supervisor: Ph.D. Yu.F. Yasenchuk

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [nii\\_mm@sibmail.com](mailto:nii_mm@sibmail.com)

***Annotation.** The structure and properties of porous TiNi-based alloys formed by reaction sintering of Ti and Ni powders with Co and Mo additions. It has been shown that alloying by Co and Mo similarly inhibit nickel powder compaction in the initial stage of sintering. Maximum irreversible strain of porous samples when loading in the austenitic state is fixed with Co addition, minimum one - without any addition. Co addition leads to the fact that the martensitic transformation (MT) in the parent phase becomes as close as to a one-step and Mo addition does the MT becomes more uniform. Both Co and Mo additions result in the increase in the maximum reversible strain due to formation of martensite temperature.*

При отливке сплавов никелида титана часто используют легирующие добавки Мо и Со. Влияние этих элементов на свойства никелида титана хорошо изучено и широко применяется [1]. Однако применение легирующих добавок в порошковой металлургии пористых сплавов никелида титана имеет свои особенности и изучено недостаточно. Обязательным условием спекания высокопористых сплавов является малое количество жидкой фазы для предотвращения усадки и сохранения регулярности пористой структуры. Реакционное спекание системы Ti–Ni активует плавящаяся вблизи 950°C фаза Ti<sub>2</sub>Ni. Массоперенос и выравнивание фазового состава в спекаемой системе затруднен из-за малого количества расплава [2, 3].

Цель данной работы – исследовать влияние легирующих добавок кобальта и молибдена на структуру и свойства пористого никелида титана полученного реакционным спеканием системы Ti–Ni.

Цилиндрические образцы Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>, Ti<sub>50</sub>Ni<sub>49</sub>Co<sub>1</sub>, Ti<sub>50</sub>Ni<sub>49</sub>Mo<sub>1</sub>, размером 48×8 мм, получали методом реакционного спекания в кварцевых трубках при температуре 950 °C, время выдержки 1,5 часа. Использовали порошки никеля марки ПНК-ОТ4 и титана марки ПТЭМ со средним значением размера частиц 40–60 мкм, а также порошки Со марки ПК-ІУ и Мо марки МПЧ. Для дальнейших исследований спеченные пористые цилиндры резали электроискровым методом на плоские образцы размером 35×7×1 мм. Исследование многократного эффекта памяти формы проводили, деформируя образцы методом изгиба, структуру пористых образцов изучали по шлифам, используя световую микроскопию.

Фазовая структура полученных пористых образцов хорошо дифференцирована и позволяет рассматривать ее в виде набора реакционных ячеек (РЯ). РЯ представлена губчатым массивом на основе никелевых частиц ( $Ni_\gamma$ ) находящихся на периферии ячейки, ядром ячейки на основе фазы ( $Ti_\beta$ ) и оболочками вокруг ядра на основе фаз ( $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$ ,  $TiNi_3$ ) (рис. 1) [3].

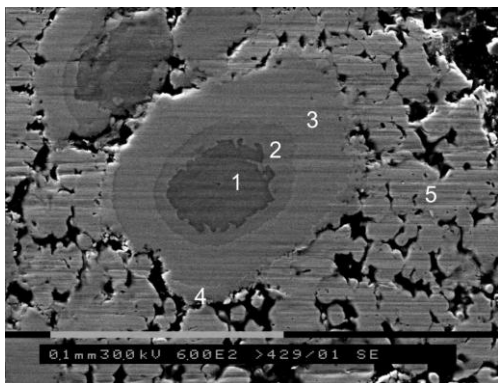


Рис. 1 Реакционная ячейка после твердофазной стадии реакционного спекания: 1 –  $Ti_\beta$ , 2 –  $Ti_2Ni$ , 3 –  $TiNi$ , 4 –  $TiNi_3$ , 5 –  $Ni_\gamma$ .

Изучая структуру и механическое поведение образцов, учитывали влияние только двух фаз  $TiNi$  и  $Ni_\gamma$ . Это связано с тем, что фаза  $TiNi$  обладает эффектом памяти формы, а  $Ni_\gamma$  занимает большую часть сплава и заметно влияет на механическое поведение образца.

При легировании структура в целом не меняется: РЯ сохраняются, фаза  $TiNi$  визуальнo не изменяется, а вот в губчатом массиве  $Ni_\gamma$  визуальнo обнаружены заметные изменения. Это проявляется в торможении его уплотнения на начальном этапе спекания, характерном для образцов  $Ti_{50}Ni_{50}$  (рис 2, б). При добавке Со и Мо губчатый массив остается рыхлым, притом, что поверхность частиц  $Ni$  становится сглаженной (рис. 2, в,

г). Легирующие добавки и Со и Мо похожим образом повлияли на уплотняемость и морфологию никелевого массива, но по-разному на физикомеханические свойства фазы  $TiNi$ .

Параметры эффекта памяти формы изучали по температурным зависимостям макродеформации, полученных при нагружении методом изгиба. Необратимая деформация образца при нагружении в высокотемпературном состоянии, характеризует суммарный вклад необратимой пластической деформации губчатого никелевого массива и мартенситной деформации, связанной с возникновением мартенсита напряжения в аустените под нагрузкой.

Так как объемная доля губчатого массива значительно превышает доли других частей РЯ, вероятно его вклад в необратимую деформацию также превышает вклад мартенситной деформации фазы  $TiNi$ .

Обнаружено, что максимальное значение необратимой деформации при нагружении образцов в аустенитном состоянии наблюдается у сплава  $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$  (рис. 2, а). Необратимая деформация образца  $Ti_{50}Ni_{49}Mo_1$  в 3 раза меньше соответствующей величины у  $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$ . Наблюдаемое при спекании реакционной системы  $Ti-Ni$  снижение уплотняемости массива никеля с легирующими добавками вызвано реакционной диффузией Со и Мо в массив никеля на стадии твердофазного спекания.

Легирование молибденом снизило пластичность никеля почти в два раза. Возможно, это вызвано реакционной диффузией Мо в губчатый массив никеля, образованием мелкодисперсной интерметаллической фазы системы  $Mo-Ni$ , которая упрочняет твердый раствор  $Ni_\gamma$ . В образце  $Ti_{50}Ni_{49}Co_1$  также обнаружено упрочнение  $Ni_\gamma$  под влиянием Со, меньшее, чем в  $Ti_{50}Ni_{49}Mo_1$ , но большее, чем в  $Ti_{50}Ni_{50}$ .

Таким образом, добавки Со и Мо сдерживают уплотнение никелевого массива на твердофазной стадии спекания реакционной системы  $Ti-Ni$ . Это, в свою очередь, увеличивает величину необратимой деформации образца с большей пористостью. Упрочнение массива никеля на начальной стадии спекания препятствует его дальнейшему уплотнению и росту контактной поверхности частиц никеля, что

ограничивает диффузионный массоперенос на более поздних этапах спекания системы. Обе добавки дают прирост максимальной накопленной деформации, но Со несколько больше, чем Мо.

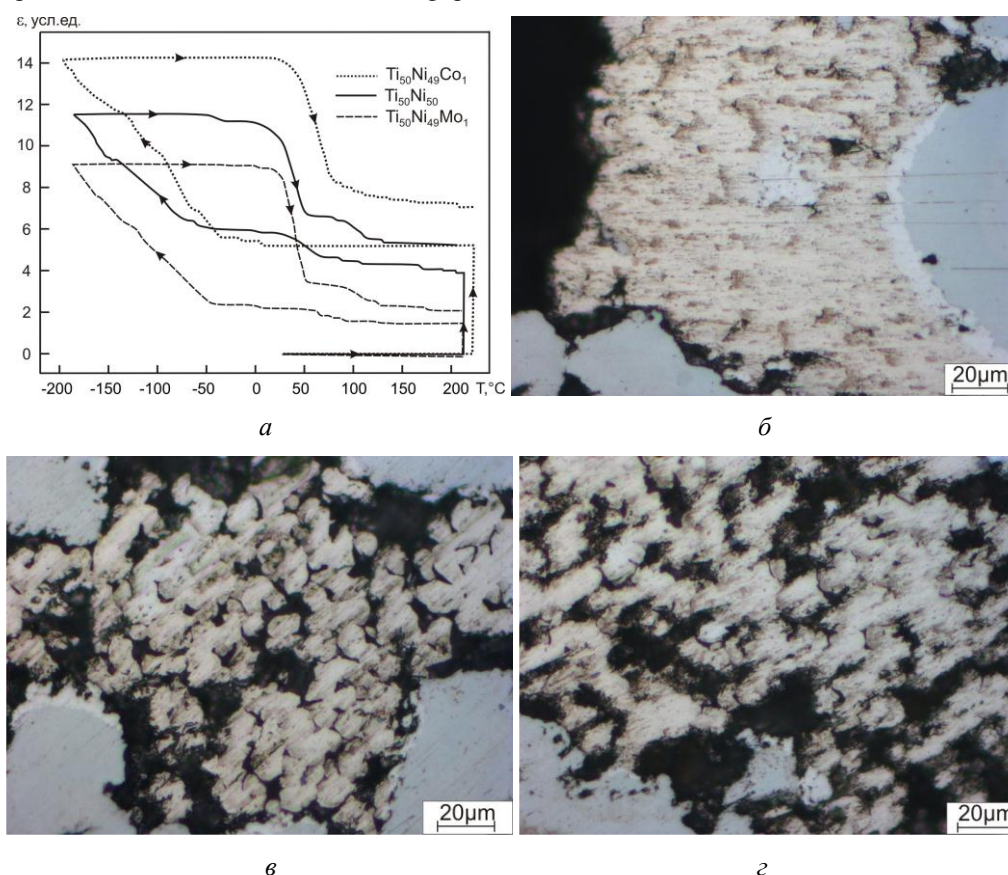


Рис. 2. Свойства и структура пористых сплавов на  $TiNi(Co, Mo)$ , полученных реакционным спеканием при  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 1,5 часовой выдержке: а – температурная зависимость макродеформации; б, в, г – губчатый массив никеля в пористом спеканном сплаве  $TiNi$ ; б – без добавок; в – с добавкой Со; г – с добавкой Мо

Добавка Со приводит к тому, что переход становится близким к одностадийному, а Мо приводит к тому что мартенситное превращение становится более однородным. И Со и Мо приводят к увеличению максимальной накопленной деформации в результате образования температурного мартенсита.

*Статья написана в рамках научного проекта, выполненного при поддержке Программы «Научный фонд Томского государственного университета им. Д.И. Менделеева» в 2015 – 2016 гг.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Том 1. Томск: Изд-во МИЦ, 2011, С. 534.
2. Артюхова Н.В., Моногенов А.Н., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э. Особенности структуры пористого никелида титана при реакционном спекании с добавкой алюминия // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – № 3. – С. 44–49
3. Whitney M., Corbin S. F., Gorbett R.B. Investigation of the mechanisms of reactive sintering and combustion synthesis of  $NiTi$  using differential scanning calorimetry and microstructural analysis // Acta materialia. – 2007. – № 56. – P. 559

**ИЗМЕРЕНИЕ МАГНИТНОЙ ИНДУКЦИИ В А-К ЗАЗОРЕ ДИОДА С МАГНИТНОЙ  
САМОИЗОЛЯЦИЕЙ**

М.Е. Аширбаев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.И. Пушкарев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 2а, 634050

E-mail: [Muhit\\_2008@mail.ru](mailto:Muhit_2008@mail.ru)

**MEASUREMENT OF MAGNETIC INDUCTION IN THE A-K DIODE'S GAP WITH MAGNETIC  
SELF-INSULATION**

M.E.Ashirbayev

Scientific supervisor: Prof., Dr. A.I. Pushkarev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 2a, 634050

E-mail: [Muhit\\_2008@mail.ru](mailto:Muhit_2008@mail.ru)

***Annotation.** This research presents the results of the magnetic field in the A-K gap ion diode with magnetic self-isolation. The studies were performed on the accelerator TEMP-4M, which consists of capacitive storage - voltage impulse generator, double forming line and a diode with magnetic self-insulation. We found there was a discrepancy with the results between the experimental values of the magnetic induction (calculated from sensor readings) and the the simulation program ELCUT may be due to the contribution of electromagnetic interference generated during operation of the ion diode with magnetic self-insulation of electrons.*

Взаимодействие мощных ионных пучков заряженных частиц с твёрдым телом активно исследуется на протяжении более трех десятилетий. Мощные наносекундные ионные пучки используются при обработке и синтезе материалов. Среди известных источников мощных ионных пучков выделяются диодные системы с магнитной изоляцией электронного потока. Исследование распределение индукции магнитного поля в ускоряющем промежутке ионного диода очень важно. В отличие от диода с внешней магнитной изоляцией, в ионном диоде с магнитной самоизоляцией сложно измерить величину магнитной индукции, так как магнитное поле формируется только при работе диода, при приложении напряжения более 200 кВ. Поэтому расчет распределения магнитной индукции в А-К зазоре выполняют по программе ELCUT [1]. Целью выполненных исследований является экспериментальное измерение магнитного поля в А-К зазоре ионного диода с магнитной самоизоляцией.

Исследования выполнены на ускорителе ТЕМП-4М [2], который состоит из емкостного накопителя - генератора импульсных напряжений, двойной формирующей линии и диода с магнитной самоизоляцией. Ускоритель формирует сдвоенные разнополярные импульсы – первый отрицательный (300 - 600 нс, 150 - 200 кВ) и второй положительный (120 нс, 250 -300 кВ). Измерение магнитного поля в А-К зазоре выполнено с помощью датчика, содержащего 10 витков провода диаметром 0.1 мм, диаметр витка 2.4 мм. Расчет индукции магнитного поля выполнен по соотношению [3]:

$$B(t) = \frac{1}{N \cdot S} \int_0^t U(t) dt \quad (1)$$

где  $U$  - напряжение с датчика,  $N$  - число витков,  $S$  – площадь поперечного сечения витка.

На рисунке 1 показана осциллограмма сигнала с датчика магнитного поля и результаты расчета магнитной индукции в А-К зазоре.

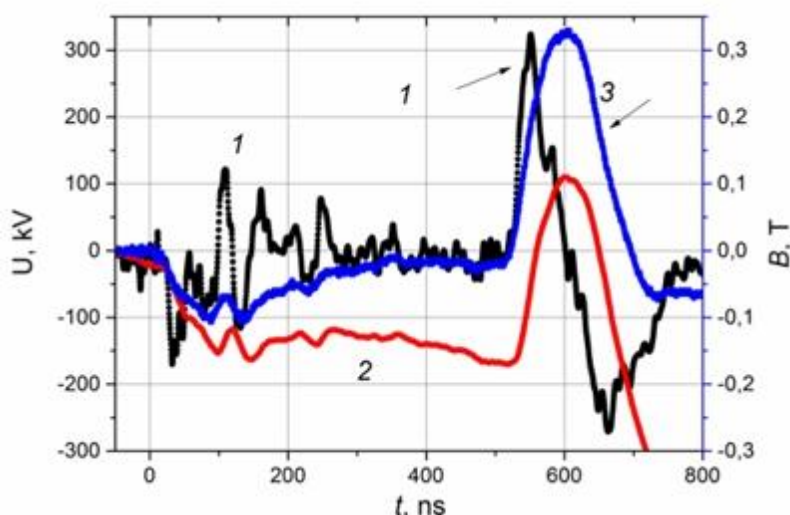


Рис. 1 Осциллограмма сигнала с датчика магнитного поля (1), расчет магнитной индукции в А-К зазоре по показаниям датчика (2) и по программе ELCUT (3)

Выполненные исследования показали значительное расхождение экспериментальных значений магнитной индукции (рассчитанных по показаниям датчика) с результатами моделирования по программе ELCUT. Это может быть связано с вкладом индуктивности датчика и нарушением его работы в режиме контура ударного возбуждения. На рисунке 2 представлена эквивалентная электрическая схема датчика.

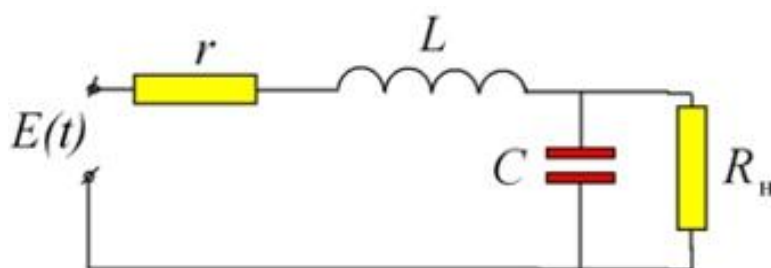


Рис. 2. Эквивалентная схема датчика магнитного поля:  $R_n$  - сопротивление нагрузки,  $r$ ,  $L$  и  $C$  – сопротивление проводника, индуктивность и межвитковая емкость датчика соответственно

Согласно закону электромагнитной индукции, для катушки, находящейся в переменном магнитном поле, электродвижущая сила равна:

$$E(t) = -N \frac{d\Phi}{dt}$$

где  $N$  — число витков,  $\Phi$  — магнитный поток через один виток ( $\Phi = BS$ ).

Тогда из второго уравнения Кирхгофа получим:



$$N \cdot S \frac{dB}{dt} = \frac{L}{R_n} \frac{dU_n}{dt} + U_n \quad \text{где } U_n = R_n \cdot I \quad (2)$$

При большой индуктивности датчика магнитного поля  $L$  первое слагаемое в правой части соотношения (2) будет давать значительный вклад и расчет магнитной индукции по уравнению (1) будет содержать значительную погрешность. Для оценки этой погрешности мы выполнили расчет изменения магнитной индукции по полному току в диоде по программе ELCUT (кривая 4 рис. 1), первого слагаемого в соотношении (2) и сравнение с результатами измерений. Для соленоида диаметром 2.4 мм с 10 витками  $L = 143$  нГн [4]. Сопротивление нагрузки датчика магнитного поля равно волновому сопротивлению сигнального кабеля (50 Ом). Результаты расчетов показаны на рисунке 3.

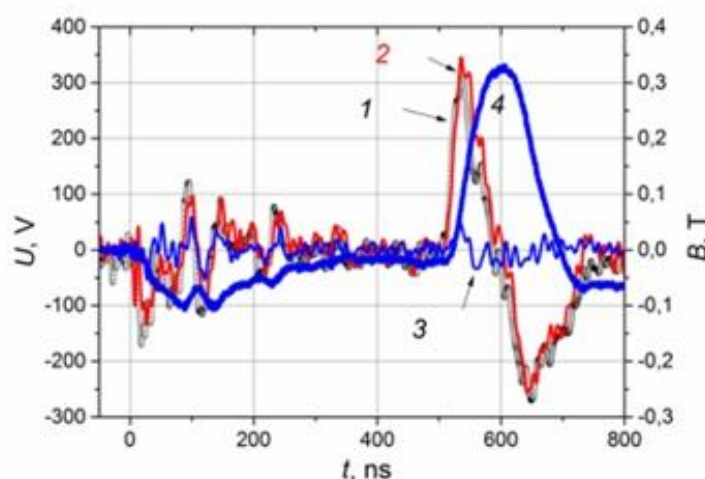


Рис. 3. Осциллограмма сигнала с датчика магнитного поля (1, точки), расчетное напряжение по соотношению 2 при  $L = 0$  (кривая 2), первое слагаемое в правой части соотношения 2 (кривая 3). Кривая 4 - расчет магнитной индукции в А-К зазоре по программе ELCUT

Выполненные исследования показали, что в наших экспериментальных условиях датчик магнитного поля работает в режиме контура ударного возбуждения. Вклад индуктивности датчика в расчетные значения магнитной индукции незначителен. Расхождение экспериментальных значений магнитной индукции (рассчитанных по показаниям датчика) с результатами моделирования по программе ELCUT может быть обусловлено вкладом электромагнитных помех, формируемых при работе ионного диода с магнитной самоизоляции электронов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Наука, проект № 2159.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Pushkarev A.I., Isakova Yu.I. A gigawatt power pulsed ion beam generator for industrial application // Surface & Coatings Technology 228 (2013) S382–S384
3. Степанов А.В., Ремнев Г.Е. Влияние конфигурации магнитного поля ионного диода на параметры ионного пучка // Приборы и техника эксперимента, 2009, №4, с. 1-5.
4. Калантаров П.Л., Цейтлин Л.А. Расчет индуктивностей: Справочная книга. - Л., Энергоатомиздат. Ленингр. отделение, 1986. – 488 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРИДОВ ПО ТОЛЩИНЕ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА  
Э110 ПОСЛЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ**

М.Н. Бабихина

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики В.Н. Кудияров

Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050 E-mail:

m.babihina@mail.ru

**THE INVESTIGATION OF HYDRIDES BULK DISTRIBUTION IN ZIRCONIUM ALLOY E110  
AFTER HYDROGENATION AT GAS ATMOSPHERE**

M.N. Babihina

Scientific supervisor: assistant of General Physics department V.N. Kudiiarov

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

E-mail: m.babihina@mail.ru

***Annotation.** The study of hydrides distribution gradient in bulk of zirconium alloy E110 after hydrogenation was performed by measuring the Vickers microhardness. Hydride layer in the zirconium alloy has formed after hydrogenation at low temperature and high pressure. There is gradient distribution of hydrides and hydrogen in the hydride layer. That was confirmed by analysis of the hydrogen profile which was obtained by glow discharge optical emission spectrometry*

Цирконий и сплавы на его основе обладают малым сечением захвата тепловых нейтронов и высокой коррозионной стойкостью, и нашли широкое применение в ядерной энергетике. В процессе эксплуатации в активной зоне ядерного реактора изделия из циркониевых сплавов подвергаются коррозии и наводороживанию. При этом в циркониевых оболочках тепловыделяющих элементов происходит проникновение водорода преимущественно с внешней стороны и как следствие после эксплуатации наблюдается неравномерное распределение гидридов по толщине стенки твэлов [1-3]. Для проведения механических испытаний оболочечных труб из циркониевых сплавов в обоснование проектных критериев эксплуатации водо-водяных энергетических реакторов необходима подготовка экспериментальных образцов с плотным гидридным слоем у внешней стороны. Такие образцы могут быть подготовлены при наводороживании в среде чистого водорода под давлением (1-2 атм.) и температуре 300-320 °С. В настоящей работе проведена оценка распределения гидридов по толщине специально подготовленных экспериментальных образцов используя металлографический анализ и изучение распределения микротвердости образцов по поперечному шлифу.

**Материал и методика исследований.** Для исследования использовались прямоугольные плоские образцы циркониевого сплава Э110 размерами 20×20×0,6 мм. Образцы подверглись шлифованию для удаления окисной пленки с помощью наждачной бумаги с маркировками по ISO-6344 600, 1500, 2000 и 2500. Наводороживание проводилось на установке GasReactionControllerLP [4] в течение 6 часов при температуре 300-320 °С до концентрации 2500 ppm. Концентрация водорода измерялась на анализаторе RHEN602 фирмы LECO. Анализ распределения водорода в подготовленных образцах осуществлялся на

спектрометре плазмы тлеющего разряда Profiler 2. Микротвердость измерялась с помощью твердомера Виккерса KB 30SPrufttechnikGmbH, схема которого представлена на рисунке 1а.

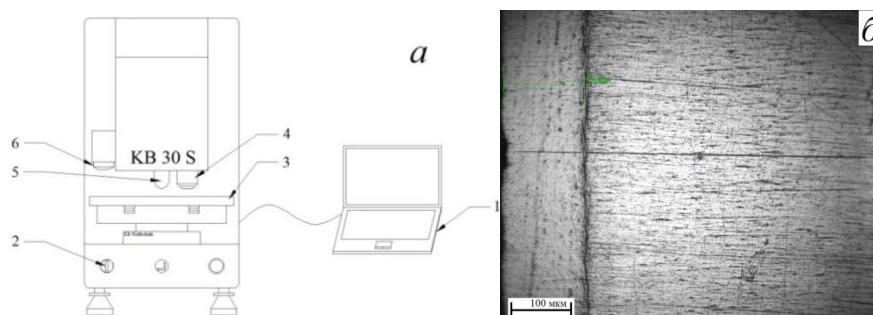


Рис. 1. Схема твердомера Виккерса KB 30SPrufttechnikGmbH (а): 1 – компьютер со специальным программным обеспечением; 2 – кнопка включения питания; 3 – столик; 4 – 20X объектив; 5 – индентор (алмазная пирамидка); 6 – обзорная камера и снимок профиля поперечного шлифа образца циркониевого сплава Э110 после наводороживания(б)

Твердомер Виккерса KB 30SPrufttechnikGmbH состоит из компьютера со специальным программным обеспечением (1) и непосредственно системы для измерения твердости. На лицевой панели системы расположены кнопки питания и экстренной остановки системы (2). Для измерения твердости исследуемый образец помещается на регулируемый во всех трех осях автоматический столик (3). Анализ состояния поверхности и создание фотографий поверхности возможно при использовании объектива (4) с увеличением 20 или с использованием обзорной камеры (6). Индентация поверхности с помощью алмазной пирамидки (5) возможна с нагрузками в диапазоне от 0,01 до 5 кг. После проведения индентации автоматически измеряются длины диагоналей отпечатка, и определяется микротвердость по Виккерсу.

Образцы циркониевого сплава Э110 после наводороживания были залиты в эпоксидную смолу для дальнейшей работы с поперечным шлифом образца. Затем образцы подверглись механической шлифовке и полировке для проведения металлографических исследований. Для исследования особенностей распределения гидридов по толщине образца проводилась серия из 40 измерений микротвердости с одинаковой нагрузкой 0,05 кг. Данные измерений микротвердости дополнены анализом распределения водорода по глубине образца.

**Результаты исследований.** На рисунке 1б представлен снимок поперечного шлифа циркониевого сплава Э110 после наводороживания. Согласно данным оптической микроскопии в результате наводороживания на внешней поверхности образцов имеется плотный гидридный слой толщиной 130 мкм. Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают данный результат.

На рисунке 2а представлены результаты измерения микротвердости поперечного шлифа образца циркониевого сплава Э110. Гидридный слой обладает большей твердостью по сравнению с циркониевой матрицей [5]. Однако в самом гидридном слое имеется градиент распределения твердости. Такой эффект может объясняться тем, что в процессе наводороживания при невысокой температуре и высоком давлении обеспечиваются низкая скорость диффузии при высокой скорости проникновения водорода. Это приводит к тому, что гидриды формируются непосредственно после проникновения водорода вблизи поверхности материала. Последующее проникновение водорода происходит через сформированный гидрид, что ведет к снижению скорости сорбции водорода. Как результат, при низкой скорости



диффузии и невысокой температуре происходит формирование гидридов непосредственно при наводороживании.

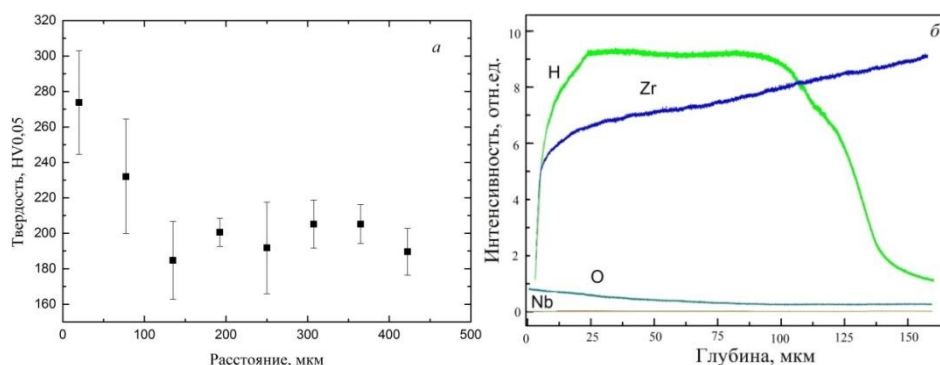


Рис. 2. Результаты измерения микротвердости поперечного шлифа (а) и профиль распределения водорода по глубине наводороженного образца циркониевого сплава Э110 (б)

Уменьшение количества водорода в образце с ростом глубины подтверждает анализ распределения водорода методом спектрометрии плазмы тлеющего разряда (рисунок 2б). С ростом глубины анализа происходит увеличение интенсивности сигнала циркония и небольшое уменьшение интенсивности сигнала водорода. При этом тот факт, что толщина гидридного слоя составляет 130 мкм, так же подтверждается профилем распределения водорода по глубине.

**Заключение.** Исследование распределения микротвердости по поперечному шлифу циркониевого сплава Э110 наводороженного до концентрации 2500 ppm со сформированным гидридным слоем толщиной 130 мкм показало, что в гидридном слое имеется градиент распределения водорода. Такой эффект связан с особенностями наводороживания при низкой температуре и высоком давлении водорода, что обуславливает формирование гидрида непосредственно при наводороживании. Дальнейшее проникновение водорода происходит через сформированный гидрид, что приводит к неравномерному распределению водорода в самом слое. Градиент распределения водорода по глубине подтверждается спектрометрией плазмы тлеющего разряда.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воеводин В. Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики—вызов 21 века //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2007. — №. 2. — С. 10-22.
2. Steuwer A. et al. Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides //Acta Materialia. — 2009. — Т. 57. — №. 1. — С. 145-152.
3. Nagase F. Hydride behavior in Zircaloy cladding tube during high-temperature transients //Journal of Nuclear Materials. — 2011. — Т. 415. — №. 1. — С. 117-122.
4. Кудияров В. Н., Лидер А. М. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса GasReactionControllerLP. — 2013. - №.10. — С. 3466-3471.
5. Rico A. et al. Nanoindentation measurements of the mechanical properties of zirconium matrix and hydrides in unirradiated pre-hydrided nuclear fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. — 2014. — Т. 452. — №. 1. — С. 69-76.

**STUDIES OF THE DISTRIBUTION OF MICROHARDNESS BY THE DEPTH OF ZIRCONIUM ALLOY E110 AFTER IRRADIATION WITH PULSED ELECTRON BEAM AND HYDROGENATION**

M.N. Babihina

Scientific supervisor: assistant of General Physics department V.N. Kudiiarov

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

E-mail: [m.babihina@mail.ru](mailto:m.babihina@mail.ru)

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ ПО ГЛУБИНЕ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ**

М.Н. Бабихина

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики В.Н. Кудияров

Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050 E-mail:

[m.babihina@mail.ru](mailto:m.babihina@mail.ru)

***Annotation.** Проведено исследование влияния облучения импульсным электронным пучком и последующего наводороживания на распределение микротвердости по поперечному шлифу циркониевого сплава Э110. Показано, что наводороживание приводит к незначительному росту твердости только на небольшой глубине, что говорит о том, что водород не проникает в глубину образцов, а локализуется в тонком поверхностном слое. Такой результат подтверждается исследованием распределения водорода по глубине циркониевого сплава после облучения и наводороживания.*

Zirconium and its alloys are some of the most important elements of the core nuclear power reactors. Also, zirconium has a low neutron capture cross section and good corrosion resistance. However, during operation of the nuclear reactor components, zirconium products exposed to such hydrogenation and hydrogen embrittlement can be destructed. To prevent the penetration of hydrogen in zirconium alloys surface modification of zirconium alloys with pulsed electron beams (IEP) is used. This is due to the fact that after inoculation the surface layer of material is formed of about 10 microns, which stores hydrogen under hydrogenation [1, 2]. To confirm this effect the distribution of microhardness of the depth of the samples of zirconium alloy E110 after irradiation by a pulsed electron beam and hydrogenation is investigated in the present study.

**Material and methods of research.** For the purpose of study the samples of zirconium alloy E110 were made with the dimensions  $20 \times 20 \times 0,6$ . Irradiation of the samples was carried out on the "Solo" in ISE SB RAS, with the two sides at the energy density of  $18 \text{ J / cm}^2$ , pulse number 3, and pulse duration 50 ms. Hydrogenation was performed at installation Gas Reaction Controller [3] at 2 atm., temperature of  $350^\circ \text{C}$  and the concentration of 500 ppm. Analysis of the distribution of hydrogen in the prepared samples was carried out on a glow discharge plasma spectrometer Profiler 2. Microhardness of a series of 40 measurements at a load of 50 g was measured with a hardness HV-1000 diagram which is shown in Figure 1.

The micro-hardness on Vickers HV-1000 consists of a table (1) on which the sample is placed up to a height with 40X objective (2). Then a test load with the handle adjustment test force is set up (3).

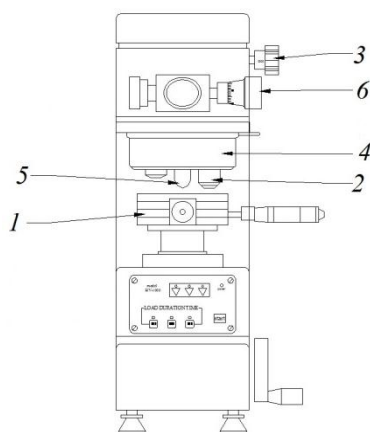


Fig. 1. Scheme for Micro-Hardness Vickers HV-1000: 1 - table; 2 - 40X lens; 3 - handle adjustment test force; 4 - rotating head; 5 - indenter; 6 - measuring flywheel

After moving the rotating head (4) on the indenter (5) begin to carry out surface diamond pyramid indentation. After this change the position of the rotating heads on the 40X objective lens and eyepiece lens to find the imprint of diamond pyramid on the sample surface. Then the length of the diagonal of the resulting print with a flywheel is measured (6). Next the length of the diagonal in the 40X lens is defined on the scale flywheel. Then the hardness is determined by the formula (1):

$$HV = 1,8544 * \frac{F}{\left(\frac{d}{40}\right)^2}, \quad (1)$$

where d - diagonal indentation in the 40X lens; F- test force in kilograms; 40 - lens magnification.

**The results of the studies.** Figure 2 shows the distribution of micro transverse sections of zirconium alloy E110 after irradiation with pulsed electron-beam irradiation and after the IEP and hydrogenation.

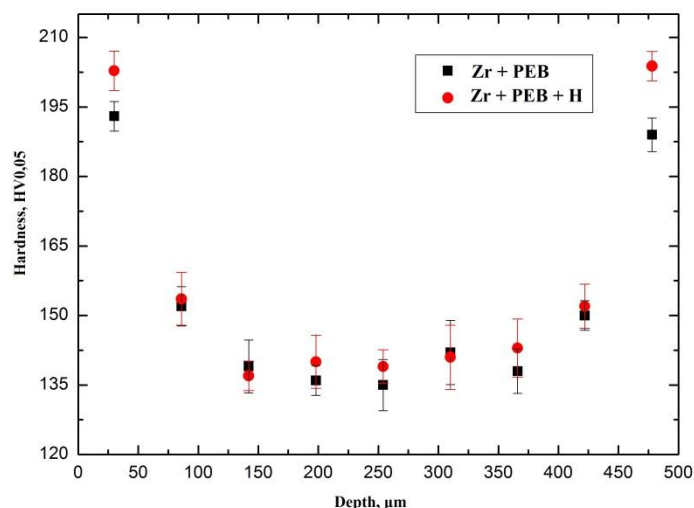
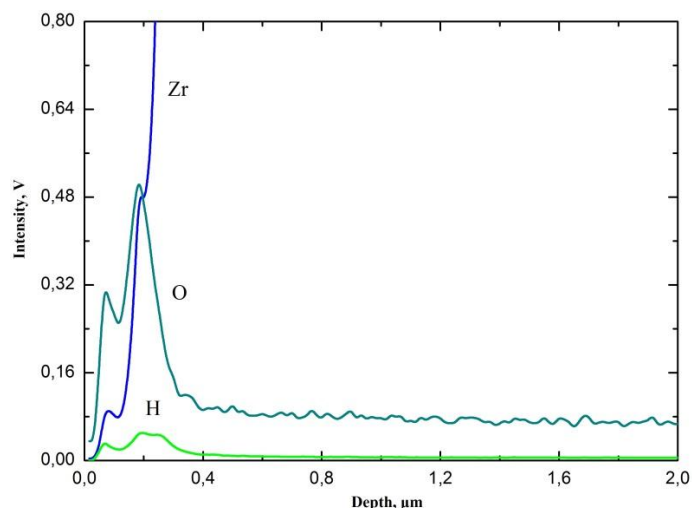


Fig. 2. Distribution of Micro transverse sections of zirconium alloy E110 after irradiation and after irradiation IEP IEP and hydrogenation

Pulsed electron beam irradiation at an energy density of 18 J / cm<sup>2</sup> and 3 pulses 50 microseconds each leads to surface hardening of zirconium alloy E110, which is associated with structural-phase changes in the surface layers of the material as a result of high-speed heating and rapid cooling during irradiation [1-2] . As shown in

Figure 2 microhardness value is  $\sim 195 \text{ HV}_{0,05}$  to a depth of 50 microns and it decreases with further increase in depth to  $\sim 140 \text{ HV}_{0,05}$ . Subsequent hydrogenation at  $350^\circ \text{C}$  and a hydrogen pressure of 2 atm. with the concentration of 500 ppm hardness increases only to a depth of 50 microns. This result is due to the fact that after the irradiation of EPI hydrogen zirconium alloy at the above settings hydrogenation is localized in the surface layer and does not penetrate into the depth of the material.

To determine the localization of hydrogen after the hydrogenation of the samples before and after irradiation IEP the distribution of hydrogen in depth with a spectrometer Profiler-2 is investigated. The results of the study are presented in Figure 3. As it was shown by the studies hydrogen is concentrated in the surface layer of the material after modifying zirconium alloy E110 with a pulsed electron beam [2].



*Fig. 3. The distribution of elements in the depth of zirconium alloy E110 after irradiation IEP and hydrogenation*

**Conclusion.** In this paper we investigated the distribution of Micro transverse sections of zirconium alloy E110 after pulsed electron beam irradiation and subsequent hydrogenation. Studies have shown that pulsed electron beam irradiation at the energy density of  $18 \text{ J/cm}^2$  for three 50 ms pulses each increases the microhardness of the layer 50 to a depth of about 1.5 microns in time. Subsequent hydrogenation to a concentration of 500 ppm leads to the increase of hardness at a depth of 50 microns, which is associated with the localization of hydrogen in the surface layer during hydrogenation. This result is confirmed by the study of the hydrogen distribution in the depth of zirconium alloy E110 after irradiation and hydrogenation.

### References

1. Chernov I.P., Pushilina N.S., Chernova E.V., Lider A.M., Ivanova S.V. Influence of Hydrogen on the Properties of Zr–1%Nb Alloy Modified by a Pulsed Electron Beam // Technical Physics. - 2013 - Vol. 58 - №. 9. - p. 1280-1283
2. Pushilina N. S. et al. Hydrogen effect on zirconium alloy surface treated by pulsed electron beam // Journal of Nuclear Materials. – 2015. - №456. – C. 311-315.
3. Kudiiarov V. N. et al. Application of automated complex Gas Reaction Controller for hydrogen storage materials investigation // Advanced Materials Research. – 2013. – T. 740. – C. 690-693.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НА  
МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ  $Ti_{50}Ni_{45,7}Mo_{0,3}V_4$  С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ  
ФОРМЫ**

Г.А. Байгонакова, Е.С. Марченко, А.А. Клопотов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Э. Гюнтер

НИИ Медицинских материалов и имплантатов с памятью формы при ТГУ,

Россия, г. Томск, ул. 19 гв. Дивизии, 17, 634045

E-mail: gat27@mail.ru

**EFFECT OF HEATTREATMENT ON PHYSICAL PROPERTIES AND MARTENSITIC  
TRANSFORMATION OF  $Ti_{50}Ni_{45,7}Mo_{0,3}V_4$  ALLOY WITH SHAPE MEMORY EFFECTS**

G.A. Baigonakova, E.S. Marchenko, A.A. Klopotov

Scientific Supervisor: Dr. V.E. Gunter

SRI of Medical Materials and implants with shape memory at TSU,

Russia, Tomsk, Guards Division 19, 17, 63404

E-mail: gat27@mail.ru

***Annotation.** Results of research of influence of isothermal annealing temperatures at 723, 923 and 1123 K for 1 hour on the martensitic transformations in  $Ti_{50}Ni_{47,7}Mo_{0,3}V_2$  alloy are presented. It is revealed that temperature dependences of resistance curves have a form, characteristic for the alloys on the basis of TiNi possessing by a two-stage character of the martensitic transformations  $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ . Characteristic temperatures of martensitic transformations in the studied alloy are determined and their dependences on annealing temperature are constructed.*

**Введение.** Среди различных сплавов с эффектом памяти формы важное место по практическому применению занимают сверхэластичные сплавы на основе TiNi, которые широко используются в медицине в качестве новых функциональных биосовместимых материалов [1]. Легирование сплавов на основе никелида титана ванадием приводит к изменению физико-механических свойств и структурно-фазовых состояний [2]. В литературе не достаточно много внимания уделено исследованиям влияния легирования ванадием на физико-механические свойства и структурно-фазовые состояния в тройных сплавах на основе никелида титана [3], а работы по многокомпонентным сплавам TiNi(Mo,V) отсутствуют. В связи с этим в данной работе поставлена цель: провести исследование влияния термической обработки на МП и физико-механические свойства в сплаве  $Ti_{50}Ni_{45,7}Mo_{0,3}V_4$ .

**Материалы и методы исследования.** Исследуемый сплав  $Ti_{50}Ni_{45,7}Mo_{0,3}V_4$  выплавлен в индукционной печи путем переплава губчатого Ti и Ni марки Н1 с добавлением легирующих элементов Mo и V. Из полученных слитков электророзионным методом были вырезаны образцы, которые подвергались изотермическим отжигам в электровакуумной печи при температурах 723, 923 и 1123 К в течение 1 часа с последующим медленным охлаждением в печи до комнатной температуры.

Рентгеноструктурные исследования образцов были проведены на дифрактометре ДРОН-4 в  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$  излучении. Измерение температурной зависимости электрического сопротивления осуществляли потенциометрическим методом. По зависимостям электросопротивления сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45,7}\text{Mo}_{0,3}\text{V}_4$  исследовались последовательности МП и характеристические температуры.

**Результаты и обсуждение.** На основе рентгенофазового анализа установлено, что в исходном состоянии в сплаве  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45,7}\text{Mo}_{0,3}\text{V}_4$  при комнатной температуре имеет место многофазная смесь: интерметаллид на основе никелида титана  $\text{TiNi}(\text{Mo},\text{V})$ , находящийся в трех кристаллографических модификациях (аустенитная B2-фаза, мартенситные фазы со структурой R и B19') и соединение  $\text{Ti}_2\text{Ni}(\text{V})$ .

Для определения интервалов МП в сплаве  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45,7}\text{Mo}_{0,3}\text{V}_4$  были получены температурные кривые электросопротивления сплава в исходном состоянии и после изотермических отжигов при 723, 923 и 1123 К (рис. 1). Особенности изменения кривых электросопротивления  $\rho(T)$  при охлаждении и нагреве имеют характерный вид для сплавов на основе  $\text{TiNi}$ , обладающих двухстадийным характером МП  $\text{B2} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{B19}'$  [1, 2].

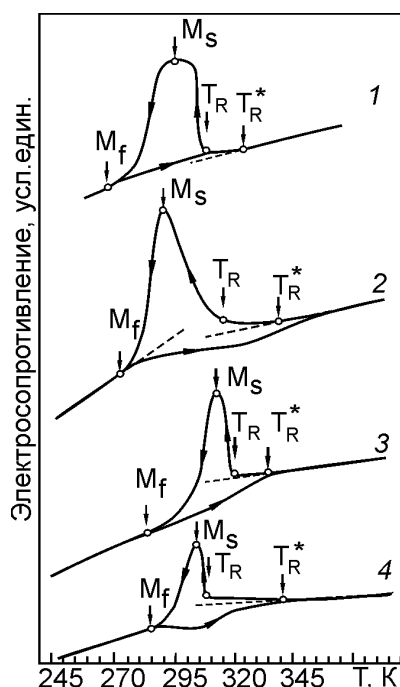


Рис. 1. Температурная зависимость кривых электросопротивления  $\rho(T)$  сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45,7}\text{Mo}_{0,3}\text{V}_4$  без отжига и после изотермических отжигов в течении 1 часа при разных температурах: 1 – без термообработки; 2 – отжиг 723 К; 3 – отжиг 923 К; 4 – отжиг 1123 К. Точками на кривых  $\rho(T)$  показаны соответствующие характеристические температуры МП  $T_R^*$ ,  $M_S$  и  $M_f$ . ( $T_R$  – температура начала интенсивного роста электросопротивления в области МП,  $T_R^*$  – температура отклонения от линейной зависимости на кривой  $\rho(T)$ , соответствующая началу МП  $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ )

Видно, что изотермический отжиг сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45,7}\text{Mo}_{0,3}\text{V}_4$  при разных температурах приводит к заметному изменению формы  $\rho(T)$  и не оказывает заметного влияния на положение и ширину температурной области МП (рис. 1). Начало отклонения от линейной зависимости на кривых  $\rho(T)$  при охлаждении ( $T_R^*$ ) отражает температуру начала предпереходного состояния, при которой происходит образование промежуточных структур сдвига (ПСС), возникающие перед образованием R мартенсита. Дальнейшее понижение температуры приводит к перестройке областей с ПСС в кристаллы мартенсита R-фазы, это явление отражается в значительном росте электросопротивления на кривой  $\rho(T)$  (температура  $T_R$  на рис. 1) и соответствует МП  $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ . Значительное изменение формы температурных зависимостей  $\rho(T)$  в области МП отражает разные по значениям интервалы  $T_R^* - T_R$ ,  $T_R - M_S$  и  $M_S - M_f$ . При этом величина температурного интервала всего МП  $T_R^* - M_f$  при температуре отжига 723 К превышает все значения, полученные в исходном состоянии и после отжигов при температурах 923 К и

113 К. Резкое понижение электросопротивления при охлаждении в области максимума на кривых  $\rho(T)$  соответствует температуре  $M_S$  начала прямого МП  $R \rightarrow B19'$ . Температура конца прямого МП на кривых  $\rho(T)$  соответствует точке  $M_f$  [1].

Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что с ростом температуры отжига характеристические температуры МП имеют схожий характер изменения, сопровождаемый увеличением значений относительно величин исходного состояния. Температура  $T_R$  незначительно повышается относительно исходного состояния при 1123 К (рис. 2, кривая 2). После отжига при 723 К характеристические температуры прямого МП ( $M_S$ ,  $M_f$ ) снижены  $\sim$  на 15 К по сравнению с исходным состоянием сплава (рис. 2, кривые 3 и 4). Температурные интервалы МП  $B2 \rightarrow R$  и  $R \rightarrow B19'$  после отжига снижаются относительно исходного состояния (рис. 2, кривые 1 и 2). Такое уменьшение температурных интервалов МП ( $T_R - M_S$ ) и ( $M_S - M_f$ ) от температуры отжига отражают тот факт, что происходит изменение структурно-фазового состояния, которое влияет на подвижность межфазных границ при МП и на величину движущей силы МП (рис. 3).

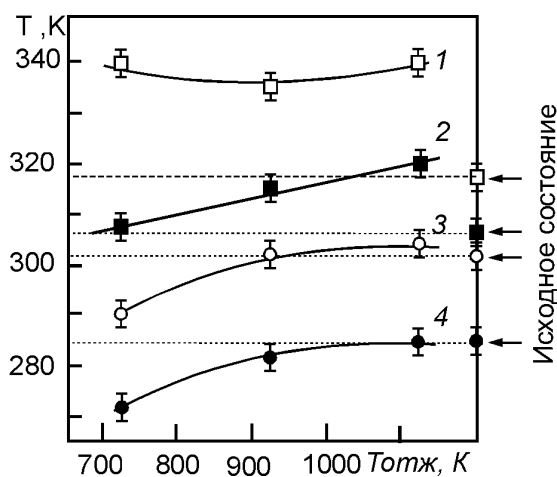


Рис. 2. Зависимость характеристических температур мартенситного превращения  $T_R^*$  (кривая 1),  $T_R$  (кривая 2),  $M_S$  (кривая 3) и  $M_f$  (кривая 4) от температуры отжига в сплаве  $Ti_{50}Ni_{45,7}Mo_{0,3}V_4$

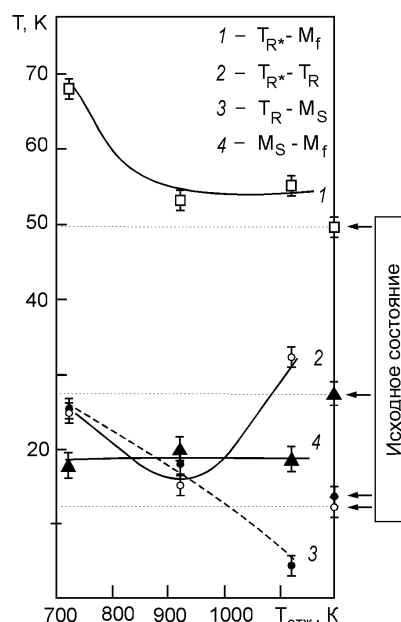


Рис. 3. Зависимость интервала всего МП  $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$   $T_R^* - M_f$  (кривая 1),  $T_R^* - T_R$  (кривая 2),  $M_S - T_R$  (кривая 3) и МП  $R \rightarrow B19'$   $M_S - M_f$  (кривая 4) от температуры отжига в сплаве  $Ti_{50}Ni_{45,7}Mo_{0,3}V_4$

Таким образом, отжиг сплава  $Ti_{50}Ni_{45,7}Mo_{0,3}V_4$  приводит к заметному изменению формы кривых электросопротивления в интервале МП при незначительном изменении характеристических температур МП. Установлено, что низкотемпературный отжиг при 723 К снижает температуры прямого мартенситного превращения ( $M_S$ ,  $M_f$ )  $\sim$  на 15 К, увеличение температуры отжигов до 1123 К сопровождается смещением этих характеристик в область более высоких температур.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н. и др. Медицинские материалы с памятью формы. – Томск: НПП МИЦ, Т.1.,2011. — 533 с.
2. Марченко Е.С. Структурно-фазовые состояния и физико-механические свойства сплавов на основе никелида титана, легированных ванадием и ниобием: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Барнаул, 2012. – 20 с.
3. Байгонакова Г.А., Марченко Е.С., Клопотов А.А. // Сб. научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск: ТПУ. – 2014. – С. 33–35.



**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ RE-186 НА ЦИКЛОТРОНЕ ДЛЯ  
ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ**

А.А. Баулин, В.М. Головков, А.М. Большаков

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук В.М. Головков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: baulin.91@mail.ru

**DEVELOPMENT OF THE SCIENTIFIC FOUNDATIONS OF THE OBTAINED RE-186 ON THE  
CYCLOTRON FOR NUCLEAR MEDICINE**

A.A. Baulin, V.M. Golovkov, A.M. Bolshakov

Scientific Supervisor: candidate of Physical and Mathematical Sciences V.M.Golovkov

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

E-mail: baulin.91@mail.ru

***Annotation.** The article is devoted to the complex research on the development of the scientific foundations of Re-186 cyclotron for nuclear medicine. Described in detail experimental technique for obtaining Re-186 with high specific activity. Experimentally measured reaction cross section  $W-186(d, 2n)Re-186$  in the energy range of deuterons from the reaction threshold to 13 MeV. Displaying experimental substantiation of possible obtaining Re-186 in sufficient quantities for the synthesis of a radiopharmaceutical (RFP). Are shown a comparison with the results of other studies.*

Выбор изотопа, который будет использоваться в ядерной медицине, зависит от характеристик опухоли:  $\alpha$ -излучатели будут хорошо подходить для микроскопического заболевания, тогда как  $\beta$  - излучатель будет использоваться для миллиметровой опухоли. Многие изотопы рассматриваются для такого применения, среди них Re-186[1,2].

Целью работы является обоснование возможности наработки в достаточном количестве для синтеза в РФП Re-186, путем экспериментального исследования сечения реакции и определения выхода Re-186 при облучении дейтронами для использования в ядерной медицине.

В ряде работ [2,3,4] было показано, что использование дейтронов позволяет увеличить выход продукции, чем с использованием протонов.  $^{186}Re$  в основном производится в ядерном реакторе, используя обогащенную мишень  $^{185}Re$ , но этот метод приводит к получению  $^{186}Re$  с низкой удельной активностью. Альтернативным, более эффективным, является метод ускорения дейтронов с вольфрамовой мишенью на циклотроне, который позволяет выделить нуклид без носителей.

Для измерения сечения реакции  $^{nat}W(d, 2n)^{186}Re$  использовали пластину из металлического вольфрама толщиной 1,55 мм и площадью 6,9387 см<sup>2</sup> природного изотопного состава. Мишень облучали пучком дейтронов с энергией 13,6 МэВ и током 4 мкА в течение 15 минут на циклотроне Р7М. После облучения мишень выдерживали 20 минут. Для нахождения флюенса дейтронов использовали титановую фольгу, толщиной 40 мкм и площадью 6,9387 см<sup>2</sup>, которую помещали перед вольфрамовой пластиной.

Эффективное сечение реакции  $^{nat}\text{Ti}(d,x)^{48}\text{V}$  приняли за 290 мбарн, которое соответствует энергии 13,6 МэВ[5,6].

После облучения, мишень послойно стравливали смесью азотной и плавиковой кислот в соотношении 1:2 при температуре 100°C. Режим травления подбирался исходя из химических свойств вольфрама[7]. Активность каждого слоя, которую определяли на полупроводниковом спектрометре «InSpector 2000». В таблице 1 приведены данные эксперимента.

Таблица 1

Данные эксперимента

№	Масса стравленного слоя ΔМ, г	Активность слоя А, КБк	Эффективное сечение σ, мБарн	Энергия дейтронов ΔЕ <sub>d</sub> , МэВ	Выход $^{186}\text{Re}$ , МБк·мкА <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup>
1	0,174	79,38	4,35E+02	12,63/10,98	0,282
2	0,9607	429,52	4,27E+02	10,98/10,55	1,532
3	0,2362	89,1	3,60E+02	10,55/9,93	0,318
4	0,3309	117,28	3,38E+02	9,93/9,05	0,417
5	0,4475	116,56	2,49E+02	9,05/8,50	0,414
6	0,2681	48,73	1,73E+02	8,50/7,89	0,171
7	0,2825	32,19	1,09E+02	7,89/7,13	0,114
8	0,3407	23,70	6,64E+01	7,13	0,082

Как было указано ранее, было стравлено восемь слоев облученной мишени, после чего рассчитано эффективное сечение и потеря энергии налетающих дейтронов для каждого слоя. На рисунке 1 показана зависимость эффективного сечения σ от энергии налетающих дейтронов ΔЕ<sub>d</sub> по реакции  $^{186}\text{W}(d,2n)^{186}\text{Re}$ , а так же показано сравнение с результатами других работ.

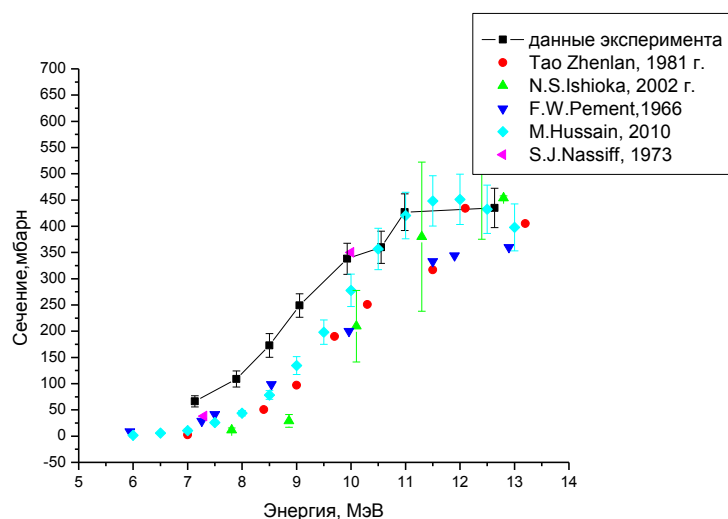


Рис.1. Зависимость эффективного сечения от энергии дейтронов

На графике видно, что сечение плавно убывает с уменьшением энергии налетающих дейтронов, максимальный пик сечения наблюдается в интервале энергий налетающих дейтронов 12 ÷ 13 МэВ, при значениях энергии дейтронов ниже 12 МэВ количество образовавшихся ядер рения будет плавно спадать. Отсюда можно сделать вывод, что наибольший выход ядер рения будет наблюдаться на той глубине, на которой дейтроны будут взаимодействовать с ядрами вольфрама в диапазоне энергий 12 ÷ 13 МэВ. В таблице 1 приведена энергетическая зависимость выхода Re-186. Суммарный выход целевого

изотопа Re-186 составляет 3,34 МБк·мкА<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Полученный результат хорошо согласуется с результатами полученными другими авторами в работах [8,9,10,11,12], целевой выход Re-186 является достаточным для наработки его для ядерной медицины.

В данной работе представлено экспериментальное обоснование возможности наработки Re-186 с высокой удельной активностью в достаточном количестве для синтеза в РФП. Измерение сечения реакции показало, что максимальный выход изотопов Re-186 будет наблюдаться в интервале энергии дейтронов 12 ÷ 13 МэВ. Проекционный суммарный выход, который составляет 3,34 МБк·мкА<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>, является достаточным для наработки Re-186 в медицинских целях. В работе предложена комплексная методика по наработке Re-186 включающая стадии изготовления и облучения мишени на циклотроне, а так же выделение нуклида без носителей, соответственно с высокой удельной активностью, чего нельзя добиться при наработке Re-186 на реакторе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изотопы: свойство, получение, применение. Под ред. В.Ю. Баранов. В.2,Т. 2. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 728с.
2. Guertin A., Duchemin C., Haddad F., Michel B.N., Métiviera V. Measurements of <sup>186</sup>Re production cross section induced by deuterons on <sup>nat</sup>W target at ARRONAX facility // Elsevier - ScienceDirect. - 2014. – №41, дополнение.–С. e16–e18.
3. Tárkányi F., Hermanne A., Takács S., Ditrói F., Kovalev F., Ignatyuk A.V. New measurement and evaluation of the excitation function of the <sup>186</sup>W(p,n) nuclear reaction for production of the therapeutic radioisotope <sup>186</sup>Re // Elsevier - ScienceDirect. - Ноябрь 2007.– №2. – С. 389–394.
4. Gary J. Ehrhardt, Alan R. Ketring, Lynn M. Ayers. Reactor-produced radionuclide's at the University of Missouri Research Reactor // Elsevier - ScienceDirect. - Апрель 1998.– Т.49.– №4.– С. 295–297.
5. Немец О.Ф., Гофман Ю.Ф. Справочник по ядерной физике. - Киев: Наукова думка, 1975. – 390 с.
6. Recommended cross sections for <sup>nat</sup>Ti(d,x)<sup>48</sup>V reaction // International Atomic Energy Agency (IAEA) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www-nds.iaea.org/medical/tid48v0.html> - 10.11.2014.
7. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. — М.: Мир, 1972. — Т. 2. — 347 С.
8. Ishioka N.S., Watanabe S., Osa A., Koizumi M., Matsuoka H., Sekine T. Excitation functions of rhenium isotopes on the <sup>nat</sup>W(d,xn) reactions and production of No-carrier-added <sup>186</sup>Re // Journal of Nuclear Science and Technology. - 2002. - №2.–С.1334-1337.
9. Alekseev I.E., Lazarev V.V. Cyclotron Production and Radiochemical Isolation of the Therapeutical Radionuclide <sup>186</sup>Re // Radiochemistry. - 2006. - Т.48.– №5. - С. 497-500.
10. Pement F.W., Wolke R.L. Compound-statistical features of deuteron-induced reactions. II. The compound nucleus and stripping-evaporation mechanisms in (d,2n) reactions // Nuclear Physics. - 1966. - Т.2.– №86. - С. 429–442.
11. Hussain M., Sudar S., Aslam M.N., Ahmad R., Malik A.A., Qaim S.M. Evaluation of charged particle induced reaction cross section data for production of the important therapeutic radionuclide <sup>186</sup>Re // Radiochimica Acta. - 2010. - №98. - С. 385–395.
12. Nassiff S.J., Munzel H. CROSS SECTIONS FOR THE REACTIONS <sup>66</sup>Zn(d,n)<sup>67</sup>Ga, <sup>52</sup>Cr(d,2n)<sup>52</sup>GmN AND <sup>186</sup>W(d,2n)<sup>186</sup>Re. // Radiochimica Acta. - 1973. - Т.19.– №3. - С. 97–99.

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И СКОРОСТИ НА ПРОЦЕСС ДКУП ТИТАНОВОГО ОБРАЗЦА

А.С. Бодров, А.С. Зелепугин

Научный руководитель: д.ф.-м.н. С.А. Зелепугин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [alex.bodrov@mail.ru](mailto:alex.bodrov@mail.ru)

## INFLUENCE OF PRESSURE AND VELOCITY ON THE DCAP PROCESS OF TITANIUM SPECIMEN

A.S. Bodrov, A.S. Zelepugin

Scientific supervisor: Prof. S.A. Zelepugin

National Research Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050

E-mail: [alex.bodrov@mail.ru](mailto:alex.bodrov@mail.ru)

**Annotation.** Deformation of a titanium square cross section specimen during dynamic channel-angular pressing was numerically investigated in 3D statement for dynamic scheme of loading. The influence of pressure and velocity of the sample on the DCAP process was studied. Regions of stable and unstable passage of the sample through channels were found.

Получение объемных наноструктурных и ультрамелкозернистых материалов является одним из активно развиваемых направлений в современном материаловедении. Динамическое канально-угловое прессование (ДКУП) – один из методов получения таких материалов посредством интенсивной пластической деформации. Данный метод является вариантом метода равноканального углового прессования, позволяющим повысить скорость пластического деформирования образца. Экспериментальные исследования показывают, что необходимо широкомасштабное численное исследование процессов ДКУП для выявления особенностей интенсивного пластического деформирования и установления эффективных параметров данных процессов.

В данной работе численное моделирование процесса ДКУП проводится в трехмерной постановке в рамках упругопластической модели среды. Используется модель повреждаемой среды, характеризующаяся возможностью зарождения и эволюции в ней микроповреждений. Система уравнений, описывающая нестационарное адиабатическое движение сжимаемой среды состоит из уравнений неразрывности, движения, энергии [1, 2]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \frac{\rho d v_i}{d t} = \sigma_{ij,j}, \quad \frac{d E}{d t} = \frac{1}{\rho} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij},$$

где  $\rho$  – плотность;  $t$  – время;  $\mathbf{v}$  – вектор скорости с компонентами  $v_i$ ;  $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + S_{ij}$  – компоненты тензора напряжений;  $P = P_c$  ( $\rho/\rho_c$ ) – среднее давление,  $P_c$  – давление в сплошной компоненте (неповрежденной части) вещества;  $S_{ij}$  – компоненты девиатора напряжений;  $E$  – удельная внутренняя энергия;  $\varepsilon_{ij}$  – компоненты тензора скоростей деформаций.

Моделирование разрушений проводится с помощью кинетической модели активного типа, определяющей рост микроповреждений, непрерывно изменяющих свойства материала и вызывающих релаксацию напряжений:

$$\frac{dV_f}{dt} = \begin{cases} 0 & \text{при } (|P_c| \leq P^* \text{ или } (P_c > P^* \text{ и } V_f = 0)) \\ -\text{sign}(P_c) K_f (|P_c| - P^*) (V_2 + V_f) & \text{при } (P_c < -P^* \text{ или } (P_c > P^* \text{ и } V_f > 0)) \end{cases}$$

Давление в неповрежденном веществе считается функцией удельного объема сплошной части вещества и удельной внутренней энергии и во всем диапазоне условий нагружения определяется с помощью уравнения состояния типа Ми-Грюнайзена, в котором коэффициенты подбираются на основе констант ударной адиабаты Гюгонио. Определяющие соотношения связывают компоненты девиатора напряжений и тензора скоростей деформаций и используют производную Яуманна. Для описания пластического течения используется условие Мизеса. Учтены зависимости модуля сдвига и динамического предела текучести от температуры и уровня поврежденности материала. Для решения задачи используется модифицированный метод конечных элементов без глобальной матрицы жесткости, предназначенный для решения задач высокоскоростного нагружения.

Процесс ДКУП моделируется на примере титановых образцов сечением 16x16 мм, длиной 65 мм. Угол пересечения каналов составляет 90° с наклонной площадкой под углом 45° в области внешнего угла. На тыльной поверхности образца задается постоянная нагрузка  $P_0$ , моделирующая давление пороховых газов - динамическая схема нагружения. На границах каналов ставится условие жесткой стенки [3]. В расчетах высота наклонной площадки равна 4 мм. Варьируется величина нагрузки  $P_0$  и расстояние  $H_0$  от лицевой поверхности образца до внешнего угла пересечения каналов.

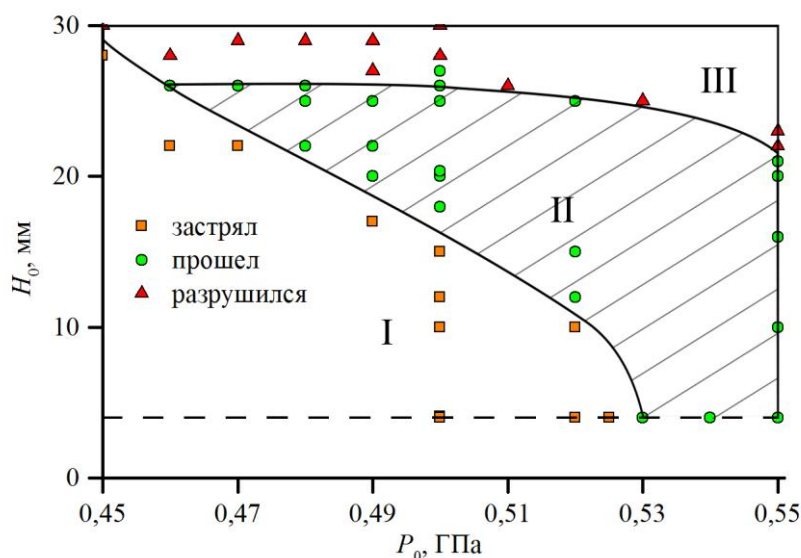


Рис. 1. Диаграмма процесса ДКУП титанового образца.

Анализ результатов численных расчетов позволяет определить область значений параметров  $P_0$  и  $H_0$ , для которых обеспечивается успешное прохождение титанового образца по каналам (Рис. 1). Область  $P_0 - H_0$  разбита на три зоны: в зоне I образец застревает, зона II соответствует успешному прохождению образца по каналам, зона III – неустойчивому прохождению и разрушению образца. Минимальное значение  $H_0$  ограничено высотой наклонной площадки (штриховая горизонтальная линия на рис. 1).

При постоянном значении  $P_0$  с увеличением параметра  $H_0$  возрастает расстояние, которое в равноускоренном режиме проходит образец до начала деформирования, при этом увеличивается скорость прохождения образца через пересекающиеся каналы. В результате повышается скорость деформирования материала, происходит рост температуры в образце, особенно в области его контакта со стенками каналов. Образец с увеличением скорости сильнее растягивается в направлении продольной оси, а в верхней части образца наблюдается увеличение области, содержащей микрповреждения. На рис. 2 приведены графики изменения во времени средней скорости образца при постоянном значении  $P_0$ , равном 0,55 ГПа, для выбранных значений  $H_0$ .

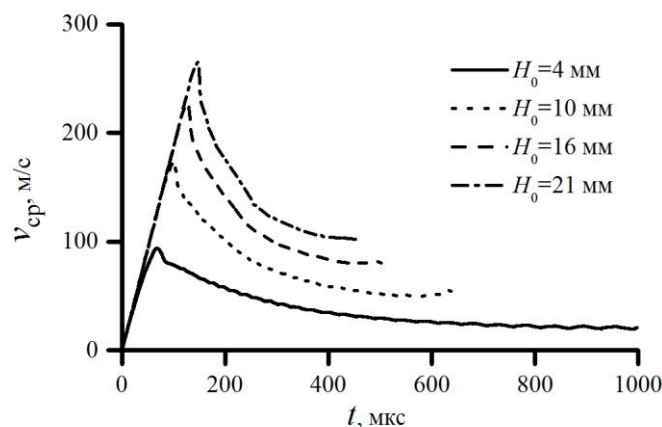


Рис. 2. Изменение средней скорости образца при  $P_0=0,55$  ГПа для фиксированных значений  $H_0$

Линейная часть графиков соответствует равноускоренному движению образца по вертикальному каналу, причем ускорение определяется величиной  $P_0$ , и в данном случае равно  $1,874 \cdot 10^6$  м/с<sup>2</sup>. Во всех четырех вариантах образец успешно проходит пересечение каналов, окончание процесса ДКУП происходит в момент обрыва графиков.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14–08–31208 и Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 2014/223 (код проекта 1943).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шипачев А.Н., Зелепугин А.С., Ильина Е.В., Зелепугин С.А. Моделирование динамического канально-углового прессования титановых образцов по двухпоршневой схеме нагружения // Деформация и разрушение материалов. – 2012. – №10. – С. 7-11.
2. Суглобова И.К., Ильина Е.В., Шипачев А.Н., Зелепугин С.А. Выбор параметров нагружения титановых образцов при динамическом канально-угловом прессовании // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2011. – №2(14). – С. 111-116.
3. Зелепугин С.А., Зелепугин А.С., Бодров А.С., Олимпиева Н.В. Трехмерное моделирование процессов пластического деформирования металлических образцов при динамическом канально-угловом прессовании // Известия вузов. Физика. – 2013. - Т. 56. – № 7-3. – С.50-52.

## ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ПРЕДВЕСТНИК ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЙ

М.Ю. Борцов

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент В.В. Ласуков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [lav\\_9@list.ru](mailto:lav_9@list.ru)

## ELECTROMAGNETIC PRECURSORS OF EARTHQUAKES

M. Yu. Bortsov

Scientific Supervisor: PhD V.V. Lasukov

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

E-mail: [lav\\_8@list.ru](mailto:lav_8@list.ru)

***Annotation.** It is shown that change of conductivity of a ground layer of air in some times may to result in changes of an electromagnetic signal of the same order so the appropriate anomalies of this field may be used for the forecast of process of preparation of earthquakes.*

В настоящее время обнаружены новые явления электромагнитной природы, которые предшествуют и сопровождают процессы нарушения сплошности в деформируемом геоматериале [1-2]. Эти явления используются при изучении и прогнозе катастрофических событий (землетрясений [3], горных ударов [4], оползней), которые, прежде всего, являются механическими явлениями, так что предмет исследования лежит на стыке геофизики и электродинамики. При этом понятие геофизической среды, имевшее до последнего времени механический характер, становится более широким, отвечая представлениям физики твердого тела. Существует несколько точек зрения на физическую природу этого явления. Оно может быть связано с процессом разрушения в твердой фазе горных пород, с электрокинетическими эффектами в жидкой фазе горных пород или являться проявлением сегнето - или пьезоэлектрических свойств пород. В рамках этих представлений о механизмах механоэлектрических преобразований используются два подхода при объяснении аномалий накануне сейсмического события:

- 1) концепция активных излучателей;
- 2) концепция изменений условий распространения.

Согласно впервые предложенной А.А. Воробьевым концепции активных излучателей электромагнитный сигнал литосферного происхождения возникает в результате механических процессов в земной коре в области очага (очаговая модель) или на поверхности (поверхностная модель) и попадает непосредственно в точку наблюдения в результате распространения прямым лучом или в волноводе Земля-Ионосфера.

Согласно второй концепции аномалии в пункте приема сигнала возникают через изменение условий распространения электромагнитных волн атмосферного происхождения.

В этой связи в работе в рамках концепции условий распространения исследуется озонный механизм изменения условий распространения.



Сравнительно давно в лабораторных условиях обнаружено явление электризации вновь образующихся поверхностей при деформации и разрушении кристаллов, в том числе и геоматериалов [5-8]. Электризация материала происходит за счет разрыва ионных связей при движении трещин в материале, за счет движения заряженных дислокаций, адгезии или электрокинетических явлений. При этом плотность разделенных зарядов в зависимости от типа материала лежит в широких пределах  $10^{-10} \div 10^{-2}$  Кл/м<sup>2</sup>, так что при поверхностной плотности зарядов порядка  $10^{-5}$  Кл/м<sup>2</sup> возможен электрический пробой газового промежутка между бортами поверхностных трещин, который может сопровождаться генерацией озона ( $O_3$ ) и атомарного кислорода ( $O^-$ ) [9]. Процесс же разрушения отрицательных ионов кислорода  $O^- + O_3 \rightarrow 2O_2 + e + 2,6 \text{ эВ}$  приведет к увеличению равновесной плотности свободных электронов. Из уравнений баланса для плотности электронов  $N_e$  и отрицательных ионов  $N_-$  [10]

$$\frac{dN_e}{dt} = (\nu_1 - \nu_2)N_e - k_4 N_e N_+ + (\nu_8 + \nu_9)N_-, \quad \frac{dN_-}{dt} = \nu_2 N_e - k_3 N_- N_+ - (\nu_8 + \nu_9)N_- \quad (1)$$

(при типичных условиях  $N_e \leq N_-, N_+ = N_-$ ) следует, что квазистационарные решения уравнений (1) имеют вид:

$$N_- = \frac{[\nu_8 + \nu_9]\nu_1}{(\nu_2 - \nu_1)k_3}, \quad N_e = \frac{(\nu_8 + \nu_9)\nu_1}{(\nu_2 - \nu_1)^2 k_3} \quad (2)$$

здесь  $\nu_n = k_n \cdot [X]$  - частота соответствующих процессов,  $[X]$  - объемная плотность атомных частиц сорта  $X$ ;

$$k_3 = 2 \times 10^{-6} \text{ см}^3 / \text{с}; \nu_8 = k_8 \cdot [O_3], k_8 = (3 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ см}^3 / \text{с},$$

$$\nu_9 = k_9 [O_2], k_9 = \sqrt{\frac{8T_i}{\pi\mu}} \times \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \times \varepsilon_0 \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{T_i}\right),$$

$$T_i = T_2 + \frac{MW^2}{2}, \varepsilon_0 = 0,42 \text{ эВ}, \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = 2,2 \times 10^{-17} \text{ см}^2 / \text{эВ}$$

$T_2$  - температура газа;  $M$  - суммарная масса  $O^-$  и  $O_2$ ,  $\mu$  - приведенная масса иона  $O^-$  и  $O_2$ ,  $W$  - дрейфовая скорость  $O^-$  в воздухе. Из выражения (2) можно получить, что зависимость отношений

$\frac{N'_-}{N_-}$  и  $\frac{N'_e}{N_e}$  ( $N$  - первоначальная, а  $N'$  - конечная концентрация) от концентрации озона имеет вид:

$$\frac{N'_-}{N_-} = \frac{\nu'_8 + \nu'_9}{\nu_8 + \nu_9}; \quad \frac{N'_e}{N_e} = \frac{(\nu'_8 + \nu'_9)^2}{(\nu_8 + \nu_9)^2},$$

так что, когда концентрация  $[O_3] > 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , то

$$\frac{N'_-}{N_-} \approx \frac{[O_3]'}{[O_3]}; \quad \frac{N'_e}{N_e} \approx \left\{ \frac{[O_3]'}{[O_3]} \right\}^2.$$



В свою очередь, увеличение плотности свободных электронов и заряженных ионов приведет к увеличению проводимости приземного слоя воздуха  $\gamma = \{N_e U_e + N_- U_- + N_+ U_+\}e$ , где  $U_{e,-,+}$  - подвижность электронов, отрицательных и положительных ионов, соответственно. Увеличение проводимости  $\gamma$  изменит условия для распространения электромагнитных волн атмосферного происхождения, т. к. согласно [11] в сферическом приземном волноводе радиальная составляющая электромагнитного поля равна по модулю

$$E = \frac{300\sqrt{W\lambda}}{h\sqrt{r}} \sqrt{\frac{\mathcal{G}_0}{\sin(\mathcal{G}_0)}} \cdot F_1 \cdot F_2, \quad F_1 = \frac{0.003 R_0 \sqrt{\lambda}}{h} \left[ \frac{1}{N_e \cdot 10^{-3}} + \frac{4}{3\gamma \cdot 10^3} \right], \quad (3)$$

$$F_2 = \exp \left\{ \left[ -\frac{r}{\sqrt{\lambda}} 0.0015 \right] \left[ \frac{1}{\sqrt{N_e 10^{-3}}} + \frac{2}{\sqrt{3\gamma 10^3}} \right] \right\},$$

где  $W$  - мощность излучателя атмосферного происхождения (кВт),  $\lambda$  - длина волны (км),  $E$  - выражается в мВ/м,  $r = R_0 \times \mathcal{G}_0$  - горизонтальное расстояние между источником и точкой наблюдения,  $\gamma$  - проводимость приземного слоя,  $N_e$  - электронная плотность в ионосфере,  $h$  - высота ионосферы (км).

#### **Получен вывод:**

- изменение проводимости приземного слоя воздуха  $\gamma$  в несколько раз может приводить к изменениям  $E$  того же порядка, так что соответствующие аномалии этого поля могут служить прогностическим признаком процесса подготовки землетрясений.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Садовский Г.В. Электромагнитные предвестники землетрясений. – М.: Наука, 1982. – 231 с.
1. Гохберг М.Б., Моргун В.А. Сейсмoeлектромагнитные явления. – М.: Наука, 1988. – 132 с.
2. Матов Ш. Р., Ласуков В.В. // Изв. АН СССР. Физика Земли. – 1989. – №6. – С. 38–48.
3. Ласуков В.В., Матов Ш.Р.// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 1993. – №2. – С. 6 – 11.
4. Дерягин Б.В., Кротова Н.Л., Смилга В.Г. Адгезия твердых тел. – М.: Наука, 1973. – 273 с.
5. Урусовская А.А. // УФН. – 1968. – Т. 86. – № 1. – С.39 – 60.
6. Финкель В.М. Физические основы торможения разрушения. – М.: Металлургия, 1977. – 359 с.
7. Хатиашвили Н.Г.// Изв. АН СССР. Физика Земли. – 1984. – № 9. – С. 13-19.
8. Воробьев А.А., Самохвалов М.А., Малышков Ю.П. // Геохимия. – 1982. – № 8. – С. 13–18.
9. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // ЖТФ. – 1991. – Т. 61. – № 10. – С. 70–90.
10. Альперт Я.Л., Гусева Э.Г., Влигель Д.С. Распространение волн в волноводе Земля-Ионосфера. – М.: Наука, 1967. – 342 с.

**СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ  $Zr_m(O-C-B)_n$**

А.Г. Бурлаченко, А.Ю. Гусев, Ю.А. Мировой

Научный руководитель: к.т.н.И.Н. Севостьянова

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г.Томск, пр.Академический, 2/4, 634055

E-mail: [aleksburlachenko@rambler.ru](mailto:aleksburlachenko@rambler.ru)

**SYNTHESIS OF GRADIENT POROUS COMPOSITE MATERIALS BASED ON  $Zr_m(O-C-B)_n$**

A.G. Burlachenko, A.Y. Gusev, Y.A. Mirovoy

Scientific Supervisor: I.N. Sewost'yanova

<sup>3</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055,

E-mail: [aleksburlachenko@rambler.ru](mailto:aleksburlachenko@rambler.ru)

**Annotation.** *It has been studied the structural changes in the porous composite based on  $Zr_m(O-C-B)_n$ , which can be used as a thermal protection in [aggressive environment](#), which contributes to the development of new insulation coatings to create hypersonic aircraft.*

Одной из наиболее амбициозных задач современного материаловедения является создание композиционных материалов способных противостоять воздействию мощных тепловых потоков при температурах эксплуатации вплоть до 2200–2600°C [1]. Особое место среди перспективных высокотемпературных композитов занимают бескислородные керамические композиционные материалы и покрытия. Их преимущества - низкая удельная масса, высокая температура эксплуатации, химическая инертность, коррозионная стойкость, высокое сопротивление зарождению и росту трещин, высокая прочность и др.[2].

Однако, не смотря на усилия исследователей и благоприятные технологические предпосылки, высокотемпературные материалы, на данный момент, не удовлетворяют необходимым требованиям.

Современное прогнозирование повышения эксплуатационных характеристик керамических композиционных материалов становится возможным посредством создания пористой градиентной структуры. В качестве основных компонентов пористых градиентных керамических композитов наибольший интерес вызывают соединения на основе циркония. Гетерофазные керамики на основе ZrC и ZrB<sub>2</sub> характеризуются высокой термомеханической стойкостью. Оксид циркония ZrO<sub>2</sub> обладает аномально низкой теплопроводностью среди тугоплавких материалов.

Целью данной работы явилось создание теплоизоляционных керамических композитов на основе соединений циркония посредством формирования межфазового градиента. Использование ZrB<sub>2</sub> и ZrC в качестве барьерных слоёв в композите над ZrO<sub>2</sub> обеспечит эффективную устойчивость к термическим воздействиям и аномально низкую теплопроводность композиту.

Конструкции из разрабатываемых пористых градиентных керамических композиционных материалов ZrB<sub>2</sub> – ZrC – ZrO<sub>2</sub> перспективны при создании теплозащитных элементов гиперзвуковых

летательных аппаратов, частей прямоточного воздушно-реактивного двигателя и жаровой трубы, поскольку в силу низкой теплопроводности керамического теплоизоляционного материала исключается необходимость охлаждения двигателя, и повышаются температура горения газа и КПД, что, в свою очередь, позволяет увеличить развиваемую скорость летательного аппарата.

Для получения теплоизоляционных градиентных керамических материалов с требуемыми свойствами в работе проведено исследование фазового состава и структурных характеристик используемых порошков. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1.

*Свойства порошков используемых при синтезе пористых теплоизоляционных градиентных керамических материалов*

Хим. Соединение	Площадь удельной поверхности (S <sub>уд</sub> ), м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц порошка, мкм	Фазовый состав
ZrO <sub>2</sub> (3.25 вес.% MgO)	3.8	Гранулы - 100 Частицы - 2	Моноклинная фаза – 40 %; Тетрагональная фаза – 60 %
ZrC	6.2	1.5	Кубическая решетка
ZrB <sub>2</sub>	7.7		Гексагональная решетка

Структура пористого градиентного композиционного материала должна быть сконструирована таким образом, чтобы материалы, находящиеся на поверхности, могли выдерживать максимальные температуры с сохранением устойчивости к окислению. Последующие промежуточные слои должны обеспечить механическую вязкость и эффективную релаксационную способность по отношению к термическим напряжениям по всему сечению материала. Коэффициент теплового расширения в такой структуре можно регулировать путем изменения состава микроструктуры и соотношением средней пористости между внутренней и наружной поверхностью.

Синтез градиентного, композиционного материала, производили в графитовой пресс-форме, в которую последовательно слоями помещали керамические порошки ZrO<sub>2</sub> – ZrC – ZrB<sub>2</sub>. Затем проводили индукционный нагрев до температуры 1600 °С в атмосфере аргона, с постепенным увеличением давления на образец до P=19.8 МПа/см<sup>2</sup>. Изотермическая выдержка при максимальной нагрузке составляла 10 мин. Затем образец медленно охлаждали с одновременным снижением давления.

На рисунке 1(а,б) представлена структура пористого градиентного композиционного материала ZrO<sub>2</sub>-ZrC-ZrB<sub>2</sub>. В слоистой структуре композита, между ZrO<sub>2</sub> и ZrC образовалась трещина. В то же время между ZrC и ZrB<sub>2</sub> наблюдается хорошая адгезия. Причиной возникновения трещин являлась, прежде всего, разницей коэффициентах термического расширения ZrO<sub>2</sub> и ZrC.

На рисунке 2(а,б) представлена структура пористого градиентного композиционного материала ZrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+ZrC-ZrC-ZrB<sub>2</sub>. Для релаксации внутренних термических напряжений был сформирован промежуточный слой смеси ZrO<sub>2</sub> и ZrC что привело к уменьшению термических напряжений и как следствие отсутствию трещин в образце.

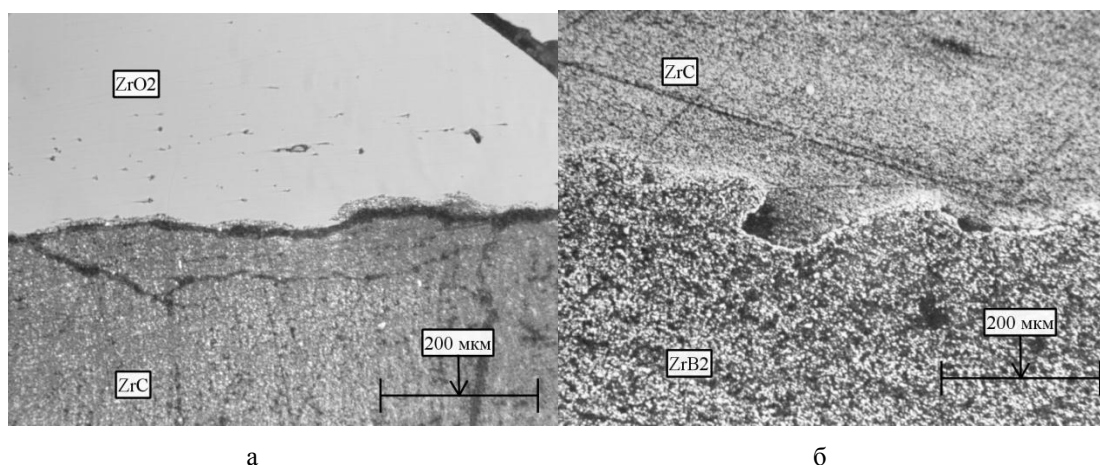


Рис. 1. Изображение полированной поверхности композиционного материала а)  $\text{ZrO}_2\text{-ZrC}$ , б)  $\text{ZrC-ZrB}_2$

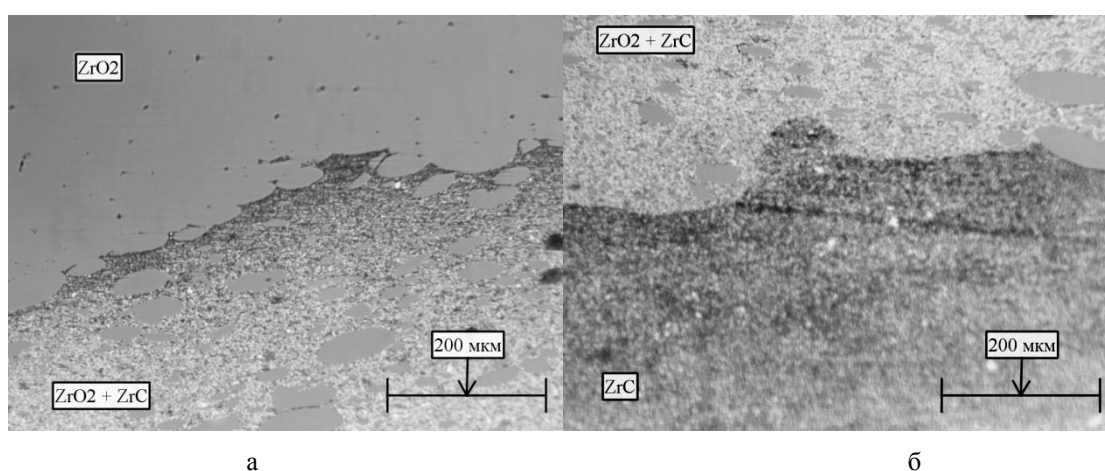


Рис. 2. Изображение полированной поверхности композиционного материала – а)  $\text{ZrO}_2\text{-ZrO}_2\text{+ZrC}$ , б)  $\text{ZrO}_2\text{+ZrC-ZrC}$

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П. Получение сверхвысокотемпературных композиционных материалов  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  и исследование их поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 1. - № 11. – С. 1419–1420.
- 2 Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A. Low-temperature synthesis of TaC through transparent tantalum-carbon containing gel// Inorg. Mater. - 2010. - V. 46. - № 5. - P. 495-500.

ИЗУЧЕНИЕ IN SITU ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА С  
ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ

Ван Яомин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Тюрин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [601811411@qq.com](mailto:601811411@qq.com)

IN SITU STUDY OF INTERACTION ATOMIC OXYGEN WITH A SOLID SURFACE  
BY LUMINESCENCE METHODS

Van Yaomin

Supervisor: Professor, D. P- M. S. Yu.I. Tyurin

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

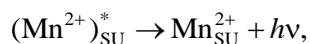
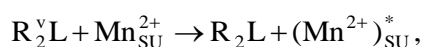
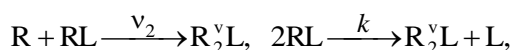
E-mail: [601811411@qq.com](mailto:601811411@qq.com)

***Annotation.** The glow of a broad class of crystal investigated in atomic oxygen using transient luminescence methods. Study of changes in brightness of radical recombination luminescence in the modulation of the flux density of the atomic beam to determine the in situ recombination rate and the heat of desorption of oxygen atoms from the surface of willemite and calcium oxide. The high sensitivity of fluorescent techniques to fine details of the mechanisms of interaction of atomic particles on the surface of solids, their informative and easy observation of the luminescent response to changes in process conditions observed*

Взаимодействие свободных атомов кислорода с поверхностью люминофоров сопровождается люминесцентным свечением – явление радикало-рекомбинационной люминесценции (РРЛ), что позволяет исследовать in situ, без внесения каких либо возмущений в систему, тонкие и важные детали атомно-молекулярных процессов на поверхности в неравновесных и нестационарных условиях. Наиболее яркая РРЛ<sub>О</sub> в потоке атомов кислорода наблюдается у оксидных, силикатных, фосфатных, нитридных фосфоров типа CaO:Mn, CaO:Bi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Bi, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Mn, AlN:Mn в области малых общих давлений кислорода 10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> Торр [1-2]. У всех перечисленных образцов обнаружена люминесценция в полосе излучения введенного иона активатора и в зеленой области спектра 520 – 560 нм. У фосфора Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn при невысоких температурах (T≤350 К) проявляется дополнительная полоса РРЛ<sub>О</sub> с максимумом вблизи 650 нм. Ширина запрещенной зоны большинства исследованных образцов (CaO:Bi, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Bi и др.) превышает энергию связи (5,18 эВ) в молекуле O<sub>2</sub>. Связь (O-O) обладает малым ангармонизмом ( $\hbar\chi_e\omega_e = 12,2$  см<sup>-1</sup>) и малой величиной колебательного кванта ( $\hbar\omega_o < 0,2$  эВ). В этих условиях адиабатический механизм возбуждения РРЛ<sub>О</sub> является наиболее вероятным. Образующиеся адсорбционные комплексы (O+O-L) и (O+O-L) могут адиабатически заходить в электронно-возбужденные состояния  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $c^1\Sigma_u^-$  для O<sub>2</sub><sup>e</sup>-L;  $^4\Sigma_u^-$ ,  $^2\Pi_u$ ,  $^2\Sigma_u^-$  для (O<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sup>e</sup>-L. С терма  $^2\Pi_u$  возможен излучательный переход на терм  $^2\Pi_g$  в молекулярном центре свечения O<sub>2</sub><sup>-</sup>-L или безызлучательный дипольный переход с одновременным переносом энергии к центрам свечения, расположенным в поверхностной и

приповерхностной областях. Например, релаксация  $(O_2^-)^e-L$  в основное состояние  $X^2\Pi_g^1$  из состояний  $^4\Sigma_u^-, ^2\Pi_u, ^2\Pi_u^-$  может происходить совместно с переходами  $^1A_{1g}(s)^3 \rightarrow ^1T_{1u}(P)$  в ионе  $Bi^{3+}$  в  $CaO:Bi$  с сохранением полного спина в системе. Возможен перенос энергии к центрам активатора и от молекул  $(O_2)^e-L$  (например, при переходах с  $^1\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  в  $(O_2)^e-L$  и  $^1A_{1g}(S)^3 \rightarrow ^1T_{1u}(P)$  в  $Bi^{3+}$ , также с сохранением спина системы).

Рекомбинация атомов кислорода на поверхности виллемита  $Zn_2SiO_4-Mn$  сопровождается люминесцентным свечением. Люминесценция возбуждается в актах ударной (механизм Ридила-Или (РИ)) и диффузионной (механизм Лэнгмюра - Хиншелвуда (ЛХ)) рекомбинации атомов R на поверхностных центрах L, вблизи центров свечения  $Mn_{SU}^{2+}$ :



здесь звездочкой обозначено возбужденное состояние поверхностного центра свечения  $Mn_{SU}^{2+}$ ;  $h\nu$  – испускаемый квант люминесцентного излучения;  $v_2$  – отнесенная к единице времени вероятность ударной рекомбинации;  $k$  – константа скорости ЛХ.

Интенсивность люминесценции  $I$  пропорциональна скорости рекомбинации атомов

$$I = \eta v_2 N_1 + \eta_1 k N_1^2,$$

где  $\eta$ ,  $\eta_1$  – квантовые выходы РРЛ в реакциях РИ и ЛХ;  $v_2 = \sigma_2 j$ ;  $\sigma_2$  – сечение реакции ударной рекомбинации;  $j$  – плотность потока свободных атомов;  $N_1$  – концентрация адсорбированных атомов на поверхности. Для разделения вкладов от механизмов РИ и ЛХ разработан и применен нестационарный метод атомного зондирования поверхности – атомный аттенюатор и метод скачков мощности ВЧ разряда. Интенсивность люминесценции  $I$ , возбуждаемой при рекомбинации атомов, определяется скоростью реакции РИ и ЛХ:

$$I = I_P + I_L, \quad I_P = \eta \sigma_2 j N_1, \quad I_L = \eta_1 k N_1^2.$$

Для определения заполнения поверхности атомами кислорода  $N_1$  и получения зависимости  $I$  от  $N_1$  производят импульсное воздействие на поверхность нормированным потоком атомов. Для этого в буферном объеме между областью высокочастотного, безэлектродного разряда и измерительной ячейкой с инертными стенками размещается устройство, которое обеспечивает быструю модуляцию плотности потока атомов на выходе в измерительную ячейку. При такой модуляции  $j$  на  $\Delta j$  интенсивность ГХЛ изменяется на величину

$$\Delta I = \eta \sigma_2 \Delta j N_1(j),$$

определяемую изменением скорости рекомбинации атомов только по механизму РИ, так как во время импульсного зондирования ( $\approx 2$  с) концентрация атомов на поверхности исследуемого образца остается постоянной. Это позволяет определять в произвольный момент времени  $t_i$  и при заданной температуре образца  $T$  концентрацию атомов на поверхности, соответствующую стационарному уровню возбуждения образца:



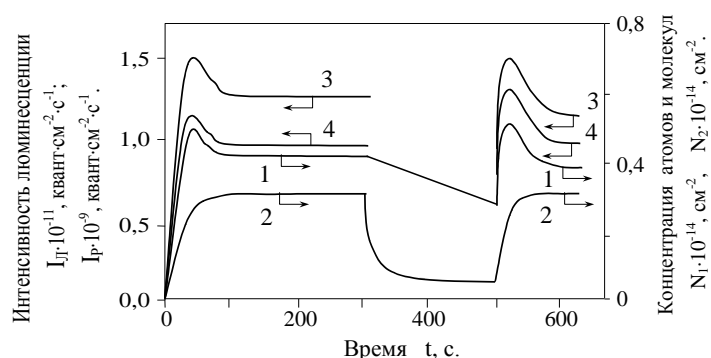
$$N_1(t_i, T, j) = \frac{\Delta I(t_i, T, j)}{\eta \sigma_2 \Delta j}$$

В разработанных методиках численного моделирования возбуждения РРЛО были учтены, найденные экспериментально, равные величины энергий активации рекомбинации атомов в реакциях РИ и ЛХ (0,34 эВ). Этот результат говорит о том, что адсорбция атомов О на  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$  не лимитирует рекомбинацию атомов. Кроме того, из экспериментальных данных следует, что

$$N_1(0)k^0 \exp\left(-\frac{0,34\text{эВ}}{k \cdot 418}\right) = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \text{ при } N_1(0) = 10^{14} \text{ см}^{-2}, \text{ откуда } k^0 = 8,6 \cdot \frac{10^{15}}{N_1(0)}, \text{ см}^2\text{с}^{-1}.$$

Результаты расчета кинетических кривых разгорания РРЛ по механизму РИ и ЛХ, изменения заполнения поверхности атомами и молекулами кислорода приведены на рис. 1. В промежуток времени  $300 \leq t \leq 500$  с в программе смоделирована «темновая» пауза – «выключение» атомов над образцом. Вычисления

Рис. 1. Временная зависимость заполнения поверхности атомами (1), молекулами (2), интенсивности РРЛ, возбуждаемой в актах ударной (РИ) (3) и диффузионной (ЛХ) (4) рекомбинации. Расчет для  $T = 330 \text{ K}$



выполнены при следующих значениях параметров:  $\sigma_1 = 3 \cdot 10^{-18} \exp(-0,1 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2$ ,  $\sigma_2 = 6 \cdot 10^{-16} \exp(-0,34 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2$ ,  $\sigma_3 = 7 \cdot 10^{-21} \exp(-0,4 \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2$  – сечения адсорбции и рекомбинации атомов, адсорбции молекул,  $v_{-1} = 10^8 \exp(-0,95 \text{ эВ}/kT) \text{ с}^{-1}$ ,  $v_{-3} = 10^6 \exp(-0,6 \text{ эВ}/kT) \text{ с}^{-1}$  – вероятности десорбции атома и молекулы;  $k_m = 5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  – константа скорости возбуждения центра свечения  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\Gamma_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma_2 = 10^8 \text{ с}^{-1}$  – скорости релаксации  $\text{O}_2^v - \text{L}$  при генерации фононов и неравновесной десорбции  $\text{O}_2^v - \text{L}$ . Расчетные зависимости интенсивности люминесценции от плотности потока возбуждающих атомов кислорода для механизма РИ представляют монотонную кривую с выходом к насыщению при  $j \geq 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ . В интервале температур 200–500 К расчетные температурные кривые  $I_P(t)$ ,  $I_L(t)$  монотонно растут, что также согласуется с экспериментальными наблюдениями. Расчеты показывают, что с ростом температуры монотонно уменьшается и отношение  $N_1(T)/N_1(300 \text{ K})$ . Скорость спада в значительной мере определяется частотным фактором и энергией активации десорбции атомов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyurin Yu.I., Sivov Yu.A., Sigfusson I.T., Khoruzhii V.D., Plotnikova E.Yu., Syumkina L.I. Quench of the Radical-Recombination Luminescence of Crystalline Phosphors by Oxygen//Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 12-3. – С. 173-176.
2. Tyurin Yu.I., Styrov V.V., Sigfusson T.I., Sivov Yu.A., Khoruzhii V.D., Plotnikova E.Yu., Chistyakova N.V. Features of the Ionization Mechanism of Radical Recombination Luminescence //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2012. –Т. 76. – № 6. –С. 687-689.

**ОДНОСТОРОННИЙ И ДВУСТОРОННИЙ ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ В  $[\bar{3}12]$ -  
МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$**

Н.Г. Ветошкина, Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков

Научный руководитель: канд. физ.-мат. н. Е.Е. Тимофеева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [vetoshkina23011991@mail.ru](mailto:vetoshkina23011991@mail.ru)

**ONE-WAY AND TWO-WAY SHAPE MEMORY EFFECT IN  $[\bar{3}12]$ -ORIENTED  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$   
SINGLE CRYSTALS**

N.G. Vetoshkina, E.E. Timofeeva, E.Y. Panchenko, Yu. I. Chumlyakov

Scientific Supervisor: Phd.E.E. Timofeeva

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

E-mail: [vetoshkina23011991@mail.ru](mailto:vetoshkina23011991@mail.ru)

**Annotation.** One-way and two-way shape memory effect in  $[\bar{3}12]$  oriented  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (at.%) single crystals in compression were investigated. Single crystals after aging under stress of 100 MPa at 673 K for 4 hours demonstrate the maximum value of one-way shape memory effect of  $\varepsilon = 2,5 (\pm 0,3)\%$  at 80 MPa and maximum value of two-way shape memory effect of  $\varepsilon = 1 (\pm 0,3)\%$  at 0 MPa in comparison with single crystals after aging in freestate at 673 K for 4 hours.

В данной работе представлены исследования одностороннего эффекта памяти формы (ЭПФ) и двустороннего эффекта памяти формы (ДЭПФ) в гетерофазных  $[\bar{3}12]$ -монокристаллах сплава  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат.%) при деформации сжатием. ЭПФ заключается в способности сплава при нагреве выше температуры конца обратного мартенситного превращения (МП) ( $A_f$ ), возвращать приобретенную ранее, в мартенситном состоянии деформацию и, соответственно, восстанавливать первоначальную форму [1]. ДЭПФ, в отличие от ЭПФ, реализуется только за счёт изменения температуры, и не требует внешних приложенных напряжений [2]. Причиной ДЭПФ являются внутренние поля напряжения, которые приводят к ориентированному росту мартенсита охлаждения и, как следствие, к деформации образца. В монокристалле с ориентированным мартенситом легче получить большие обратимые магнитоиндуцированные деформации [3]. Поэтому за счет реализации ДЭПФ в возможно расширить область применения ферромагнитных сплавов с термоупругими МП. Подробного исследования ДЭПФ на монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  проведено не было, поэтому целью нашей работы является исследование одностороннего ЭПФ и выяснение условий возникновения ДЭПФ в гетерофазных  $[\bar{3}12]$ -монокристаллах  $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$  (ат. %) при деформации сжатием.

Монокристаллы были выращены по методу Бриджмена в атмосфере инертного газа. Образцы для испытаний при сжатии имели форму параллелепипедов и размеры  $(3 \times 3 \times 6) \text{ мм}^3$ . Для исследования были выбраны монокристаллы в следующих структурных состояниях: (1) отжиг 1373 К, 25 минут, закалка; (2)



отжиг 1373К, 25 минут, закалка + старение 673К, 4 часа в свободном состоянии; (3) отжиг 1373К, 25 минут, закалка + старение 673К, 4 часа под нагрузкой 100 МПа.

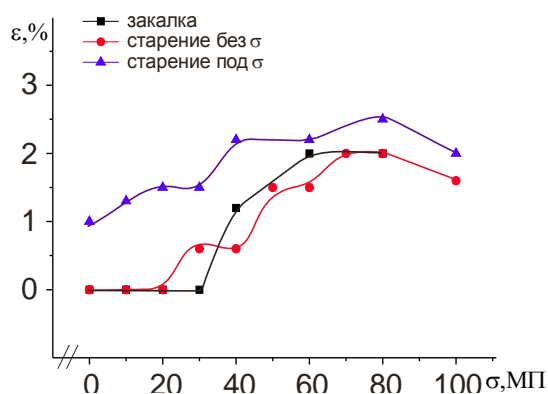


Рис.1. Зависимости обратимой деформации при эффекте памяти формы от внешних приложенных напряжений  $\varepsilon(\sigma)$  для монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат. %) с  $[111]$  - ориентацией

частиц образуются дальнедействующие поля напряжений, которые появляются за счет суммирования локальных полей напряжений.

На рис. 1 представлены зависимости обратимой деформации при ЭПФ от внешних напряжений  $\varepsilon(\sigma)$  для  $[111]$  монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат. %). При охлаждении/нагреве в свободном состоянии в кристаллах (1,2), формируется самоакомодирующая структура, образец не изменяет размеров и ДЭПФ

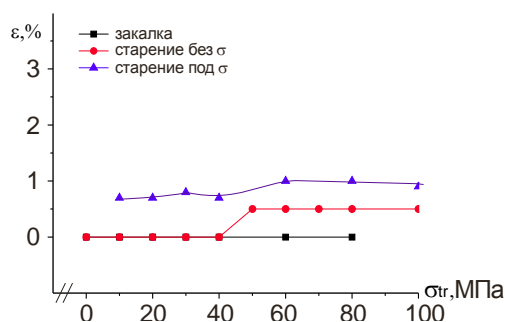


Рис.2. Зависимости обратимой деформации при двустороннем эффекте памяти формы от напряжений-тренировок  $\varepsilon(\sigma_{tr})$  для монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат. %) с  $[111]$  - ориентацией

состояниях (1) и (2) максимальная величина ЭПФ меньше и достигает всего  $\varepsilon = 1,8(\pm 0,3)\%$ .

Установлено, что кристаллы находятся в гетерофазном состоянии: в кристаллах (1-3) после высокотемпературного отжига выделяются крупные частицы  $\gamma'$ -фазы длиной  $5 \div 10$  мкм. Последующие низкотемпературные отжики (2,3) приводят к формированию мелких частиц  $\gamma'$ -фазы  $5 \div 30$  нм. Частицы  $\gamma'$ -фазы в сплавах  $NiFeGaCo$  вытянуты вдоль направлений типа  $\langle 111 \rangle$ , и при старении в свободном состоянии растут 4 кристаллографических эквивалентных варианта частиц. Ориентация  $[111]$  была выбрана, поскольку все направления типа  $\langle 111 \rangle$  расположены под разными углами по отношению к  $[111]$ , и за счет старения под нагрузкой можно управлять числом вариантов частиц [3]. При ориентированном формировании

не наблюдается. В дальнейшем, при повышении значений напряжений  $\sigma > 0$  МПа проявляется обычный ЭПФ, т.е. при охлаждении под нагрузкой при  $T = M_s$  начинает расти ориентированный по отношению к оси внешних напряжений вариант мартенсита, с чем связана деформация, вплоть до  $T = M_f$ . При нагреве до  $T = A_s$  начинается обратное МП и при  $T > A_f$  вся заданная деформация является обратимой. В отличие от структурных состояний (1) и (2), в состоянии (3) при охлаждении в свободном состоянии сразу реализуется ДЭПФ, и его величина составляет  $1(\pm 0,3)\%$ . Как и в состояниях (1) и (2), в состоянии (3) при увеличении нагрузки наблюдается ЭПФ и значения обратимой деформации при ЭПФ растут с увеличением внешних напряжений. Максимальная величина ЭПФ в состоянии (3) при  $\sigma = 80$  МПа и составляет  $\varepsilon = 2,5(\pm 0,3)\%$ , тогда как в

Поскольку объемная доля частиц  $\gamma'$ -фазы мала ( $\sim 2\%$ ), это приводит к небольшой величине ДЭПФ, меньшей, чем величина ЭПФ. В состоянии (2) так же возможно наблюдать ДЭПФ после предварительной тренировки при  $\sigma_{tr}=50$  МПа (тренировка заключается в термоциклировании через интервал МП под нагрузкой, 1 цикл). Величина ДЭПФ составляет  $\varepsilon=0,5(\pm 0,3)\%$  и при дальнейших повышении напряжений тренировок практически не изменяется. В состоянии (1) тренировки не приводят к возникновению ДЭПФ. В состоянии 3 проведение тренировок практически не оказывает влияния на величину ДЭПФ.

На рис. 3 представлена зависимость эффективности получения ДЭПФ от напряжений тренировок в монокристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат. %) с  $[\bar{3}12]$  ориентацией. Эффективность рассчитана, как отношение величины  $\varepsilon_{ДЭПФ}$  к соответствующей величине обратимой деформации  $\varepsilon_{ЭПФ}$ , взятой при тех же

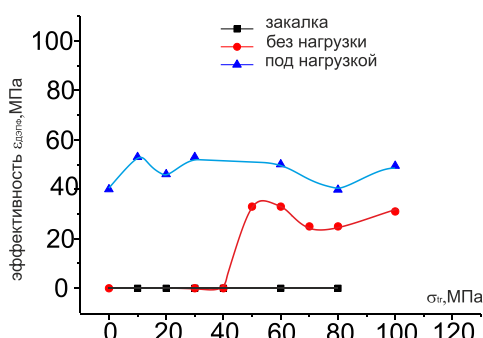


Рис. 3. Зависимости эффективности получения ДЭПФ от напряжений тренировок для монокристаллов  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат. %) с  $[\bar{3}12]$  ориентацией

напряжениях  $\sigma$ , при которых проводилась тренировка  $\sigma_{tr}$ , (при  $\sigma_{tr}=0$  за величину  $\varepsilon_{ЭПФ}$  принимали максимальную обратимую деформацию)

Эффективность получения ДЭПФ в состоянии (2) достигает 30%. Причина возникновения ДЭПФ может быть связана с образованием дислокационных петель вокруг мелких частиц  $\gamma'$ -фазы размером 10-30 нм (четыре варианта частиц) [4]. В состоянии (3) эффективность получения ДЭПФ составляет 40–50% и является наибольшей, в 1,6 раза выше, чем в состоянии (2). Кроме полей напряжений от дислокаций, как в монокристаллах (2), в кристаллах (3) присутствуют поля напряжений от ориентированных частиц. Таким образом, старение под нагрузкой является эффективным методом получения ДЭПФ в монокристаллах  $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$  (ат. %).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-08-00946 и стипендии Президента РФ СП-6909.2013.3.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отцука К., Симидзу К., Судзуки Ю., Сэкигути Ю., Тадаки Ц., Хомма Т., Миядзаки С. Сплавы с эффектом памяти формы / Под. Ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. — М.: Металлургия, 1990. — 222 с.
2. Материалы с эффектом памяти формы: Справ. Изд./Под ред. Лихачева В.А. — Т. 2. — СПб: Изд-во НИИХ СПбГУ, 1998. — 374 с.
3. Karaca H.E., Karaman I., Basaran B., Chumlyakov Yu. I., Maier H.J. Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory single crystals // Acta Mater. — 2006. — V.54. — No.1. — P. 233-245.
4. A. Amengual, E. Cesari and J. Pons Characteristics of the two-way memory effect induced by thermomechanical cycling in Cu-Zn-Al single crystals // Journal de Physique IV. V. 5. C8-871-876.

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВИЛЛЕМИТА  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  
ВОЗБУЖДАЕМАЯ ЗАКИСЬЮ АЗОТА  $\text{N}_2\text{O}$**

Е.А. Галицкая

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Тюрин Ю.И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [galitskaya1012@mail.ru](mailto:galitskaya1012@mail.ru)

**LUMINESCENCE THE SURFACE OF WILLEMIT  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  
EXCITED BY NITROUS OXIDE  $\text{N}_2\text{O}$**

E.A. Galitskaya

Supervisor: Professor, D. P-M. S. Yu.I. Tyurin

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

E-mail: [galitskaya1012@mail.ru](mailto:galitskaya1012@mail.ru)

***Annotation.** This report is devoted to research of the luminescence of solid bodies excited by molecules of nitrous oxide and obtaining information on nuclear and molecular processes and processes of transfer of energy in systems gas - solid body. Also important part of work is orientation of results to practical application.*

Одной из проблем современной физики твердого тела является определение условий формирования и образования конденсированного вещества. Основными объектами исследований в данном направлении являются молекулярные кристаллы, образованные из молекул относительно малых размеров, а также люминофоры, взаимодействующие с атомами, молекулами и свободными радикалами. Интерес к таким свойствам привел к получению результатов, ставших основой для формирования принципиально новых взглядов на процессы структурообразования и энергообмена в неравновесных системах газ-твердое тело.

Вместе с тем, остается нерешенной важная фундаментальная проблема, связанная с выявлением влияния внутреннего строения атомов на процесс формирования структуры кристаллов при различных термодинамических параметрах осаждения.

Возросший интерес к изучению состояний поверхности твердых тел обусловлен как фундаментальной значимостью проводимых исследований, так их практическими применениями. Это и проблемы длительного функционирования искусственных объектов в условиях ближнего и дальнего космоса, и вопросы ядерной энергетики, а также разработка лазерной техники ИК-диапазона на базе матрично-изолированных примесных кристаллов, современная микроэлектроника, двумерные и гетерогенные кристаллические системы.

Поверхность, являясь фундаментальным элементом твердого тела, активно участвует в процессах адсорбции, десорбции, диссоциации, рекомбинации, диффузии, образования дефектов, росте кристаллической решетки, в связи с чем, изучение подобных процессов – это актуальная и перспективная задача физики.

В настоящее время в ряду наиболее эффективных методов изучения состояний и процессов, происходящих на поверхности вещества в присутствии газовых частиц выдвигаются люминесцентные методы. Особенно это касается гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) – люминесценции, возбуждаемой в экзотермических актах адсорбции (явление носит название адсорболоминесценция – АЛ) и рекомбинации (радикалорекомбинационная люминесценция – РРЛ). Особенностью ГХЛ является приповерхностный характер возбуждения, что делает её исключительно чувствительной для исследования поверхностных процессов [1,2]. Люминесцентным методам, основанным на явлениях АЛ и РРЛ присуща высокая чувствительность и информативность исследований (по кинетическим, стационарным и спектральным характеристикам). Изучение ГХЛ в газах, содержащих кислород, представляет новые возможности к исследованию процессов роста кристаллов, релаксации колебательно-возбужденных состояний в процессах электронного возбуждения дефектов, примесных центров и в частности центров свечения на поверхности твердого тела. Вследствие селективности возбуждения различными атомами и молекулами ГХЛ может нести информацию о составе и концентрации газовой, в том числе водородной, кислородо- и азото-содержащей атмосферы.

Объект исследования: поверхность люминофора  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , возбуждаемая закисью азота  $N_2O$ .

Предмет исследования: гетерогенная хемилюминесценция поверхности виллемита  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  в пучке закисы азота  $N_2O$ .

Цель работы: изучение возбуждения, стимуляции и тушения люминесценции твердых тел, являющихся кристаллофосфорами молекулами закисы азота и получение информации о атомно-молекулярных процессах и процессах переноса энергии на газ-твердое тело.

Также важной частью работы является ориентация результатов на практическое применение: определение параметров адсорбции, диссоциации, десорбции, рекомбинации, диффузии, происходящих на поверхности твердых тел и внедрения в решетку частиц, содержащих кислород.

Теоретическая значимость исследований заключается в выяснении механизмов хемилюминесцентного излучения в конденсированных средах и на поверхности люминофоров. Полученные в работе результаты о процессах протекания электронных, атомных и молекулярных явлений, происходящих при наличии активных кислородосодержащих частиц на поверхности твердых тел востребованы в плазмохимии, промышленном катализе, при создании защитных покрытий космических летательных аппаратов, а также в физике и технике полупроводников и диэлектриков. Важным направлением является разработка условий синтеза и подготовки к эксплуатации люминофоров, стойких к воздействию кислородосодержащих частиц, имеющих перспективу для применения в индикаторных газоплазменных приборах и панелях.

В результате проведения экспериментальной части работы выяснилось, что атомы  $N_2O$ , могут значительно влиять на протекание объемной люминесценции в твердых телах, которая возбуждается, например, при фотовозбуждении. Исследована люминесценция виллемита  $Zn_2SiO_4:Mn$ , возбуждаемая в результате взаимодействия налетающих невозбужденных молекул закисы азота ( $N_2O$ ) из газовой фазы и преадсорбированных на поверхности образца частиц O-L,  $O_2$ -L, CO. Обнаружено, что в процессе преадсорбции атомов O – L, люминесценция возбуждается в результате поверхностной рекомбинации кислорода, предварительно адсорбированного слое молекул  $O_2$ -L, O-L, CO-L.

На основе полученных экспериментальных данных были построены кинетические кривые люминесценции (рисунок 1), которые наблюдаются в процессе напуска молекул  $N_2O$  на предварительно очищенную и заполненную атомами O-L поверхность виллемита  $Zn_2SiO_4:Mn$  при давлении  $10^{-7}$  торр и температуре 370, 400, 550 К. Плотность потока закиси азота  $N_2O$  составляет  $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Поверхность исследуемого образца заполнена предсорбированными атомами O-L, которые получены термолитическим методом (от нагретой в  $O_2Rh$  -ленты).

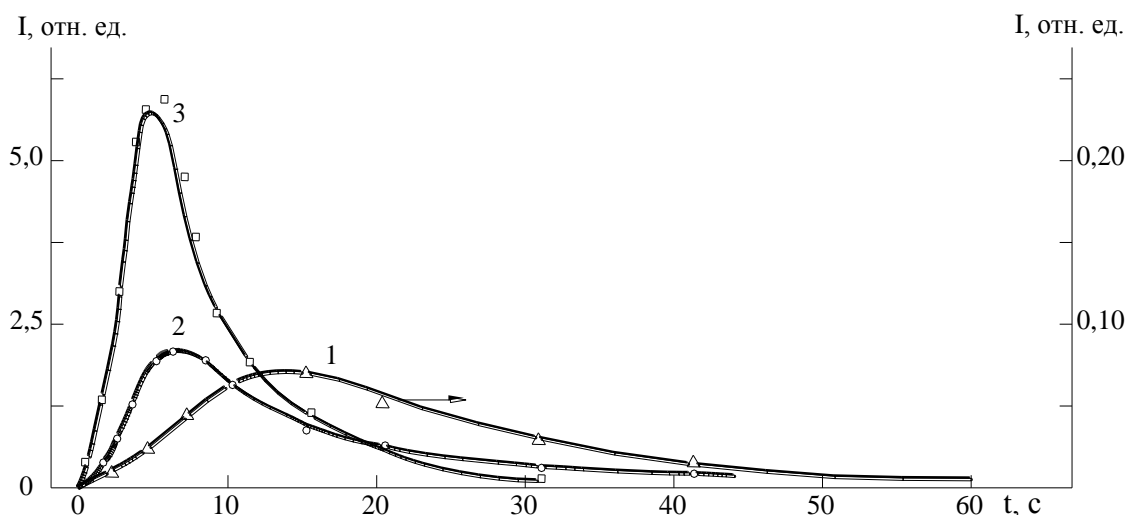
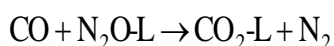
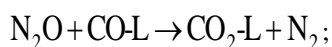
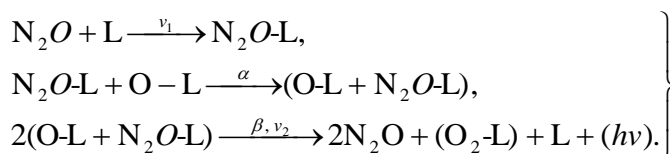


Рисунок 1 – Кинетические кривые люминесценции кристаллофосфора виллемита ( $\lambda_{изл.} = 523 \text{ нм}$ ) в процессе напуска закиси азота  $N_2O$  при температуре 370 К (1), 400 К (2), 550 К (3)

Предложены кинетические модели процессов возбуждения гетерогенной хемилюминесценции, которые качественно, а с соответственно подобранными параметрами и количественно описывают полученные экспериментальные результаты. Определены сечения, константы скорости процессов взаимодействия закиси азота  $N_2O$  с O,  $O_2$ , CO и  $N_2O$  на поверхности.



(образец  $Zn_2SiO_4:Mn$ ).

Продемонстрирована возможность возбуждения электронной подсистемы кристаллов за счет энерговыделения, связанного с взаимодействием атомов и молекул в адсорбционном слое.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрин Ю.И. Тушение эффекта люминесценции кристаллофосфоров кислородом. Ч. 2. Модель механизма / Известия ТПУ. Т. 308, №6. - 2005. - С. 34-51.
2. Стыров, В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 2003. - 507 с.

ИЗМЕРЕНИЕ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРОЙ АНАЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

РЕАКЦИИ  $\gamma d \rightarrow pp\pi^-$  ПРИ БОЛЬШИХ ИМПУЛЬСАХ ПРОТОНОВ

В.В. Гаузштейн, А.Ю. Логинов, Р.Р. Дусаев

Научный руководитель: д.ф-м.н. В.Н. Стибунов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [gauzshtein@tpu.ru](mailto:gauzshtein@tpu.ru)

ABSTRACT MEASUREMENT OF THE COMPONENTS OF THE TENSOR ANALYZING

POWER IN THE REACTION  $\gamma d \rightarrow pp\pi^-$  AT HIGH PROTON MOMENTA

V.V. Gauzshtein, A.Yu. Loginov, R.R. Dusaev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Stibunov

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

E-mail: [gauzshtein@tpu.ru](mailto:gauzshtein@tpu.ru)

**Annotation.** Results obtained by measuring three components of the tensor analyzing power in the reaction of  $\pi^-$ -meson photoproduction on a deuteron at final-proton momenta between 300 and 700 MeV/c are presented. The measurements in question were performed at the VEPP-3 storage ring by using its internal deuterium-gas target featuring a tensor polarization with the aid of detection of two protons in coincidence. The experimental results obtained in this way are compared with their counterparts calculated theoretically.

Исследование тензорных поляризационных наблюдаемых для эксклюзивной реакции фоторождения пионов на дейтронах в области больших внутренних импульсов нуклонов позволяют получить новую информацию о структуре дейтрона и динамике  $NN$  - и  $NN\pi$  -систем на малых межнуклонных расстояниях.

Выражение для дифференциального сечения эксклюзивного фотообразования  $\pi^-$ -мезонов на тензорно поляризованных дейтронах можно записать (при условии, что векторная поляризация мишени  $P_z = 0$ ) как:

$$\frac{d^5\sigma}{dp_1 d\Omega_1 d\Omega_2} = \frac{d^5\sigma_0}{dp_1 d\Omega_1 d\Omega_2} \left\{ 1 + \frac{\sqrt{2}}{2} P_{zz} \left( T_{20} \frac{3\cos^2\theta_d - 1}{2} + \sqrt{\frac{3}{2}} T_{21} \sin 2\theta_d \cos\varphi_d + \sqrt{\frac{3}{2}} T_{22} \sin^2\theta_d \cos 2\varphi_d \right) \right\}, \quad (1)$$

где  $\frac{d\sigma_0}{dp_1 d\Omega_1 d\Omega_2}$  – дифференциальное сечение фотообразования  $\pi^-$ -мезонов на неполяризованных дейтронах,  $T_{20}$ ,  $T_{21}$  и  $T_{22}$  – компоненты тензорной анализирующей способности реакции,  $P_{zz}$  – степень тензорной поляризации мишени, которая выражается через заселенности состояний дейтрона с проекциями спина +1, 0, -1 на ось квантования,  $\theta_d$  – угол между осью поляризации мишени и импульсом  $\gamma$ -кванта,  $\varphi_d$  – угол между плоскостью поляризации (содержит ось поляризации и импульс  $\gamma$ -кванта) и плоскостью реакции (содержит импульсы протонов и пиона). Тензорные наблюдаемые исследуемой

реакции извлекались из экспериментальных асимметрий выходов, измеренных для трех ориентаций ведущего магнитного поля. Экспериментальная тензорная асимметрия, обусловленная переключением знака поляризации мишени  $P_{zz}$ , определяется соотношением:

$$a_t = \frac{\sqrt{2}(N^+ - N^-)}{(P_{zz}^+ N^+ - P_{zz}^- N^-)}, \quad (2)$$

где  $N^+(N^-)$  - нормированные выходы реакции при поляризации мишени  $P_{zz}^+(P_{zz}^-)$  соответственно. В описываемом эксперименте тензорная асимметрия измерялась для трех ориентаций ведущего магнитного поля, обеспечиваемых величинами полярного угла  $\theta_d = 180^\circ, 54.7^\circ, 125.3^\circ$  при неизменной величине угла  $\varphi_d = 180^\circ$ . При этих условиях, в соответствии с формулами (1) и (2), мы получаем систему трех уравнения для однозначного извлечения всех трех компонент тензорной анализирующей способности реакции:

$$\begin{aligned} a_t^1 &= c_{11} \cdot T_{20}, \\ a_t^2 &= c_{21} \cdot T_{21} + c_{22} \cdot T_{22}, \\ a_t^3 &= c_{31} \cdot T_{21} + c_{32} \cdot T_{22}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $c_{11}, \dots, c_{32}$  - коэффициенты, зависящие от степени поляризации мишени и ориентации ведущего магнитного поля, задающего ось поляризации.

Измерения были выполнены на накопителе ВЭПП-3 при энергии пучка электронов 2 ГэВ. В этих экспериментах была использована внутренняя тензорно поляризованная дейтериевая мишень накопителя. Средняя за время набора статистики величина поляризация атомов мишени была определена с помощью LQ-поляриметра [1]. Было установлено, что величина  $P_{zz}^+ = 0.341 \pm 0.025 \pm 0.009$  и величина отношения  $P_{zz}^- / P_{zz}^+ = -1.70 \pm 0.15$ .

На рисунке 1 приведена схема размещения элементов детектора. Детектор состоял из двух детектирующих систем, оси которых расположены в плоскости, перпендикулярной медианной плоскости накопителя [1]. Два протона регистрировались на совпадениях верхним и нижним плечом детектирующей системы. Электрон, инициирующий исследуемую реакцию, не регистрировался.

Нижние плечи детектора состоят из системы дрейфовых координатных камер и сцинтилляционных годоскопов, сформированных из трех сцинтилляционных счетчиков на основе полистироловых сцинтилляторов, уложенных в три слоя. Первый сцинтилляционный счетчик протонных годоскопов имеет толщину 2 см, размеры  $23.5 \times 50$  см<sup>2</sup>. Второй счетчик имеет толщину 12 см, размеры  $27.5 \times 50$  см<sup>2</sup>. Третий счетчик имеет толщину 12 см, размеры  $35 \times 50$  см<sup>2</sup>.

Верхние плечи детекторов установлены на максимально возможном в зале накопителя ВЭПП-3 расстоянии от мишени – около 3 м. Верхнее (нейтронное) плечо детектора #1 - это четыре сцинтилляционных счетчика с размерами сцинтилляторов  $12 \times 100 \times 40$  см<sup>3</sup>, сложенных в два слоя так, что размеры поверхности слоев составили  $100 \times 80$  см<sup>2</sup> и толщину 24 см. Перед этим детектором размещен тонкий счетчик для идентификации заряженных частиц. Толщина сцинтилляционного счетчика 1 см и размеры его поверхности  $100 \times 85$  см<sup>2</sup>. Верхнее плечо детектора #2 состоит из шести сцинтилляционных детекторов с размерами сцинтилляторов  $20 \times 20 \times 100$  см<sup>3</sup>, уложенных в один слой толщиной 20 см. На



обоих торцах каждого сцинтиллятора этих детекторов установлены ФЭУ 58DVP. Впереди детекторов размещался тонкий счетчик, имеющий размеры сцинтиллятора  $1 \times 82 \times 56$  см<sup>3</sup>.

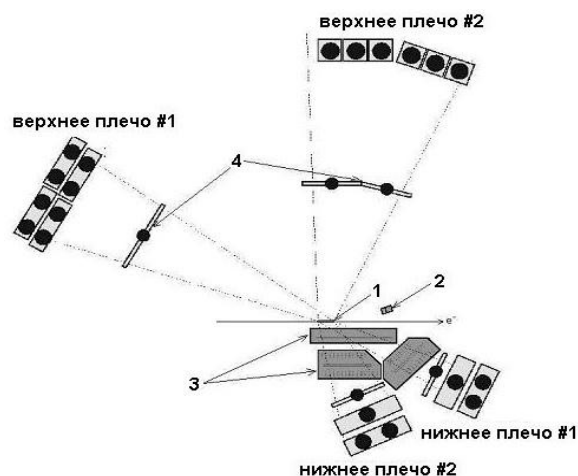


Рис. 1. Схема размещения детектирующей аппаратуры эксперимента: 1 – мишень, 2 – LQ-поляриметр, 3 – дрейфовые камеры, 4 – тонкие сцинтилляционные счетчики

На рисунке 2 показана зависимость  $T_{21}$ -компоненты тензорной анализирующей способности реакции  $\gamma d \rightarrow pp\pi^-$  от энергии виртуального фотона в сравнении с результатами моделирования.

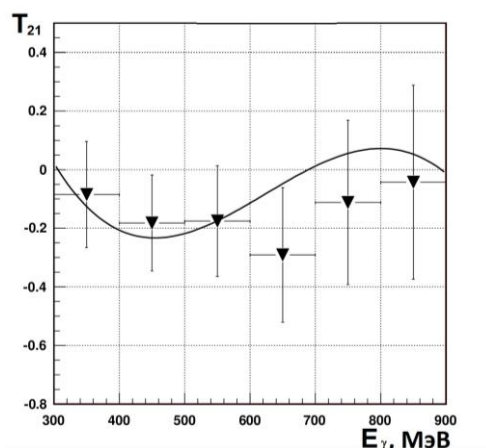


Рис. 2. Зависимость  $T_{21}$ -компоненты тензорной анализирующей способности реакции  $\gamma d \rightarrow pp\pi^-$  от энергии виртуального фотона

Сопоставление экспериментальных результатов и результатов моделирования показывает, что поведение зависимости компоненты  $T_{21}$  удовлетворительно описывается теоретическими расчетами, выполненными в рамках модели [2].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dyug M.V., Lazarenko B.A., Mishnev S.I., Nikolenko D.M., Rachek I.A., Shestakov Yu.V., Sadykov R.Sh., Toporkov D.K., Zevakov S.A., Osipov A.N., Stibunov V.N // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. – 2005. – Т. 536. – № 3. – С. 344–349.
2. Логинов А.Ю., Сидоров А.А., Стибунов В.Н. // Ядерная Физика. – 2000. – Т. 63. – № 459. – С. 12–18



**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОЙ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ  
В ОТДЕЛЬНЫХ ЗЕРНАХ ДЕФОРМИРОВАННОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ<sup>1</sup>**

И.А. Гиберт<sup>1</sup>, Н.А. Попова<sup>2</sup>, Н.А. Конева<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.Ф. Киселева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск,  
пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск,  
пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [kisielieva1946@mail.ru](mailto:kisielieva1946@mail.ru)

**PECULIARITIES OF ARRANGMENT OF EXCESS DISLOCATION DENSITY IN THE GRAINS  
OF DEFORMED AUSTENITIC STEEL**

I.A. Gibert<sup>1</sup>, N.A. Popova<sup>2</sup>, N.A. Koneva<sup>2</sup>

Scientific supervisor: associate professor, candidate of physics-mathematics sciences S.F. Kiseleva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq.2, 634003

E-mail: [kisielieva1946@mail.ru](mailto:kisielieva1946@mail.ru)

**Annotation.** *The research of accumulation of excess dislocation density in the deformed austenitic steel was carried out by the method of transmission diffraction electron microscopy (TEM). Distribution of the excess dislocation density was determined in grains with the different types of bending.*

В деформированных поликристаллах возникают внутренние поля напряжений. Это приводит к появлению на электронно-микроскопических изображениях деформированного материала изгибных экстинкционных контуров [1-2], по параметрам которых можно определить градиент разориентировок и избыточную плотность дислокаций, а также восстановить поля напряжений, возникающие в деформированном теле. Целью настоящей работы является изучение распределения избыточной плотности дислокаций в отдельных зернах поликристалла.

**Результаты исследований.** Используя методику, изложенную в [3-5], по параметрам изгибных экстинкционных контуров, наблюдаемых на электронно-микроскопических изображениях, определялись градиент разориентировок и избыточная плотность дислокаций в зернах аустенитной стали, деформированной растяжением при комнатной температуре до  $\varepsilon = 14\%$ . Избыточная плотность дислокаций представляет собой тензор  $\beta_{ij}$ , который характеризует внесенную дислокациями кривизну-кручение кристаллической решетки [6]. Избыточная плотность дислокаций  $\beta_{ij}$  – это векторная величина и измеряется в  $m^{-1}$  в отличие от скалярной избыточной плотности дислокаций  $\rho_{\pm}$ , измеряемой в  $m^{-2}$ . На электронно-микроскопических изображениях (рис.1а-д) структуры  $\alpha$ -аустенитной стали,

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки России №3.295.2014/К

деформированной до 14%, присутствуют дислокации, одиночные деформационные микродвойники и пакеты микродвойников. видны изгибные экстинкционные контуры. Присутствие изгибных экстинкционных контуров свидетельствует о наличии в зернах локальных внутренних напряжений. Электронно-микроскопические съемки отдельного зерна поликристалла для степени деформации  $\epsilon = 14\%$  были проведены при разных углах наклона гониометра (рис.1а-д). При этом вектор действующего отражения был перпендикулярен оси гониометра, а выбранный участок фольги, на котором проводились

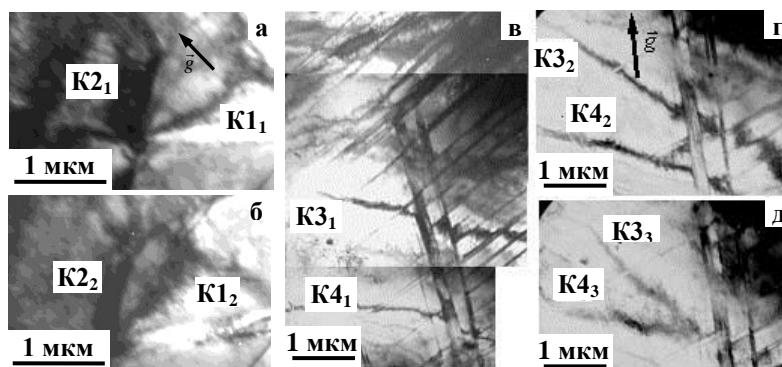


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения деформированной ( $\epsilon = 14\%$ ) растяжением стали при разных углах наклона оси гониометра: а –  $1^\circ$ , б –  $3^\circ$ , в –  $0^\circ$ , г –  $9^\circ$ , д –  $10,5^\circ$ . Отмечены изгибные экстинкционные контуры: а –  $K1_1, K2_1$ ; б –  $K1_2, K2_2$ ; в –  $K3_1, K4_1$ ; г –  $K3_2, K4_2$ ; д –  $K3_3, K4_3$ . Показано направление дифракционного вектора

исследования, не содержал на пути перемещения контура границ раздела или разориентировок. При наклоне фольги (рис.1а-б) наблюдалось параллельное перемещение изгибных экстинкционных контуров в одном направлении, что свидетельствует о простом изгибе исследуемого участка фольги. Перемещение же контуров, представленных на рис.1в-д, происходило не параллельно самим себе, а именно: они либо сближались, либо удалялись друг от друга. Такой изгиб исследуемого участка фольги является сложным. На рис.2 приведены распределения избыточной плотности

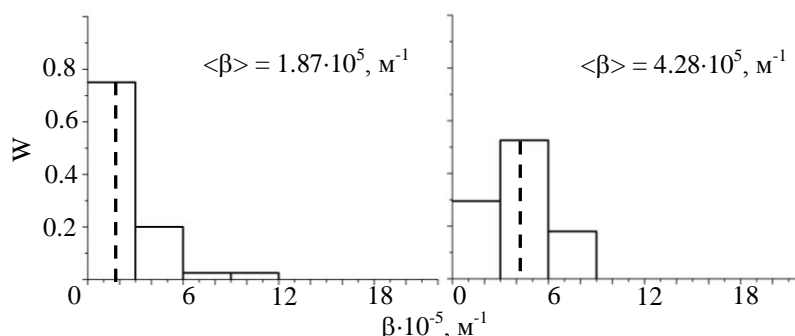


Рис.2 Распределения ( $W$ ) избыточной плотности дислокаций ( $\epsilon = 14\%$ ) для зерен с простым изгибом (а) и со сложным изгибом (б). Приведены средние значения избыточной плотности дислокаций  $\langle \beta \rangle$ .

Пунктирные линии указывают средние значения избыточной плотности дислокаций

дислокаций в отдельных зернах с простым и сложным изгибами. Анализ распределений избыточной плотности дислокаций ( $\beta$ ) показал, что и при простом, и при сложном изгибах зерна гистограммы являются многомодальными. Это свидетельствует о присутствии в локальных участках образца пластической и упругой составляющих внутренних напряжений. При степени деформации, равной 14%,

в зерне с простым изгибом площадь первой моды больше в 3 раза, чем суммарная площадь других мод, а значит, и количество участков образца, для которых избыточная плотность дислокаций имеет значение не выше  $3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$  в 3 раза больше числа участков с  $\beta > 3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ . При  $\varepsilon = 14\%$  для зерна с простым изгибом количество участков фольги с избыточной плотностью дислокаций выше  $6 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$  мало и внутренние напряжения в отдельном зерне, имеющем простой изгиб, при степени деформации  $\varepsilon = 14\%$  невелики. В зерне со сложным изгибом ( $\varepsilon = 14\%$ ) заметно возрастает площадь второй и третьей мод, а площадь первой моды уменьшается. Так площадь второй моды увеличивается в 2.7 раза, а площадь первой моды уменьшается в 2.5 раза. Наибольшее число участков образца имеет избыточную плотность дислокаций в интервале  $\beta = (3 - 6) \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Число участков образца с  $\beta < 3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$  соизмеримо с количеством участков, для которых  $\beta > 6 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Площадь второй моды в 2.4 раза больше, чем первой и в 3 раза больше, чем площадь третьей моды. Количество участков фольги, имеющих избыточную плотность дислокаций ( $\beta$ ) не более  $3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ , в зерне со сложным изгибом в 2.5 раза меньше, чем в зерне с простым изгибом. В зерне со сложным изгибом участков фольги, для которых величина избыточной плотности дислокаций находится в интервале  $\beta = (3 - 6) \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$  больше, и их число примерно равно суммарному числу участков фольги с избыточными плотностями дислокаций  $\beta < 3 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$  и  $\beta > 6 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Всё это свидетельствует о больших внутренних напряжениях зерен со сложным изгибом при степени деформации 14%.

**Заключение.** В аустенитной стали при степени пластической деформации  $\varepsilon = 14\%$  распределения избыточной плотности дислокаций являются многомодальными. Значения средней избыточной плотности дислокаций внутри отдельных зерен со сложным изгибом значительно выше, чем  $\langle \beta \rangle$  в зерне с простым изгибом. Зерно со сложным изгибом оказывается более напряженным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конева Н.А., Козлов Э.В. Дальнедействующие поля внутренних напряжений в ультрамелкозернистых материалах // Структурно-фазовые состояния и свойства металлических систем / Под общ. ред. А.И. Потекаева. Томск: Изд-во НТЛ. - 2004. – С.83-110.
2. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Коротаев А.Д., Денисов К.И. Эволюция кривизны кристаллической решетки в металлических материалах на мезо- и наноструктурных уровнях пластической деформации // Физическая мезомеханика. 2013. Т.16. №3. С.63-79.
3. Киселева С.Ф., Попова Н.А., Конева Н.А., Козлов Э.В. Определение внутренних напряжений и плотности энергии, запасенной при упруго-пластической деформации изотропного тела, по кривизне-кручению кристаллической решетки // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т.9. - №1. – С.7-14.
4. Киселева С.Ф., Попова Н.А., Конева Н.А., Козлов Э.В. Влияние микродвойников превращения на избыточную плотность дислокаций и внутренние напряжения деформированного ГЦК-материала // Изв. РАН. Серия физическая. – 2012. – Т.76. – №13. – С.70-74
5. Киселева С.Ф., Попова Н.А., Конева Н.А., Козлов Э.В. Распределение внутренних напряжений и плотности запасенной энергии внутри отдельного зерна деформированного поликристалла. // Письма о материалах. – 2012. – Т.2. – С.84-89.
6. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Структура кристаллов // Современная кристаллография. Т.2. М.: Наука, 1979. 359с.

**АДАПТИВНЫЙ ИНТЕРФЕРОМЕТР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДВУХВОЛНОВОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОПУСКАЮЩИХ ГОЛОГРАММАХ  
В КРИСТАЛЛАХ ТИТАНОСИЛЛЕНИТ  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$**

А.Р. Гнатышин, К.П. Мельник

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.И. Быков.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634034

E-mail: Leodark777@mail.ru

**ADAPTIVE LEARNING INTERFEROMETER FOR TWO-WAVE INTERACTION ON THE  
DYNAMIC TRANSMISSION HOLOGRAMS IN CRYSTALS TITANOSILLENIT  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$**

A. R Gnatyshin, K P Melnik

Scientific Supervisor: Associate Professor, candidate of physical and mathematical sciences. V.I Bykov.

Tomsk State University of Control Systems and Radio electronics,

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634034

E-mail: Leodark777@mail.ru

**Annotation.** *Experimental study entry crystals titanosilinite transmissive gratings, in which the angle between its forming light beams of helium-neon laser with a wavelength of  $0.63\ \mu\text{m}$  is  $\sim 90^\circ$ , just remove the experimental data at different orientations of the polarization.*

Хорошо известно, что фоторефрактивные кристаллы со структурой силленита являются одними из перспективных голографических материалов, допускающих реверсивную динамическую запись информации с практически неограниченной цикличностью. Это дает возможность успешно использовать данные материалы в голографических интерферометрах, работающих в реальном времени. Одной из наиболее удачных схем голографических интерферометров на фоторефрактивных кристаллах является схема одновременной записи и считывания голограмм с использованием анизотропной дифракции [1]. Данная схема является двулучевой, в ней отсутствует считывающий голограмму луч (его функции выполняет опорный луч). Преимущества и особенности такой схемы обсуждались в работе [1] на примере голографической записи в кристаллах силико-силленита  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и титаносилленита  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  светом аргонового лазера на длине волны  $0.515\ \mu\text{m}$ . Там же были показаны достоинства  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  как голографического записывающего материала [2].

Целью данной работы является: Экспериментально исследовать запись в кристаллах титаносилленита пропускающей голографической решетки, в которой угол между формирующим ее световыми пучками гелий-неонового лазера с длиной волны  $0.63\ \mu\text{m}$  составляет  $\sim 90^\circ$ .

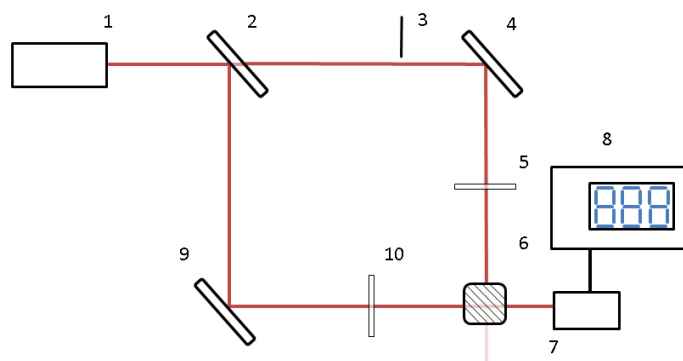


Рис. 1. Экспериментальная схема установки.

1 – лазер, 2 – оптическое стекло, 4, 9 – зеркала, 6 – кристалл  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

3 – затвор для блокирования опорного пучка, 5 – поляризатор, 7 – фотоприемник, 8 – вольтметр

Экспериментальные исследования осуществлялись на образцах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Для записи голограмм использовался гелий-неоновый лазер. Непосредственно перед кристаллом находились пленочные поляризаторы, которые задавали вертикальную поляризацию

Время выхода голограммы на ее стационарное значение составило 20 с. Такое же время соответствовало процессу оптического стирания, когда опорный луч перекрывался, и наблюдалась дифракция считывающего луча на записанной голограмме с одновременным стиранием голограммы.

Дифракционная решетка записывалась ~ 20 сек. После записывания дифракционной решетки снимались показания фототока, перекрывался опорный луч, мгновенно записывались показания фототока.

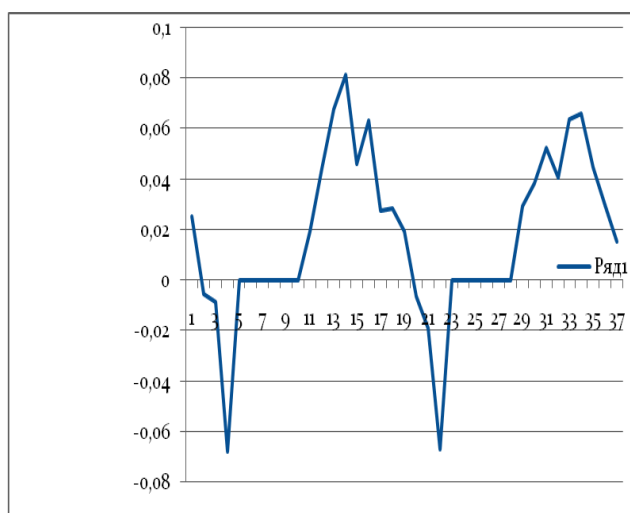


Рисунок 2. Зависимость экспоненциального коэффициента от градусов, график снят при 0 градусах

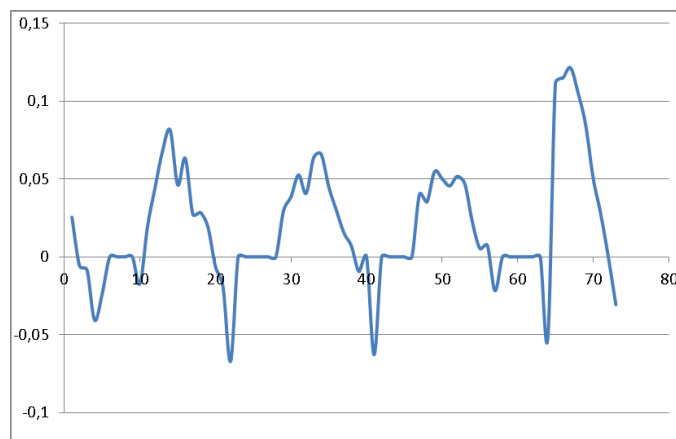


Рисунок 3. Зависимость экспоненциального коэффициента от градусов,  
график снят при 0 градусах – два оборота

В результате проделанной работы, удалось добиться повторяемости эксперимента как видно из графиков, но не было учтено, что зеркала находятся близко к углу Брюстера, также не было учтено, что изменяется интенсивность сигнала, при вращении поляризаторов.[3]

В дальнейших исследованиях планируется установить четвертьволновые пластинки, которые будут настроены на круговую поляризацию, при которой также будет наблюдаться дифракция.

Экспериментально показана возможность записи и одновременного считывания объемных голограмм и кристаллах титаносилленита  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  при ортогональном распространении записывающих голограмму лучей. Обсуждаются особенности формирования и восстановления объемных голограмм в ортогонально распространяющихся лучах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ким Р.С., Кабанова Л.А., Колегов А.А., Шмаков С.С. Частотная характеристика голографического интерферометра - Томск ТМЦДО – 2010. – 199 с.
2. Колегов А.А., Быков В.И., Шандаров С.М., Каргин Ю.Ф. Адаптивная интерферометрия с использованием голограмм Денисюка в кубических фоторефрактивных кристаллах. - Томск ТМЦДО – 2010 - 366 с.
3. Шандаров. С.М., Шандаров. В.М., Мендель. А.Е., Буримов. Н.И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах - Томск ТМЦДО – 2007. - 226 с.

**СВЯЗЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ НЕРАЗЪЁМНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ СПЛАВА Д16Т, ФОРМИРУЕМЫХ СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С  
ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ <sup>2</sup>**

А.А. Елисеев, Т.А. Калашникова, С.В. Фортуна

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. А.В. Колубаев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: [alan@ispms.tsc.ru](mailto:alan@ispms.tsc.ru)

**RELATION OF MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF FIXED D16T  
(2024) ALLOY JOINTS FORMED BY FRICTION STIR WELDING**

A.A. Eliseev, T.A. Kalashnikova, S.V. Fortuna

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V.Kolubaev

Institute of strength physics and materials science, Russia, Tomsk, pr.Akademicheskii, 2/4, 634021

E-mail: [alan@ispms.tsc.ru](mailto:alan@ispms.tsc.ru)

**Annotation.** *The article deals with relation of mechanical properties and microstructures of D16T alloy friction stir welds. Measured microhardness, grain sizes, volume fractions of second phase and its sizes are presented and discussed.*

В представляемой работе материалом исследования были неразъёмные соединения листового проката из термически упрочняющегося деформируемого алюминиевого сплава Д16Т, сформированные методом сварки трением с перемешиванием (СТП) [1]. Основные технологические параметры СТП приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

*Технологические режимы сварки трением с перемешиванием*

Маркировка режима	Частота вращения инструмента, мин <sup>-1</sup>	Скорость инструмента, мм / мин	Усилие прижима, кгс
1	500	120	2000
2	1050	50	1050

Микроструктуру материала исследовали при помощи металлографического микроскопа МЕТАМ ЛВ-31 при увеличениях до  $\times 500$  и растрового электронного микроскопа Zeiss LEO EVO 50 при увеличениях до  $\times 10^4$ . Металлографические исследования проводили на травленных шлифах, приготовленных в сечениях, перпендикулярных оси СТП-соединений и направлению прокатки основного металла. Для исследования микроструктуры и фазового состава методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовались полированные металлографические шлифы, приготовленные так же, как и для металлографических исследований (кроме завершающей операции

---

<sup>2</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEF157814X0045)



химического травления). РЭМ исследования проводились в режиме обратно рассеянных электронов (фазовый контраст). Измерение микротвёрдости проводилось при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса при нагрузке на индентор 50,0 г.

Результаты исследований микроструктуры и фазового состава, а так же измерений микротвёрдости основного металла (ОМ) вне зон влияния СТП, и металла СТП-соединений, в зонах перемешивания (ЗП) и термомеханического воздействия (ЗТМВ) с набегающей стороны [1 - 3], показали следующее. Структурнофазовое состояние основного металла в процессе СТП претерпевает существенные трансформации и зависит от технологических режимов, см. табл. 2 и рис. 1 и 2. Отметим, что средний размер зерна  $\alpha$ -твёрдого раствора значительно уменьшается в ЗТМВ (на 71 и 79 % для образцов № 1 и № 2 соответственно), а в ЗП становится ещё мельче (на 85 и 80 %). Объёмная доля выделений вторичных фаз возрастает в ЗТМВ (на 55 и 24 %), в ЗП ещё больше возрастает (на 158 и 138 %). Тогда как средний размер частиц выделений вторичных упрочняющих фаз изменяется разнонаправлено – возрастает в ЗТМВ (на 130,4 и 113,1 %) и уменьшается в ЗП (на 24,7 и 46,7 %). Структурно чувствительная характеристика материала – микротвёрдость снижается в ЗТМВ (на 11 и 12 %), а в ЗП возрастает (на 11 и 16 %).

Таблица 2

*Характеристики и свойства основного металла и металла в зонах термомеханического воздействия и перемешивания СТП-соединения листового проката марки Д16Т*

Образец	Характеристика	ОМ	ЗТМВ	ЗП
№ 1	Средний размер зерна $\alpha$ -твёрдого раствора $d$ , мкм	23,06±12,29	6,67±2,44	3,54±1,69
	Средний размер частиц вторичных фаз $r$ , мкм	1,05±1,27	2,42±2,37	0,79±0,67
	Доля выделений вторичных фаз $V$	0,029	0,045	0,075
	Микротвёрдость $H_{\mu}$	169,3	150,7	188,1
№ 2	Средний размер зерна $\alpha$ -твёрдого раствора $d$ , мкм	24,44±11,65	5,12±1,27	4,99±1,66
	Средний размер частиц вторичных фаз $r$ , мкм	1,07±1,27	2,28±2,26	0,57±0,51
	Доля выделений вторичных фаз $V$	0,021	0,026	0,050
	Микротвёрдость $H_{\mu}$	169,3	148,3	196,7

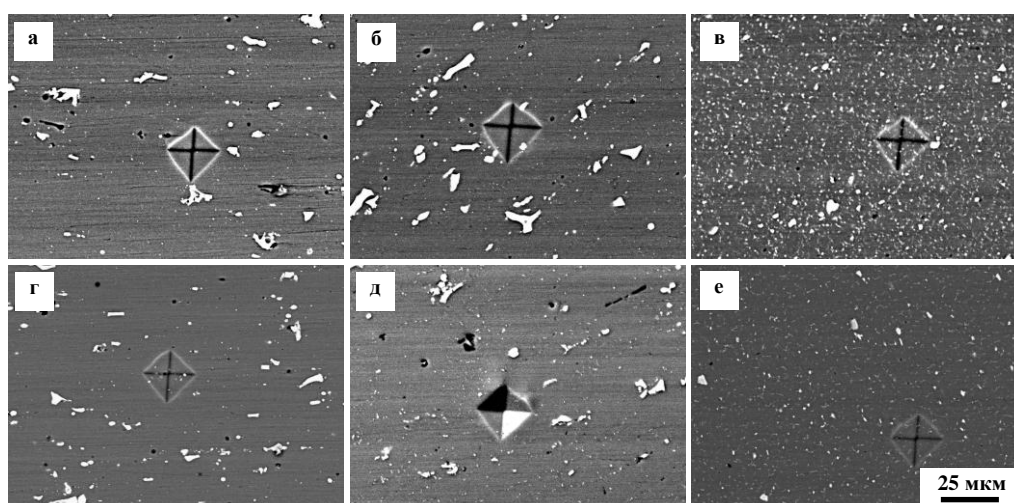


Рис. 1. РЭМ изображения (фазовый контраст) микроструктуры основного металла - а) и - г), в зоне термомеханического воздействия (отступающая сторона) - б) и - д), в зоне перемешивания – в) и - е) СТП-соединений листового проката марки Д16Т. Образец № 1 – а), - б, - в) и образец № 2 – г), - д), - е)



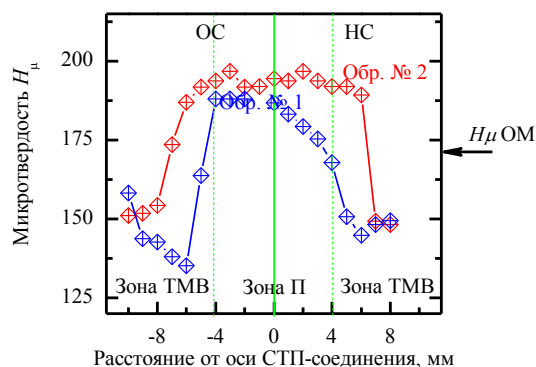


Рис. 2. Профили микротвёрдости в поперечных сечениях СТП-соединений образцов №1 и №2. ОС, НС – «отступающая» и «набегающая» [1] стороны соединения соответственно. Стрелкой показано значение микротвёрдости основного металла, сплошной вертикальной линией показано положение оси соединения, а пунктирными – габаритные размеры штифта рабочего инструмента

Анализ изменения структурных характеристик сплава Д16Т в материале СТП-соединений показывает, что согласованно с микротвёрдостью материала изменяется только средний размер частиц выделений вторичных фаз, см. табл. 2 и рис. 2. Несмотря на то, что средний размер зерна  $\alpha$ -твёрдого раствора последовательно уменьшается в 5–6,5 раз, это не вносит определяющего вклада в значение микротвёрдости согласно соотношению Холла-Петча « $H_{\mu} \sim d^{-1/2}$ » [4]. Отметим, что различия в микроструктуре и свойствах СТП-соединений обусловлены технологическими параметрами их формирования. Так, более высокая частота вращения и более низкая подача рабочего инструмента в режиме № 2 (по отношению к режиму № 1) приводит к более интенсивному измельчению элементов микроструктуры. В то же время, меньшее усилие прижима приводит к меньшему разогреву материала соединения и, как следствие, меньшей дисперсности (отношение  $V/r$ ) выделений вторичных фаз [5].

Таким образом, основной вклад в микротвёрдость материала СТП-соединений из сплава Д16Т вносит величина среднего размера частиц выделений вторичных фаз. В то же время, эта характеристика связана с объёмной долей выделений вторичных фаз и средним размером зерна  $\alpha$ -твёрдого раствора [5].

Экспериментальные исследования проведены на оборудовании Томского центра коллективного пользования (г. Томск).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra R.S. Friction stir welding and processing // Material Science Engineering. – 2005. - № 50. – P. 1–78.
2. Миронов С.Ю. Кристаллографические текстуры, формирующиеся при сварке трением с перемешиванием // Физ. мезомех. - 2014. - Т. 17. - № 2. - С. 43-54.
3. Avinash P. Friction Stir Welded Butt Joints of AA2024 T3 and AA7075 T6 Aluminum Alloys // Procedia Engineering. – 2014. - V. 75. - P. 98–102.
4. Petch N.J. The cleavage strength of polycrystals // Journal Iron & Steel Inst. 1953. - V. 174. - P. 25-28.
5. Humphreys F.J. Recrystallization and related annealing phenomena / Humphreys F.J, Haterly M. – Elsevier, 2004. –574 p.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ  
НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА**

Е.Г. Емец, Я.А. Бутко, А.В. Головацкий

Научный руководитель: к.т.н. В.А. Варлачев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [emecevgeniy@tpu.ru](mailto:emecevgeniy@tpu.ru)

**USING OF SINGLECRYSTALLINE SILICON FOR DETECTION OF NUCLEAR REACTOR'S  
NEUTRON FLUX**

E.G. Emets, Ya.A. Butko, A.V. Golovatskiy

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Varlachev

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

E-mail: [emecevgeniy@tpu.ru](mailto:emecevgeniy@tpu.ru)

***Annotation.** The article studies the relationship between neutron fluence and change the electrical conductivity. Relations, with which can calculate the fluence irradiated samples as with fast neutrons as with thermal ones during irradiation, were found analytically. It has been shown that one and the same washer of singlecrystalline silicon can comprise information about the fluence of fast and thermal neutrons.*

Постоянный контроль за флюенсом нейтронов реакторного спектра необходим при решении многих фундаментальных и прикладных задач. Среди всех существующих методов контроля нет универсальных, пригодных для проведения любого эксперимента на нейтронах реактора. Например, в области радиационных технологий, а также при работе на ядерно-энергетических установках и ускорителях часто требуется осуществлять контроль за плотностью потока нейтронов  $10^6 - 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$  или за их флюенсом  $10^{10} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Такой диапазон плотностей потока нейтронов плохо поддается контролю широко распространенными методами (ионизационные камеры, пропорциональные счетчики, сцинтилляторы, ядерные эмульсии, активационные детекторы) или из-за трудоемкости процесса или сложности оборудования. Поэтому время от времени делаются попытки применения более простых, дешевых и оперативных методов контроля.

Нами предложены детекторы тепловых и быстрых нейтронов на основе простых полупроводниковых монокристаллов, в частности, монокристаллического кремния. Принцип действия первых из них основан на следующем. Например, при облучении кремния за счет реакции радиационного захвата образуется изотоп кремний  $^{31}\text{Si}$ , который при последующем  $\beta$ -распаде (период полураспада -2,62 часа) превращается в фосфор  $^{31}\text{P}$ . Эта легирующая примесь в монокристаллах кремния n-типа увеличивает удельную электрическую проводимость (у.э.п.), а в монокристаллах p-типа – уменьшает. Изменение у.э.п. монокристалла до и после облучения и было положено в основу методов измерения интегрального потока тепловых нейтронов в относительных единицах [1,2]. Рассмотрим влияние быстрых нейтронов на электрофизические параметры монокристаллического кремния.

Пусть в исходном кремнии р-типа концентрация акцепторов есть  $N_A$ , а доноров –  $N_D$ . Если температура такова, что все ядра примесей ионизованы, то из условия электронейтральности

$$p - n = N_A - N_D, \quad (1)$$

где  $p, n$  – концентрация дырок и электронов соответственно. Кроме того,

$$n \cdot p = n_i^2 \quad (2)$$

где  $n_i$  – концентрация собственных электронов или дырок полупроводника. Тогда

$$p^2 - (N_A - N_D) \cdot p = n_i^2, \quad (3)$$

$$p = \frac{1}{2} [(N_A - N_D) + \sqrt{(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2}] \quad (4)$$

При облучении быстрыми нейтронами в кремнии наряду с другими типами дефектов образуются и сложные дефекты как донорного, так и акцепторного характеров, являющиеся следствием взаимодействия вакансий и междоузельных атомов между собой и с атомами исходных химических примесей. При этом введение сложных компенсирующих центров приводит к компенсации основной легирующей примеси [3]. Примем за  $N$  концентрацию такой компенсирующей примеси, тогда  $N = k_1 \Phi$ , где  $\Phi$  – флюенс быстрых нейтронов,  $k_1$  – коэффициент пропорциональности. При полной компенсации атомов акцепторов

$$N_A - N_D = k_1 \Phi_c \quad (5)$$

С учетом этого выражение (4) приобретает вид

$$p_0 = \frac{1}{2} [k_1 \Phi_c + \sqrt{(k_1 \Phi_c)^2 + 4n_i^2}] , \quad (6)$$

где  $p_0$  – исходная концентрация дырок. Отсюда

$$k_1 \Phi_c = (p_0^2 - n_i^2) / p_0 \quad (7)$$

Так как  $\rho = 1/(e\mu_p p + e\mu_n n)$ , то с учетом выражения (2)

$$\rho(p) = \frac{p}{e\mu_p (p^2 + bn_i^2)}, \quad (8)$$

где  $\mu_p$  и  $\mu_n$  подвижности дырок и электронов,  $b = \mu_n/\mu_p$ . Из выражения (8) найдем зависимость исходной концентрации дырок ( $p_0$ ) от исходного у.э.с. ( $\rho_0$ ):

$$p_0 = \frac{1 + \sqrt{1 - 4e^2 \mu_p^2 \rho_0^2 b n_i^2}}{2e\mu_p \rho_0} \quad (9)$$

Подставив выражение (9) в (7), получим зависимость флюенса  $\Phi_c$  от исходного у.э.с. :

$$k_1 \Phi_c = \frac{1 + \sqrt{1 - \alpha_1 \rho_0^2}}{\beta_1 \rho_0} - \frac{\gamma_1 \rho_0}{1 + \sqrt{1 - \alpha_1 \rho_0^2}}, \quad (10)$$

где  $\alpha_1 = 4e^2 \mu_n \mu_p n_i^2$ ;  $\beta_1 = 2e\mu_p$ ;  $\gamma_1 = 2e\mu_p n_i^2$ .

При флюенсе нейтронов  $\Phi < \Phi_c$  условие электронейтральности имеет вид

$$p - n = N_A - N_D - k_1 \Phi. \quad (11)$$

И тогда после преобразований получим [4]

$$k_1\Phi = \frac{1 + \sqrt{1 - \alpha_1\rho_0^2}}{\beta_1\rho_0} - \frac{\gamma_1\rho_0}{1 + \sqrt{1 - \alpha_1\rho_0^2}} - \frac{1 + \sqrt{1 - \alpha_1\rho^2}}{\beta_1\rho} + \frac{\gamma_1\rho}{1 + \sqrt{1 - \alpha_1\rho^2}}, \quad (12)$$

где  $\alpha_1 = 4e^2\mu_n\mu_p n_i^2$ ;  $\beta_1 = 2e\mu_p$ ;  $\gamma_1 = 2e\mu_p n_i^2$ . Если  $\sqrt{1 - \alpha_1\rho_0^2}$  и  $\sqrt{1 - \alpha_1\rho^2}$  принять равными по 1 и пренебречь вторым и четвертым членами в правой части выражения (16), то

$$\Phi = \chi_1 \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) = \chi_1 (\sigma_0 - \sigma), \quad (13)$$

где  $\chi_1 = 1/(k_1e\mu_p)$ ;  $\sigma_0, \sigma$  удельные электропроводности кремния до и после облучения соответственно. При этом разница в расчете по выражениям (16) и (17) не превысит 0,2%. Для кремния n-типа можно получить такое же выражение для флюенса быстрых нейтронов из условия электронейтральности  $n - p = N_D - N_A - k_2\Phi$ , только вместо  $\chi_1$  будет величина  $\chi_2 = 1/(k_2e\mu_n)$ .

Возможность осуществления предлагаемых способов измерения нейтронных потоков подтверждается данными экспериментов, проведенных на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т. С помощью существующей с 1984 г. технологии нейтронно-трансмутационного легирования кремния были изготовлены шайбы монокристаллического кремния. Измерения удельного электрического сопротивления (у.э.с.) на торцах шайб проводилось 4-зондовым методом по 15 точкам с погрешностью 2%. Измерения выполнялись после облучения до отжига радиационных дефектов для определения флюенса быстрых нейтронов и после отжига радиационных дефектов для определения флюенса тепловых нейтронов. Контроль флюенса тепловых нейтронов проводили с помощью штатных камер деления КТВ-4. Эксперимент показал, что существует линейная зависимость между изменением проводимости и флюенсом тепловых нейтронов. Это позволяет осуществить калибровку детектора. Даже при единственном облучении шайбы с любым исходным у.э.с. Калибровка остается постоянной для измеряемого спектра нейтронов и не зависит от исходного у.э.с. Каждый кристалл можно использовать многократно, и в отличие от активационных детекторов физическая информация в монокристаллах кремния может сохраняться бесконечно долго, что позволяет в любой момент времени перепроверить полученный результат измерения. Достоинством этого метода является то, что одна и та же шайба содержит информацию как о флюенсе быстрых нейтронов, так, после отжига, и о флюенсе тепловых.

*Работы выполнены на базе УНУ ИРТ-Т при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (RFMEFI59114X0001).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варлачев В.А., Солодовников Е.С. Детектор тепловых нейтронов на основе монокристаллического кремния // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 3. – С. 35-37.
2. Варлачев В.А., Емец Е.Г., Солодовников Е.С. Получение высокоомного кремния путем нейтронно-трансмутационного легирования // Изв. вузов. Физика. – 2009. - № 11/2. – С.409-412.
3. Действие проникающей радиации на изделия электронной техники/ Под ред. Е. А. Ладыгина. – М.: Сов. Радио, 1980.-224 с.
4. Варлачев В.А., Емец Е.Г., Солодовников Е.С. Влияние быстрых нейтронов на проводимость простых полупроводников // 9-ая Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 20-22 сентября 2011 г., Минск, Беларусь, С. 107-109.

**ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА B2-L1<sub>0</sub> МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ  
ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА Co<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Al<sub>30</sub>**

А.Е. Ефтифеева

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: anna\_eftifeeva@rambler.ru

**INFLUENCE OF AGING ON B2-L1<sub>0</sub> MARTENSITIC TRANSFORMATION IN FERROMAGNETIC  
Co<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Al<sub>30</sub> SINGLE CRYSTALS**

A.S. Eftifeeva

Scientific Supervisor: Assoc. prof., Dr. Phys.-Math. Sc. E.Y. Panchenko, Prof., Dr. Phys.-Math. Sc. Y.I.

Chumlyakov

National Research Tomsk State University

Russia, Tomsk, Lenina Str., 36, 634050

E-mail: anna\_eftifeeva@rambler.ru

***Annotation.** Using Co<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Al<sub>30</sub> (at.%) single crystals, the effects of aging time on development of thermoelastic martensitic transformation (MT) and its microstructure are investigated. It is experimentally established that precipitation of disperse particles during aging at 673 K, for 0.25-5 h shifts the MT temperatures to lower values as compared to the quenched state. In aging at 673 K,  $t \geq 2$  h crystals particles lead to complete inhibition of MT. The thermodynamic description of change of start temperature MT in aged single crystals is offered.*

Характеристики и параметры современных устройств зависят от свойств используемых материалов. В настоящее время начинают широко использоваться «интеллектуальные» материалы, которые могут контролируемым образом преобразовывать один вид энергии в другой. Например, большим инновационным потенциалом обладают ферромагнитные сплавы с термоупругими мартенситными превращениями (МП), которые могут преобразовывать тепловую и магнитную энергию в механическую работу. Перспективным ферромагнитным сплавом с термоупругим B2-L1<sub>0</sub> МП является CoNiAl, благодаря недорогим составляющим компонентам и широкому диапазону температур превращения (от 200 до 473 К), связанному с эффектом памяти формы (ЭПФ) и высокотемпературной сверхэластичностью (СЭ) [1,2]. Ранее показано, что высокотемпературные испытания при  $T > 473$  К приводят к выделению нескольких типов наноразмерных дисперсных частиц вторичных фаз, в результате чего кристаллы становятся высокопрочными и обладают высокой циклической стабильностью функциональных свойств [1,2]. В зависимости от химического состава и температуры отжига в сплавах нестехиометрического состава (Co,Ni)<sub>50+x</sub>Al<sub>50-x</sub> обнаружено выделение дисперсных частиц различных фаз:  $\gamma'(L1_2)$ -фазы ((Ni,Co)<sub>3</sub>Al);  $\epsilon$ -Co с ГПУ структурой;  $\alpha$ -Co с ГЦК структурой, а также возможны сверхструктуры типа Ni<sub>2</sub>Al и Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> [1,3]. Целью настоящей работы является исследование влияния продолжительности старения при  $T=673$  К на характеристические температуры МП и микроструктуру монокристаллов Co<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Al<sub>30</sub> (ат.%). Подробно методика эксперимента представлена в [2].

Закалка монокристаллов  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  от 1613 К в воду комнатной температуры приводит к появлению двухфазной области в высокотемпературной фазе – в В2-матрице выделяются частицы  $\gamma$ -фазы с ГЦК решеткой, которые не испытывают МП и повышают пластичность В2-сплавов  $\text{CoNiAl}$  [3]. Металлографические исследования кристаллов  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  показали, что объемная доля  $\gamma$ -фазы составляет около 2 %. Закаленные кристаллы старили при  $T=673$  К в течение разных промежутков времени от 0,25 до 5 ч в среде гелия с последующим охлаждением на воздухе.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура монокристаллов  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  закаленных от 1613 К в воду комнатной температуры и затем состаренных при  $T=673$  К в зависимости от времени старения. На рис. 1 (а) представлено светлопольное изображение В2-аустенита в закаленных кристаллах с характерным твидовым контрастом. На микроэлектроннограммах вблизи береговских рефлексов видны тяжи, что связано с предпереходными явлениями и/или выделением наночастиц размером 1-5 нм, которые были ранее обнаружены в закаленных кристаллах  $\text{CoNiAl}$  аналогичного химического состава [1]. В состаренных кристаллах наблюдается два типа частиц: сферические частицы  $\gamma'$ -фазы (упорядоченная  $L1_2$ -структура,  $a=0,3572$  нм) и тонкие пластинчатые частицы  $\varepsilon$ -Co с ГПУ-решеткой ( $a=0,25074$  нм,  $c=0,40699$  нм) (рис. 1 (б), (в)). С увеличением продолжительности старения от 0,5 ч до 4 ч частицы  $\gamma'$ -фазы растут в размерах от 3 до 10 нм и значительно увеличиваются неравноосные частицы  $\varepsilon$ -Co от 20 до 600 нм. В состаренных кристаллах при 673К, 4 ч в плоскости фольги  $(110)_{\text{В2}}$  четко видно 3 кристаллографических варианта игольчатых частиц  $\varepsilon$ -Co, ориентационные соотношения между кристаллическими решетками частицы и матрицы близки к соотношениям Бюргерса:  $\{0001\}_{\text{hcp}} \parallel \{011\}_{\text{В2}}, \langle 1120 \rangle_{\text{hcp}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{В2}}$  (рис. 1).

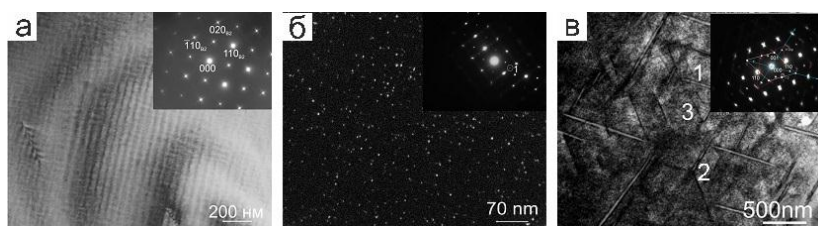


Рис. 1. (а) – Светлопольное изображение закаленных от 1613 К в воду комнатной температуры кристаллов; (б) – темнопольное изображение в рефлексе 1 наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы в состаренных при 673 К, 0,5 ч кристаллах; (в) – светлопольное изображение состаренных при 673 К, 4 ч кристаллов (ось зоны  $(110)_{\text{В2}} \parallel (0001)_p$ )

Температуры прямого  $M_s$ ,  $M_f$  и обратного  $A_s$ ,  $A_f$  МП для закаленных и состаренных при 673 К от 0,25 до 5 ч кристаллов были определены по зависимости электросопротивления от температуры  $\rho(T)$  (рис. 2). Показано, что по сравнению с закаленным состоянием выделение дисперсных частиц приводит к снижению температур МП вплоть до полного подавления превращения при охлаждении в состаренных кристаллах продолжительностью  $t \geq 2$  ч (рис. 2). Для всех состаренных кристаллов при  $t < 2$  ч обратное МП начинается при более низких температурах, чем прямое ( $A_s < M_s$ ). Следовательно, обратное превращение развивается за счет накопленной при прямом МП обратимой (упругой и поверхностной) энергии  $|\Delta G_{\text{rev}}| = (M_s + A_f)\Delta S_{\text{ch}}/2 - (A_s + M_f)\Delta S_{\text{ch}}/2$  в условиях противодействующей химической движущей силы превращения и вклад обратимой энергии в нехимическую составляющую свободной энергии значительно превышает величину рассеянной энергии  $|\Delta G_{\text{fr}}| = (A_f - M_s)\Delta S_{\text{ch}}/2$  [2,4], т. е.  $|\Delta G_{\text{rev}}|/2|\Delta G_{\text{fr}}| > 1$ .



Термодинамически изменение температуры начала МП  $\Delta M_s$  в монокристаллах при выделении дисперсных частиц по сравнению с закаленными можно описать следующим образом [4]:

$$\Delta M_s = \frac{\delta T_0}{\delta C_{Al/(Co,Ni)}} \Delta C_{Al/(Co,Ni)} - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_{0.1}} \Delta \sigma_{0.1} - \frac{\delta \Delta T}{\delta \Delta \sigma_i} \Delta \sigma_i + \frac{\Delta S}{\varepsilon_0} \Delta \sigma_{en} \quad (1)$$

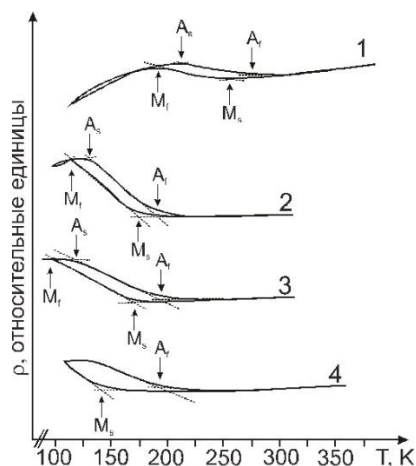


Рис. 2. Зависимость  $\rho(T)$  для монокристаллов  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ : 1 – закалка (Q) от 1623 K; 2 – (Q)+старение 673 K, 0,25 ч; 3 – (Q)+старение 673 K, 0,5 ч; 4 – (Q)+старение 673 K, 1 ч

Четвертое слагаемое в (1) определяет возможность увеличения температуры  $M_s$  за счет наличия локальных внутренних напряжений  $\Delta \sigma_{вн}$  от дисперсных частиц в состаренных кристаллах относительно закаленных в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса [5]

$$\Delta M_s = \frac{\varepsilon_0}{\Delta S} \Delta \sigma_{en} \quad (\Delta S - \text{изменение энтропии при}$$

превращении,  $\varepsilon_0$  – деформация превращения). Однако в монокристаллах  $CoNiAl$  выделение дисперсных частиц приводит к снижению температур МП, что характеризуется первыми тремя слагаемыми в (1). Во-первых, уменьшается концентрации Co при выделении частиц богатых Co ( $\epsilon$ -Co) и рост их объемной доли с увеличением времени старения (первое слагаемое в (1)). Во-вторых, значительно упрочняется B2-фаза за счет выделения наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы (второй член в (1)). Это увеличивает сопротивление движению

межфазной границы при развитии превращения, о чем свидетельствует увеличение термического гистерезиса  $\Delta T = A_f - M_s$  с ростом продолжительности старения (рис.2). В-третьих, снижению температур МП способствует значительное накопление упругой энергии при развитии превращения за счет упругой деформации частиц, не испытывающих МП (третье слагаемое в (1)).

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-03-98024.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dadda J., Maier H.J., Karaman I., Chumlyakov Y.I. Cyclic deformation and austenite stabilization  $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$  singlecrystalline high-temperature shape memory alloys // *Acta Mater.* – 2009. – V. 57. – P. 6123-6134.
2. Чумляков Ю.И., Панченко Е.Ю., Овсянников А.В. и др. Высокотемпературная сверхэластичность и эффект памяти формы в [001]-монокристаллах Co-Ni-Al // *ФММ.* – 2009. – Т. 107. – №2. – P. 207-218.
3. Bartova B., Wiese N., Schryvers D., Chapman J.N., Ignacova S. Microstructure of precipitates and magnetic domain structure in an annealed  $Co_{38}Ni_{33}Al_{29}$  shape memory alloy // *Acta Mater.* – 2008. – V. 56. – P. 4470-4476.
4. Панченко Е.Ю., Чумляков Ю.И., Киреева И.В. и др. Влияние дисперсных частиц  $Ti_3Ni_4$  на мартенситные превращения в монокристаллах никелида титана // *ФММ.* – 2008. – Т. 106. – № 6. – 597-603 с.
5. Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы. – М: Металлургия. – 1990. – 222 с.

**МИКРОСТРУКТУРА И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
СИСТЕМЫ Cu–Mo–S**

С.Ю. Жарков<sup>1</sup>, М.П. Калашников<sup>1</sup>, А.Р. Сунгатулин<sup>1</sup>

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.П. Сергеев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634021

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [retc@ispms.tsc.ru](mailto:retc@ispms.tsc.ru)

**MICROSTRUCTURE AND TRIBOLOGICAL PERFORMANCE OF Cu–Mo–S COATINGS**

S.Yu. Zharkov<sup>1</sup>, M.P. Kalashnikov<sup>1</sup>, A.R. Sungatulin<sup>1</sup>

Supervisor: Prof. Dr. V.P. Sergeev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, av. Akademicheskii, 2/4, 634021

<sup>2</sup>National Research Tomsk Polytechnic University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [retc@ispms.tsc.ru](mailto:retc@ispms.tsc.ru)

**Annotation.** *The change of wear resistance of a copper friction pair with pulse magnetron Cu–Mo–S tribological coatings was studied by tribological tests in argon and air environment. Microstructure of the coatings was investigated by transmission and scanning electron microscopy. Fiber-globular structure of the coatings was evaluated. Cu–Mo–S coatings can increase the wear resistance of a copper friction pair in ~ 71.7 and ~ 7.9 times in argon and air atmosphere, respectively. Friction coefficient near 0.27 has been observed during tribological tests in air environment.*

Эксплуатация в открытом космосе спутниковых антенн, которые в условиях непрерывного вращения принимают слабые электромагнитные сигналы, требует создания электроконтактных пар трения (ЭКПТ) на основе серебряных и медных сплавов, имеющих высокую электропроводность, низкий коэффициент трения и высокую износостойкость в отсутствии смазки [1]. Актуальной задачей является поиск методов повышения срока эксплуатации ЭКПТ для перспективных космических аппаратов. Твердосмазочные покрытия на основе дихалькогенидов широко используются в качестве антифрикционных систем в различных отраслях [2]. Этому способствует низкий коэффициент трения (аномально низкий в условиях вакуума), достаточно высокая термическая стабильность и хорошая воспроизводимость. Однако, использование покрытий из чистого дисульфида молибдена в качестве смазки ЭКПТ проблематично из-за его относительно низкой электропроводности. Одним из возможных путей решения этой задачи представляется осаждение композитных покрытий на основе системы Cu–Mo–S, обладающих низким коэффициентом трения и высокой электропроводностью. Данная работа посвящена изучению триботехнических свойств и микроструктуры покрытий на основе Cu–Mo–S, полученных методом импульсного магнетронного распыления.



В качестве экспериментальных образцов использовались параллелепипеды из меди марки М1. Контртела в виде дисков изготавливались из того же материала. Рабочая сторона их шлифовалась и полировалась до величины шероховатости не хуже  $R_a = 0,63$  мкм. Покрытия на основе системы Cu–Mo–S осаждались в вакуумной установке УВН-05МД «Квант» при давлении аргона 0,3 Па с помощью магнетрона с композиционной мишенью специальной конструкции. Питание магнетрона осуществлялось от импульсного биполярного источника с частотой 50 кГц. Толщина покрытий достигала ~20 мкм.

Образцы испытывались на износ в оригинальной машине в атмосфере аргона по схеме «колодка–диск». Испытания продолжались до тех пор, пока покрытие не разрушалось, и не начинали появляться медные частицы износа подложки. Износостойкость покрытия рассчитывалась как отношение времени износа к убыли массы покрытия. Коэффициент трения покрытия замерялся на машине трения и износа 2070 СМТ-1 на воздухе по схеме «колодка–диск». Структурно-фазовое состояние образцов исследовалось методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO EVO 50XVP, оба микроскопа оснащены спектрометрами INCAx-акта. С помощью этих спектрометров методами микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) изучался элементный состав покрытий.

Исследование морфологии поверхности осажденных покрытий на основе системы Cu–Mo–S методом РЭМ показали, что покрытия имеют сложно-переплетенную волокнистую структуру, у которой в промежутках между волокнами расположены глобулярные выделения материала (рис.1).

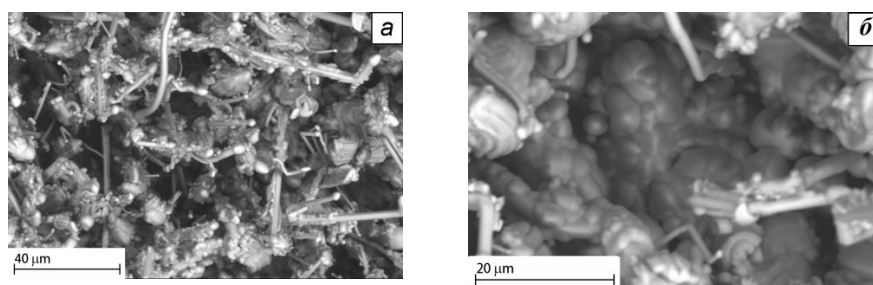


Рис.1. РЭМ-изображения композитного покрытия системы Cu–Mo–S, а)-изображение волокон, б)-изображения глобул между волокнами

Исследование методом ПЭМ поперечного сечения покрытий показало, что обнаруженные глобулы состоят из смеси кристаллитов почти чистой меди в форме, близкой к кубоидам (рис.2а), со средним поперечным размером ~60 нм и небольшого числа сульфидных наночастиц  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  (рис. 2б) со средним размером ~8 нм. Наблюдаемые методом ПЭМ волокна имеют нанокристаллическую структуру и состоят из тех же сульфидных нанозерен, которые присутствуют в виде включений в глобулах. Химический состав волокон композитного покрытия Cu–Mo–S, определенный методом МРСА с помощью ПЭМ, включает 52 ат.%(Cu) + 19 ат.%(Mo) + 29 ат.%(S), тогда как химический состав глобул – 99,1 ат.%(Cu) + 0,17 ат.%(Mo) + 0,73 ат.%(S).

Время износа медных образцов с покрытием на основе системы Cu–Mo–S в среде аргона в паре с медным контртелом составило 115 часов. При этом убыль массы составила 5,5 мг, так что износостойкость системы увеличилась в ~ 71,7 раз по сравнению с аналогичными испытаниями образцов

без покрытия. В качестве механизмов такого повышения износостойкости из обсуждаемых в литературе может быть предложен следующий. В источниках [2,4] сообщается, что при испытании на трение и износ твердосмазочных покрытий на контртеле от этих покрытий может переноситься тонкая слоистая пленка со слабым сопротивлением на сдвиг между слоями. Такая пленка была нами обнаружена методом РЭМ на рабочей поверхности контртела. Испытания в данной работе проходили в условиях замкнутого контура трения, так что пленка могла многократно переноситься с образца на контртело, тем самым облегчая процесс трения скольжения.

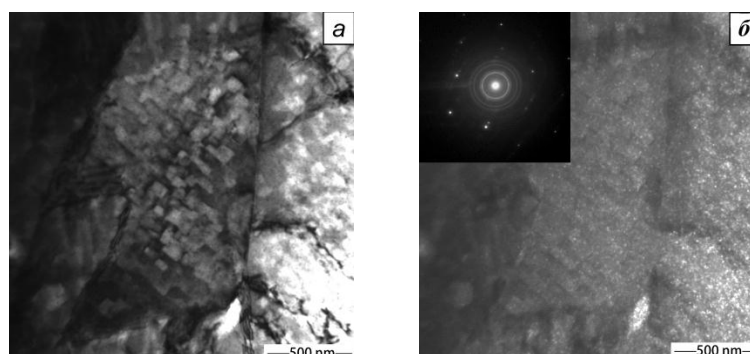


Рис.2. ПЭМ-изображения глобул композитного покрытия на основе системы  $\text{Cu-Mo-S}$ : а - светлопольное изображение, б - темнопольное изображение с микродифракционной картиной

Средний коэффициент трения на воздухе при испытании на машине 2070 СМТ-1 составил 0,27. В работах [2-4] сообщается, что в атмосфере вакуума или инертного газа коэффициент трения покрытия на основе  $\text{MoS}_2$  на порядок ниже, чем при работе в атмосфере влажного воздуха. И действительно, мы наблюдаем при испытаниях на воздухе более низкий эффект повышения износостойкости пары трения «образец с покрытием – контртело» – в  $\sim 7,9$  раз.

Таким образом, установлено, что при импульсном магнетронном осаждении композитных покрытий на основе системы  $\text{Cu-Mo-S}$  формируется сложная волокнисто-глобулярная структура, состоящая из медных кубоидов и сульфидных наночастиц. Испытания на износ показали многократное повышение износостойкости в результате образования смазывающей пленки на рабочих поверхностях образца и контртела.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авербух В.Я., Гамыгин К.А., Глушкин Я.А. и др. Ферромагнитные электроконтактные материалы для многоканальных вращающихся контактных устройств//Электрические контакты. - Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2002.-С.148-150.
2. Baker C.C., Chromik R.R., Wahl K.J., Hu J.J., Voevodin A.A. Preparation of chameleon coatings for space and ambient environments//Thin Solid Films – 2007. – V. 515. – P. 6737–6743.
3. Chen Shu-xian, Feng Yi, Li Shu, Xie Yu-juan. Indluence of  $\text{MoS}_2$  contents on sintering process and properties of  $\text{Cu-MoS}_2$  composite //Journal of Materials Science and Engineering – 2008. – V. 2.– №12.
4. Chromik R.R., Baker C.C., Voevodin A.A., Wahl K.J. In situ tribometry of solid lubricant nanocomposite coatings // Wear – 2007. – V. 262. – P.1239–1252.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Д. Т. Завазиева, М. С. Сыртанов

Научный руководитель: ассистент кафедры Общей Физики М. С. Сыртанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [zavazievadarina@mail.ru](mailto:zavazievadarina@mail.ru)

## DETERMINATION OF THE NICKEL COATING THICKNESS BY X-RAY METHOD

D. T. Zavazieva, M. S. Syrtanov

Scientific Supervisor: assistant of General Physics department M. S. Syrtanov

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

E-mail: [zavazievadarina@mail.ru](mailto:zavazievadarina@mail.ru)

**Annotation:** *In this paper was presented the X-Ray diffraction method for determination of the nickel coating thickness. Nickel coating promotes rapid sorption of hydrogen and prevents formation of oxide film on the surface of metals and alloys. Non-destructive X-ray method allows to choose the optimal thickness of the nickel film.*

Физико-химические и механические свойства металлов и сплавов во многом зависят от проникновения и накопления водорода [1]. Особенно актуальна эта проблема для циркониевых и титановых сплавов. Для проведения различных исследований требуется специальная подготовка образцов с учетом концентрации и распределения водорода по объему материала. При наводороживании сплавов важно учитывать возможность образования на поверхности образца оксидной пленки, что препятствует проникновению водорода. Нанесение на поверхность никелевого покрытия способствует увеличению скорости сорбции водорода. Более того, никель окисляется хуже титана и циркония, что содействует абсорбции водорода. Возможность определять толщину покрытия неразрушающим способом позволяет подобрать оптимальную толщину никелевого слоя.

**Приборы, методы исследования.** Для исследования были подготовлены плоские образцы циркониевого сплава Э110 размерами  $20 \times 20 \times 0,6$  мм. Образцы подверглись механической шлифовке для удаления поверхностных загрязнений. Нанесение никелевых покрытий осуществлялось методом магнетронного распыления на вакуумной установке «Яшма 5» при различном времени напыления. Время распыления варьировалось от 10 до 40 минут.

Анализ толщины полученных покрытий методом рентгеновской дифракции был осуществлен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S в геометрии скользящего падения. Глубина проникновения рентгеновского пучка варьировалась за счет изменения угла падения при асимметричном сканировании, схема которого показана на рисунке 1. Уменьшение угла падения проводилось до полного устранения сигнала от подложки.

Толщина покрытий оценивалась по соотношению:

$$h = (\ln(1 - R) \sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)) / (\mu(\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha))), \quad (1)$$

де  $\alpha$  – кут падіння рентгеновських променів,  $\theta$  – бреггівський кут,  $\mu$  – коефіцієнт лінійного поглинання,  $R$  – частка випромінювання, відбитого шаром товщиною  $h$ . Для нікелевого покриття величину  $R$  прийняли за 0,95 [2].

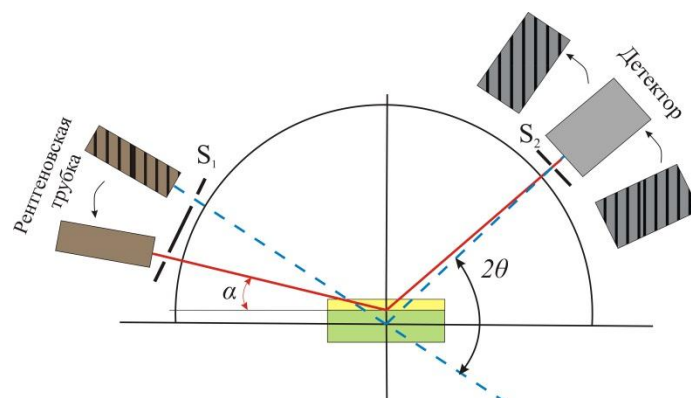


Рис. 1. Техніка отримання дифракційної картини для тонких плівок при симетричному вимірюванні (синя лінія) і асиметричному (червона лінія).

Для порівняння результатів і перевірки їх достовірності оцінка товщини покриттів була проведена руйнівним методом. Аналіз товщини проводився з допомогою спектрометра тлеючого розряду GDPProfiler 2.

**Результати і їх обговорення.** При здійсненні методу рентгеновської дифракції вимірювання проводились згідно техніки асиметричного сканування, коли кут падіння променя дуже малий порівняно з поверхнею зразка [3]. Таким чином, вдалося регулювати глибину проникнення променів до декількох мкм. В результаті були пригнічені дифракційні картини підложки. Величина падаючого кута для різних товщин підбирався шляхом його поступового зменшення до «зникнення» сигналів цирконію на дифрактограмі. На рисунку 2 показано принцип реалізації асиметричного сканування для визначення товщини нікелевого покриття. Похибка вимірювань не перевищує 200 нм.

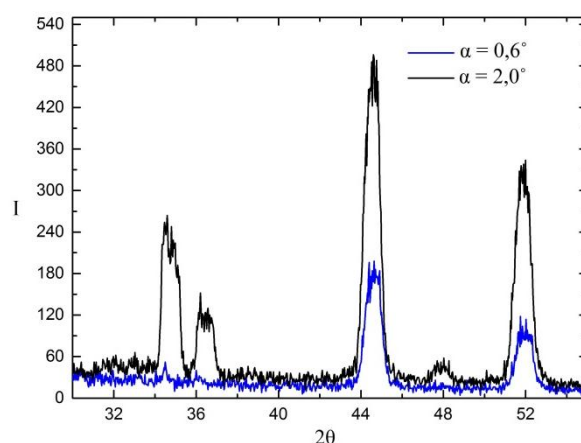


Рис. 2. Результати сканування зразка з покриттям, нанесеним в течение 10 минут

Результаты анализа толщин покрытий методом рентгеновской дифрактометрии и профилей распределения по глубине представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты определения толщин покрытий.

Название образца	Угол падения $\alpha$ , град.	Положение определяющего рефлекса $2\theta$ , град.	Интенсивность, отн. ед.	Толщина покрытия (метод рентгеновской дифракции), Мкм	Толщина покрытия (расчет профилей распределения элементов по глубине), мкм
№2, 10 мин.	1,0	44,54	359,0	1,2	1,1
№3, 10 мин.	1,0	44,54	418,2	1,2	-
№1, 20 мин.	1,6	44,53	616,3	1,9	1,8
№2, 20 мин.	1,4	44,53	594,9	1,6	-
№3, 20 мин.	1,6	44,54	368,3	1,9	-
№1, 30 мин.	1,9	44,53	705,4	2,2	-
№2, 30 мин.	2,1	44,53	717,1	2,4	-
№3, 30 мин.	2,3	44,56	851,7	2,6	2,8
№1, 40 мин.	3,0	44,6	1298,0	3,4	3,5
№2, 40 мин.	3,2	44,61	1436,0	3,6	-

Из таблицы видно, что рентгеновский метод при используемых режимах напыления позволяет определять значения толщины покрытий в диапазоне от 1,2 мкм до 3,6 мкм. Более того, наблюдается корреляция между методами, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

**Выводы.** В результате проделанной работы была показана возможность определения толщины никелевых покрытий микронного порядка, нанесенных на циркониевый сплав Э110, методом рентгеновской дифрактометрии с использованием геометрии скользящего пучка. Установлена корреляционная зависимость между результатами расчета профилей распределения по глубине и методом рентгеновской дифрактометрии при ассиметричном сканировании.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неразрушающие методы контроля водородного охрупчивания конструкционных материалов / И.П. Чернов [и др.] // Альтернативная энергетика и экология, 2009. - № 2. - С. 15-21.
2. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - Гос. Издательство физико-математической литературы, 1961. - 215 с.
3. Toru Mitsunaga X-ray thin-film measurement techniques. Out-of-plane diffraction measurements //Rigaku journal-2009.-Vol.25.-№1.-P.10-15.

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СИСТЕМЫ «ПОКРЫТИЕ ИЗ ТАНТАЛА-ОСНОВА ИЗ НИКЕЛИДА  
ТИТАНА»**

М.А.Захарова<sup>1</sup>, М.Г. Остапенко<sup>1,2</sup>, Л.Л. Мейснер<sup>2</sup>

Научный руководитель – к.ф.-м.н. М.Г.Остапенко

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,  
Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: [tibiboreth@gmail.com](mailto:tibiboreth@gmail.com)

**ELECTRON BEAM TREATMENT INFLUENCE ON PHASE STATE OF SURFACE LAYERS OF  
THE «TANTALUM COATING- NICKEL TITANIUM SUBSTRATE» SYSTEM**

M.A. Zakharova<sup>1</sup>, M.G. Ostapenko<sup>1,2</sup>, L.L. Meisner<sup>2</sup>, E.Yu. Gudimova<sup>2</sup>

Scientific supervisor: PhD M.G.Ostapenko

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskoy Ave., 2/4, 634021

E-mail: [tibiboreth@gmail.com](mailto:tibiboreth@gmail.com)

**Annotation.** *The evolution of the structural phase states in the Tantalum coatings formed on the NiTi substrate and their change after low energy high-current pulsed electron beam (ЛЕHCРЕВ) treatment has been investigated by using X-ray diffraction technique. It was found that after ЛЕHCРЕВ at  $E = 15 \text{ J/cm}^2$  of coated samples  $\alpha$ -Ta phase of the coating remains. In addition to the B2 phase of the substrate the  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase and martensite phase B19' were detected in the surface layer. The appearance of martensite probably occurred due to the partial dissolution of Ta in TiNi.*

При использовании сплавов на основе никелида титана для изготовления медицинских имплантатов требуется повышение их коррозионной стойкости и создание биосовместимых барьерных поверхностных слоев, т.к. возможен выход на поверхность сплава ионов никеля [1]. Кроме того, важным условием при проведении эндоскопических операций является рентгеноконтрастность материала имплантата. Тантал имеет большой коэффициент поглощения рентгеновского излучения, покрытия из Та обладают хорошей биосовместимостью [2]. Таким образом, формирование на поверхности никелида титана покрытий из тантала может предотвратить выход ионов никеля и увеличить рентгеноконтрастность изделий. Однако рельеф поверхности никелида титана может изменяться в результате структурных мартенситных превращений, поэтому следует уделять особое внимание адгезионной прочности покрытий и способам ее повышения. Для решения данных задач может быть использована комбинированная обработка, состоящая из нанесения покрытия с последующей его модификацией низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП). Вследствие этого в поверхностных слоях образцов возможно формирование трехкомпонентных сплавов без резко



выраженных границ раздела между покрытием и основой, что должно сопровождаться увеличением сцепления покрытий из тантала с основой из никелида титана. Целью данной работы является исследование влияния обработки НСЭП на фазовый состав поверхностных слоев образцов из никелида титана с покрытиями из тантала.

**Материалы и методы исследования.** Магнетронное осаждение тантала на поверхность сплава  $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$  осуществлялось на установке КВАНТ-М, толщина покрытия составила 400 нм (далее – образцы 400Ta/TiNi). Обработку НСЭП проводили при плотности энергии в пучке  $E=15 \text{ Дж/см}^2$  (далее – образцы  $(400\text{Ta/TiNi})^{\text{e15}}$ ). Рентгеноструктурные исследования осуществлялись с использованием симметричных и асимметричных схем съемок при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 в  $\text{Co-K}_\alpha$  излучении.

**Результаты и обсуждение.** Анализ рентгенограмм, полученных в симметричной схеме съемок для образцов TiNi выявил наличие рефлексов от двух фаз – B2 (TiNi) и менее 5 об.%  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (рис.1 а). После осаждения покрытий не наблюдается рентгеновских линий  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  фазы, а новые рефлексы отвечают объемно-центрированной кубической  $\alpha$ -Ta и тетрагональной  $\beta$ -Ta фазам покрытия (рис.1 б). На рентгеновских дифракционных картинах для образцов 400Ta/TiNi, снятых в асимметричной геометрии, интенсивность рефлексов фаз  $\alpha$ -Ta и  $\beta$ -Ta увеличивается, а B2 фазы уменьшается при изменении угла  $\alpha$  от  $12^\circ$  до  $3^\circ$ . При наименьшем угле скольжения  $\alpha=3^\circ$  почти весь анализируемый слой составляет материал покрытия. Это означает, что покрытия из Ta толщиной 400 нм значительно поглощают рентгеновское излучение. При этом соотношение объемных долей фаз  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ta при изменении геометрии съемок практически не меняется, что может свидетельствовать об однородности осажденного покрытия.

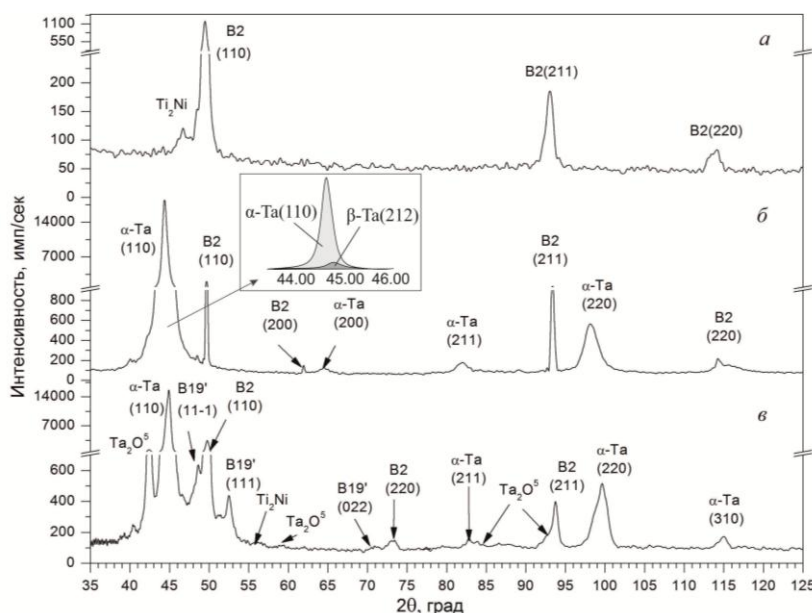


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм, полученных для образцов TiNi (а), 400Ta/TiNi (б) и  $(400\text{Ta/TiNi})^{\text{e15}}$  (в) с использованием симметричной схемы съемок.  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение

Для обработанных НСЭП образцов  $(400\text{Ta/TiNi})^{\text{e15}}$  анализ рентгенограмм, снятых с использованием симметричных схем съемок (рис.1 в), выявил исчезновение рефлексов фазы  $\beta$ -Ta. Это может быть обусловлено переходом фазы  $\beta$ -Ta в  $\alpha$ -Ta во время электронно-пучковой обработки ввиду достижения

температуры перехода 750°C. Помимо фазы B2 (TiNi) материала-основы и  $\alpha$ -Ta фазы покрытия, на рентгенограмме обнаружены дополнительные рефлексы, соответствующие  $\beta$ -фазе оксида тантала  $Ta_2O_5$  и низкотемпературной фазе B19'. Объемная доля мартенситной фазы B19' составила не более ~10 об.%, а  $Ta_2O_5$  – 20 об.%. Анализ рентгенограмм образцов (400Ta/TiNi)<sup>e15</sup>, полученных с использованием асимметричных схем съемок показал, что интенсивность линий B2 фазы значительно уменьшается при уменьшении угла скольжения. Качественная оценка относительной доли фазы B19' показала, что в поверхностном слое содержание мартенситной фазы достигает 30 об.%, а с увеличением глубины анализируемого слоя её содержание уменьшается до 10 об.%. Появление мартенситной фазы на дифракционных картинах образцов (400Ta/TiNi)<sup>e15</sup> может быть обусловлено частичным растворением тантала в никелиде титана. Формирование в поверхностном слое трехкомпонентного сплава на основе TiNi, легированного Ta, могло привести к сдвигу температурных интервалов прямого и обратного мартенситных превращений на 30-50 градусов выше, чем в сплаве Ti<sub>49.5</sub>Ni<sub>50.5</sub> [3].

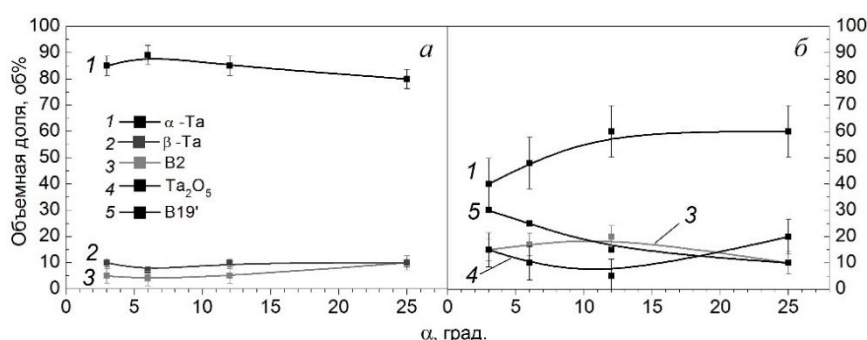


Рис.2. Изменение объемной доли фаз  $\alpha$ -Ta (1),  $\beta$ -Ta (2), B2 (3),  $Ta_2O_5$  (4), B19' (5) в зависимости от геометрии съемок для образцов до (а) и после (б) обработки электронным пучком

Таким образом, обработка электронным пучком образцов из TiNi с покрытием из Ta субмикронной толщины приводит к образованию на поверхности образцов фазы  $Ta_2O_5$ , исчезновению фазы  $\beta$ -Ta, а также к формированию трехкомпонентного сплава на основе TiNi, легированного Ta, что подтверждается наличием мартенситной фазы B19' в приповерхностном объеме образцов.

*Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (проект III.23.2.1).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zabolotnyi V.T., Belousov O.K., Palii N.A., Goncharenko B.A., Armaderova E.A., Sevost'yanov M.A. Materials Science Aspects of the Production, Treatment, and Properties of Titanium Nickelide for Application in Endovascular Surgery // Russian Metallurgy (Metally). – 2011. - № 5. - P. 437-448.
2. Мейснер Л.Л., Гудимова Е.Ю., Остапенко М.Г., Лотков А.И. Адгезионная прочность структурно-фазовых состояний покрытий из тантала и поверхностных слоев никелида титана // Деформация и разрушение материалов в наноматериалах: Сборник докладов V Междунар. конф. – Москва, 2013. – Т.1. – С.472-474. Ma J.L. Effects of tantalum addition on transformation behavior of (Ni<sub>51</sub>Ti<sub>49</sub>)<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub> and Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50-y</sub>Ta<sub>y</sub> shape memory alloys // Materials Science and Technology. - 2000. – V. 167. – P. 716-719.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ В ТИТАНЕ VT 1-0 ПОСЛЕ  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ**

Н.А. Ионова<sup>1</sup>

Научный руководитель: м.н.с., к.т.н. М.В. Надежкин<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: mvn@ispms.ru

**INVESTIGATION OF STRAIN LOCALIZATION IN TITANIUM VT 1-0 AFTER  
ELECTROLYTIC HYDROGENATION**

N.A. Ionova<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: M.V. Nadezhkin<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskaya str., 2/4, 634021

<sup>3</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mvn@ispms.ru

**Annotation:** *The behavior of the plastic flow localization zones of stressed titanium alloy specimens VT1-0 that were hydrogenated in electrochemical cell under constant potential was considered. The dependence of the extent of the strain hardening parabolic stage on the time of hydrogenation was defined. The spatial period of the local strain distribution of investigated alloy was experimentally determined.*

В последние годы все большее внимание привлекает проблема водородной обработки титана и его сплавов [1], которая включает в себя водородное пластифицирование и термоводородную обработку. В настоящее время титановые сплавы рассматриваются как наиболее перспективные конструкционные материалы для медицины, авиа-космической и химической техники вследствие их низкой плотности, хорошей биосовместимости и высокой коррозионной стойкости. В то же время следует отметить, что экспериментальные исследования механических свойств на участке пластичности деформирования металлов и сплавов доказали существование макроскопической локализации деформации на всех стадиях пластического течения, начиная от предела текучести и вплоть до разрушения, причем каждая из стадий характеризуется определенной картиной распределения очагов локализации [2]. Однако экспериментальные исследования влияния электролитического наводороживания на локализацию пластической деформации титановых сплавов к настоящему времени отсутствуют.

В настоящей работе проведены исследования влияния водорода на картины локализации деформации на различных стадиях пластического течения при одноосном растяжении поликристаллических образцов титана марки VT1-0, со средним размером зерна 12,5 мкм. Образцы были изготовлены в форме двухсторонней лопатки с размерами рабочей части 40x10x2 мм. Наводороживание образцов

осуществляли в трехэлектродной электрохимической ячейке при постоянном контролируемом катодном потенциале, задаваемом относительно хлорсеребряного электрода сравнения, в 1N растворе серной кислоты с добавлением тиомочевины при температуре 323 К в течение времени от 8 до 24 часов. Данная методика, по сравнению с традиционной двухэлектродной схемой, обеспечивает более равномерное распределение водорода по объему образца [3].

Результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре образцов ВТ 1-0 показали, что в исходном состоянии и после электролитического насыщения водородом в течение 8 часов наблюдается самая высокая пластичность и прочность (рис. 1). С увеличением длительности наводороживания до 24 часов происходит уменьшение прочности и пластичности материала.

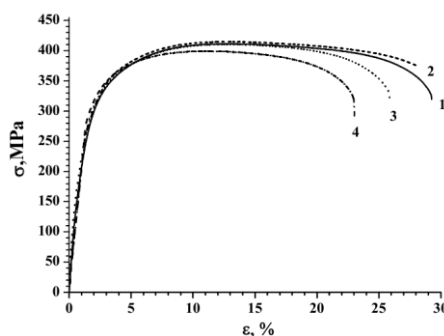


Рис. 1. Деформационные кривые исследованных образцов ВТ 1-0.  
1- исходный, 2-4 – наводороженный 8ч, 16ч и 24ч соответственно.

Для исследований макроскопической локализации пластического течения использовалась методика двухэкспозиционной спекл-фотографии. [4]. Кинетика процесса эволюции картин макролокализации, для режима активного нагружения, определялась по зависимости положений зон локальных деформаций в образце  $X$  от деформации или времени.

Ранее установлено [5], что характер распределения очагов пластической деформации зависит от стадии деформационного упрочнения. Так на параболической стадии с коэффициентом деформационного упрочнения  $n \approx 0,5$  наблюдается стационарная картина очагов локализованной деформации. Обработка деформационных кривых образцов ВТ 1-0 показала, что протяженность параболической стадии для ненаводороженного сплава составляет 3,3% общей деформации. Наводороживание в течение 8 часов увеличивает пластичность материала и протяженность параболической стадии до 3,8% общей деформации. При увеличении времени наводороживания пластичность материала понижается, одновременно происходит и укорочение параболической стадии пластического течения. Так после наводороживания в течение 16 24 часов протяженность параболической стадии составила 3,1%, 2,8% соответственно.

Анализ картин локализации пластической деформации показал, что как и для ранее исследованных материалов [5], наблюдаются картины локальных распределений деформаций (рис. 2). Пространственный период наблюдаемых очагов составил  $\lambda = 5.0 \pm 2$  мм. Особенностью деформирования титанового сплава ВТ1-0 явилось сохранение стационарной картины положений очагов пластической деформации после окончания параболической стадии ( $\varepsilon_{tot} = 7 \pm 1\%$ ), вплоть до образования шейки и разрушения образца. После наступления предела прочности ( $\varepsilon_{tot} = 13 \pm 1\%$ ), наблюдается последовательное уменьшение количества активных очагов деформации до одного, в котором происходит формирование

шейки разрушения (рис.3).

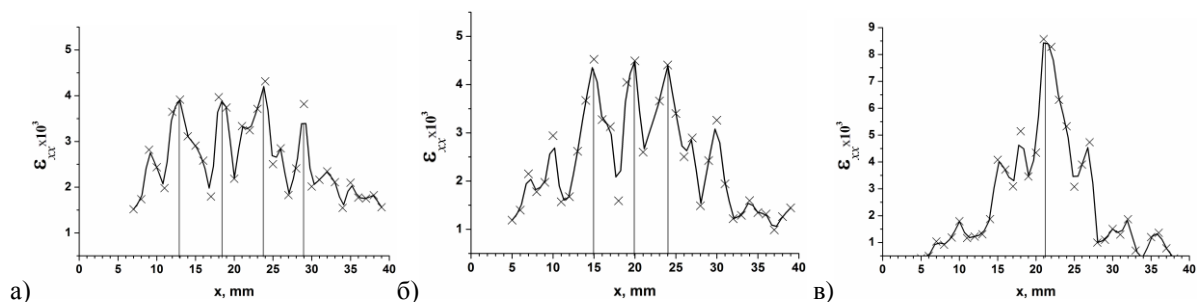


Рис. 2. Распределение компоненты  $\epsilon_{xx}$  тензора дисторсии по длине образца BT1-0 наводороженного в течение 8 часов при общей деформации  $\epsilon_{tot}=7,8\%$  (а),  $\epsilon_{tot}=11,1\%$  (б),  $\epsilon_{tot}=16,6\%$  (в).

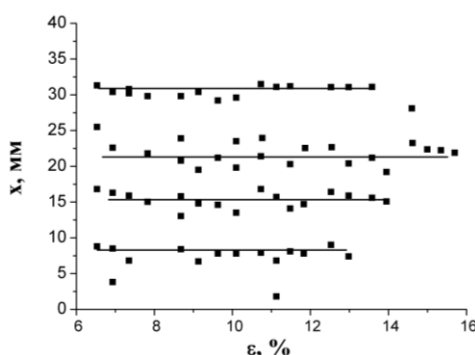


Рис. 3. Положение очагов локализации пластической деформации по длине образца BT1-0 наводороженного в течение 8 часов в зависимости от деформации.

Несмотря на короткую параболическую стадию деформационного упрочнения, распределение очагов локализации деформации, на всем участке пластического деформирования, начиная от предела текучести до разрушения, соответствует поведению, характерному для очагов на параболической стадии. А именно стационарному эквидистантному расположению, с шагом локальных распределений  $\lambda=5.0\pm 2$  мм. Установлено, что водород усиливает локализацию на макромасштабном уровне, что проявляется в уменьшении протяженности параболической стадии и снижении пластичности при наводороживании в течение 16 и 24 часов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Взаимодействие водорода с металлами / Агеев В.Н. и др. - М.: Наука, 1987. - 296 с.
2. Зуев Л.Б., Баранникова С.А., Данилов В.И. Автоволновая модель пластичности кристаллических твердых тел: макро- и микродефекты // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 6. – С. 1040–1050.
3. Hydrogen Solubility and Diffusion in Austenitic Stainless Steels Studied with Thermal Desorption Spectroscopy / Y. Yagodzinsky, O. Todoshchenko, S. Papula, and H. Hanninen // Steel research int. – 2011. – №1. – P. 20-25.
4. Данилов В.И., Зуев Л.Б., Горбатенко В.В., Гончиков К.В., Павличев К.В. Использование спеклинтерферометрии для исследования локализации пластической деформации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72. – № 12. – С. 40–45.
5. Зуев, Л.Б. Физика макролокализации пластического течения / Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. - Новосибирск: Наука, 2008. - 327 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДОРОДА В ТОНКОПЛЕНОЧНУЮ СИСТЕМУ  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  ИЗ СРЕД РАЗНОГО АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

К.Т. Каражанов, В.С. Сыпченко

Научный руководитель: профессор, доктор физико-математических наук Н.Н. Никитенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [karazhanov.kuat@mail.ru](mailto:karazhanov.kuat@mail.ru)

STUDY OF THE HYDROGEN PERMEATION INTO  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  THIN-FILM SYSTEM FROM  
DIFFERENT ENVIRONMENTS AGGREGATE STATE

K.T. Karazhanov, V.S. Sypchenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr N.N. Nikitenkov

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

E-mail: [karazhanov.kuat@mail.ru](mailto:karazhanov.kuat@mail.ru)

**Annotation.** One of the ways to protect titanium and its alloys from embrittlement is the application of thin films on the surface of our samples. Such films were obtained by magnetron sputtering of samples of nanocrystalline titanium, samples saturated with hydrogen. Also, the article presents an experimental study on the saturation of the samples with hydrogen by electrolytic, plasma and Siverts's methods. A  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film is a good barrier to the penetration of hydrogen into the metals, especially in conditions of its operation under reduced pressure (for example, during plasma saturation).

**Введение.** Новые технологии в области металлургии не могут обеспечить полную защиту от водородного проникновения, но могут «смягчить», в то время как технология тонкопленочных покрытий являются многообещающей, по мнению авторов [1,2]. Известно, что окисные слои используют как эффективные барьер для проникновения водорода, в частности пленки оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) показали чрезвычайно высокую стойкость к водородному проникновению. В работе [1] измерили проходимость водорода через пленку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанесённые вакуумно-дуговым метода, толщины пленок от 50–500 нм на вольфрамовой окиси ( $\text{WO}_3$ ), используя уникальные свойства окрашивания  $\text{WO}_3$  при реагировании с водородом. В работе Forcey и др. [2] наносили многослойное покрытие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на аустенитный сплав нержавеющей стали (AISI 316L) и мартенситную сталь (DIN 1.4914) и измеряли динамику проникновения водорода через покрытие при давлении 100 кПа и температуре в пределах от 250–600°C, с эффективными толщинами пленки в пределах от 18–44 мкм. В обоих случаях было установлено, что проницаемость водорода через пленку оказалась в  $10^2$ – $10^3$  раз меньше, чем у непокрытых образцов. Кроме того толщина покрытий не влияет на проницаемость водорода и защитные свойства пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Большинство исследований было выполнено в водородной атмосфере при низких давлениях (100 кПа), влияние же высоких давлений (выше 10 МПа) и агрегатного состояния окружающей среды на защитные свойства пленок оксида алюминия не проводились. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на проникновение водорода из

сред разного агрегатного состояния. Ранее было получено [3], что влияние метода насыщения (электролитический, из высокочастотной водородной плазмы и газовой среды) очень сильно влияет на количество адсорбированного водорода.

**Материалы и методы исследования.** Объектом исследования являются тонкопленочные покрытия оксида алюминия нанесенные на нано-кристаллический титан ( $Ti_{НК}$ ) марки BT1-0 методом магнетронного распыления. Титан в нанокристаллическом состоянии был получен методом равноканального углового прессованием (восемь проходов при 673–573К) и процессом холодной деформации (до 75%). Деформацию титана после равноканального углового прессования на 75 % осуществляли многоходовой прокаткой при комнатной температуре с шагом 5–12 %, размер зерна составлял  $d \leq 100$  нм. Выбор титана в НК состоянии обусловлен хорошей сорбцией по водороду [3]. Образцы  $Ti_{НК}$  изготавливались электроискровой резкой размерами 10×7×1 мм, с последующие механической и ионной полировкой поверхности.

На образцы-подложки  $Ti_{НК}$  на установке «Яшма-2» [4] методом магнетронного распыления наносилось тонкопленочное покрытие  $Al_2O_3$ . Конструктивно установка выполнена из двух камер: шлюзовой и рабочей; шлюзовая камера предназначена для загрузки подложек без развакуумирования рабочей камеры, а в рабочей камере происходит ионная очистка и напыление покрытий. Образцы  $Ti_{НК}$  помещались в рабочую камеру и при достижении  $5 \cdot 10^{-3}$  Па с помощью ионного источника холловского дрейфа электронов производилась ионная очистка поверхности образца-подложки при режимах: энергия ионов  $E=2500$  эВ, ток в пучке  $I=0,25$ . После очистки поверхности от окисной пленки в камеру пускали рабочий газ (кислород) и производилось нанесение пленки  $Al_2O_3$ , при режиме:  $P = 0,14$  Па,  $U = 800$  В,  $I = 10$  А. Общее количество проходов рабочего стола составило 200, время напыления 1400 с. Таким образом, за один проход на подложку осаждалось пленка толщиной 2 нм, а общая толщина покрытия составила 400 нм.

Влияние проникновения водорода через пленку  $Al_2O_3$  в зависимости от окружающей среды проводились с использованием 3-х методов насыщения, режимы наводороживания для образцов без пленки и с пленкой были одинаковые и представлены в таб.1.

Таблица 1

Режимы наводороживания

Электролитическое $H_2SO_4$ (1М)	Из газовой атмосферы под давлением (по методу Сивертса)	Насыщение в плазме высокочастотного разряда
$j = 0,56$ А/см <sup>2</sup> , $t = 120$ мин	$T = 450^\circ\text{C}$ , $p = 2$ атм, $t = 120$ мин	$\Phi \sim 1014$ ион/см <sup>2</sup> , $T = 400^\circ\text{C}$ , $P \sim 25$ Па, $t = 120$ мин

Исследования выхода водорода, после насыщения проводились методом термостимулированного газовыделения (ТСГВ) [3], со скоростью нагрева образцов  $1^\circ\text{C}/\text{с}$ .

Результаты и обсуждение. На рис.1 представлены зависимости выхода водорода от температуры (температурные спектры ТСГВ) из образцов  $Ti_{НК}$  без пленки и с плёнкой  $Al_2O_3$  в зависимости от метода насыщения. Видно, что во всех 3-х случаях интенсивность выходов водорода и их интегральное значение (величины интегрального выхода водорода ( $S$ ) в зависимости от образца и метода насыщения приведены в таб. 2) значительно выше в случае образцов без плёнок. Это указывает на то, что данная плёнка препятствует проникновению водорода в образец, что согласуется с работами [1, 2]. Также в зависимости от метода насыщения можно видеть, что после насыщения в водородной плазме и по методу Сивертса

наблюдаются узкие пики, в отличие от электролитического насыщения, это различие объясняется наличием на поверхности дополнительной оксидной пленки образовавшейся в процессе электролитического насыщения. Также стоит обратить внимание на температурные максимумы, а точнее на разные энергии активации десорбции ( $E_d$ ), так после электролитического и плазменного метода  $E_d = 2,8$  эВ, а по методу Сивертса  $E_d = 3$  эВ, такое различие очевидно связано с разными водородными ловушками.

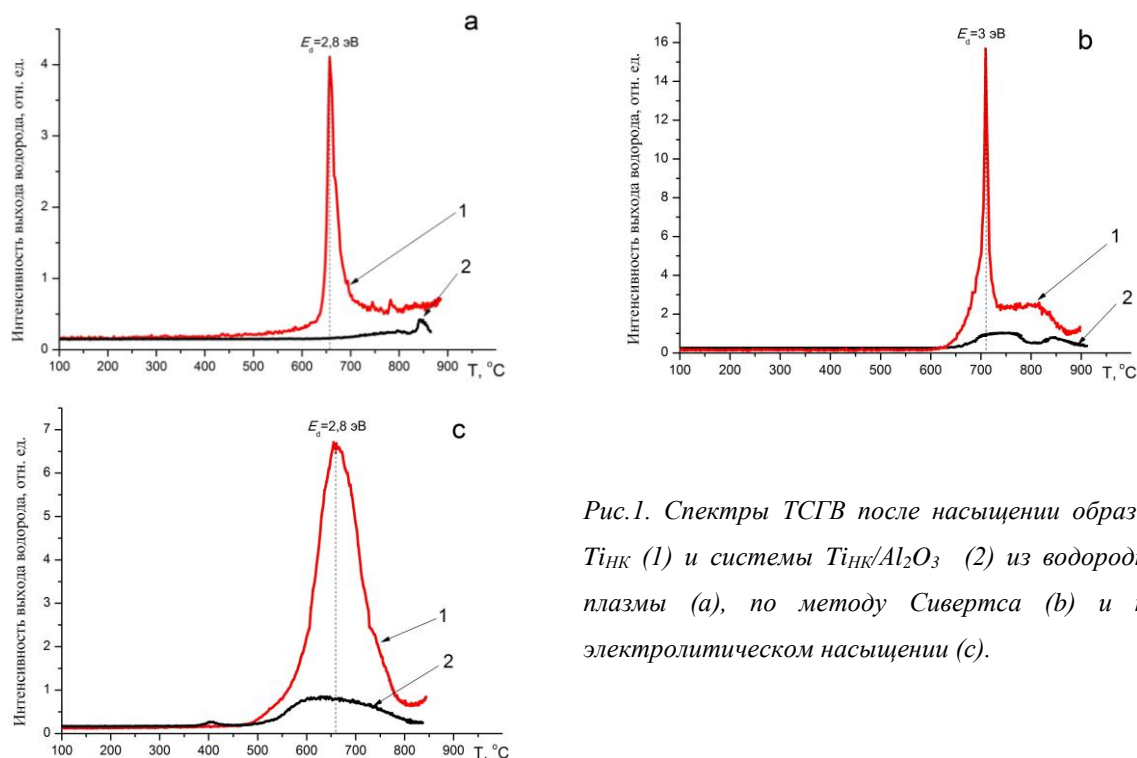


Рис.1. Спектры ТСГВ после насыщении образцов  $Ti_{HK}$  (1) и системы  $Ti_{HK}/Al_2O_3$  (2) из водородной плазмы (а), по методу Сивертса (б) и при электролитическом насыщении (с).

Таблица 2.

Сравнение степени проникновения водорода через пленку  $Al_2O_3$  при насыщении системы  $Ti_{HK}/Al_2O_3$

	Электролитическое	Из газовой атмосферы под давлением (по методу Сивертса)	Насыщение в плазме высокочастотного разряда
S ( $Ti_{HK}$ )	926	751	342
S ( $Ti_{HK}/Al_2O_3$ )	163	122	22
S ( $Ti_{HK}/S(Ti_{HK}/Al_2O_3)$ )	5,7	6,2	15,5

**Выводы.** Пленка  $Al_2O_3$  является хорошим барьером на пути проникновения водорода в металл, особенно в условиях её эксплуатации в условиях пониженного давления (при плазменном насыщении).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Yamada-Takamura, F. Koch, H. Maier, Bolt H. Hydrogen permeation barrier performance characterization of vapor deposited amorphous aluminum oxide films using coloration of tungsten oxide // Surf Coat Technol. – 2002. – p. 153.
2. Forcey K.S., Ross D.K., Wu C.H.. The formation of hydrogen permeation barriers on steels by alumnising. // J Nucl Mater. – 1991. – p. 182.

3. Сыпченко В. С., Никитенков Н. Н., Сигфуссон Т. И., Тюрин Ю. И., Кудрявцева Е. Н., Хашхаш А. М., Чернов И. П., Хоружий В. Д. Особенности накопления водорода в металлах при насыщении в плазме, электролите и в водородной атмосфере под давлением // Известия ран. Серия физическая, – 2012. – Т. 76. – № 6. – С. 811–814
4. Ананьин П.С., Баинов Д.Д., Косцын Л.Г., Кривобоков В.П. Установка для нанесения покрытий на поверхность твердых тел «Яшма-2». // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – №4. – С. 1–4.



**АНАЛИЗ СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ЗАПРЕЩЕННОЙ ПОЛОСЫ  $V_8+V_{10}$   
МОЛЕКУЛЫ  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$**

Н.В. Каширина

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: nvk2@tpu.ru

**ANALYSIS OF HIGH-RESOLUTION SPECTRA OF FORBIDDEN BAND  $V_8+V_{10}$  OF THE  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$   
MOLECULE**

N.V. Kashirina

Scientific Supervisor: Prof., O.N. Ulenikov

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

E-mail: nvk2@tpu.ru

**Annotation.** High accurate,  $(1-2) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , ro-vibrational spectra of the  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  molecule in the region of  $1650 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  were recorded for the first time with Fourier transform interferometers Bruker IFS 120/125 HR and analyzed in the Hamiltonian model which takes into account Coriolis resonance interactions between the band  $v_8 + v_{10}$ , which is forbidden in absorption, and the bands  $v_4 + v_8$  and  $v_7 + v_8$ .

Идентификация колебательно-вращательного спектра позволяет объяснить происхождение каждой линии в спектре. Положение уровней, в свою очередь, определяется внутренними физическими свойствами молекулы. Т. о. можно определить точные значения межатомных расстояний, частот колебаний, силовых постоянных, энергий диссоциации и других величин, характеризующих структуру многоатомных молекул [1, 2]. Полученная информация из колебательно-вращательных спектров может использоваться как в фундаментальных, так и в прикладных областях науки. Поэтому изучение, и в том числе интерпретация спектров молекулы, является одной из актуальных и исследуемых задач в области спектроскопии [3]. Этилен является одним из объектов, информация о спектрах высокого разрешения которых имеет важное значение для самых разнообразных как чисто академических, так и прикладных задач. В частности, этилен действует как гормон в растениях, и его роль в биохимии, физиологии и экологии является предметом интенсивных исследований. Этилен является естественной структурной единицей атмосферы Земли, которая имеет существенное влияние на атмосферную химию и глобальный климат. Молекула этилена является одним из важных объектов исследования в астрофизике и планетологии, т.к. в значительных количествах он присутствует в атмосферах таких планет как Юпитер, Сатурн, Нептун и Титан [4, 5]. В области физической химии этилен интенсивно исследуется по причине того, что он может являться прототипом большого числа органических молекул.

Поэтому целью данной работы является изучение колебательно-вращательного спектра высокого разрешения для запрещенной полосы  $v_8+v_{10}$  молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ , которая не исследовалась ранее.



Группа симметрии молекулы  $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$  изоморфна группе  $D_{2h}$  и имеет 8 неприводимых представлений. Следует отметить, что только 3 из 8 типа полос являются разрешенными в процессе поглощения из основного колебательного состояния –  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ . Полосы симметрии  $A_u$  могут быть обнаружены только из-за резонансных взаимодействия с полосами типа  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  и  $B_{3u}$ , что существенно осложняет анализ данного состояния. Исследуема в данной работе полоса, как раз является запрещенной и имеет резонанс типа Кориолиса со следующими состояниями:  $(\nu_4 = \nu_8 = 1)$  и  $(\nu_7 = \nu_8 = 1)$ .

Экспериментальные спектры высокого разрешения в области  $1550\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  (рис. 1) были зарегистрированы на Фурье-спектрометре IFS-120HR в Лаборатории инфракрасного излучения университета Оулу (Финляндия) и Техническом Университете Брауншвейга (Германия). В г. Оулу данные получены при давлении 101,3 Па и эффективной длине поглощения 6,4 м в течение 67,5 часов. В г. Брауншвейг спектры зарегистрированы при давлении 200 Па с эффективной длиной поглощения 8 м в течение 19,9 часов.

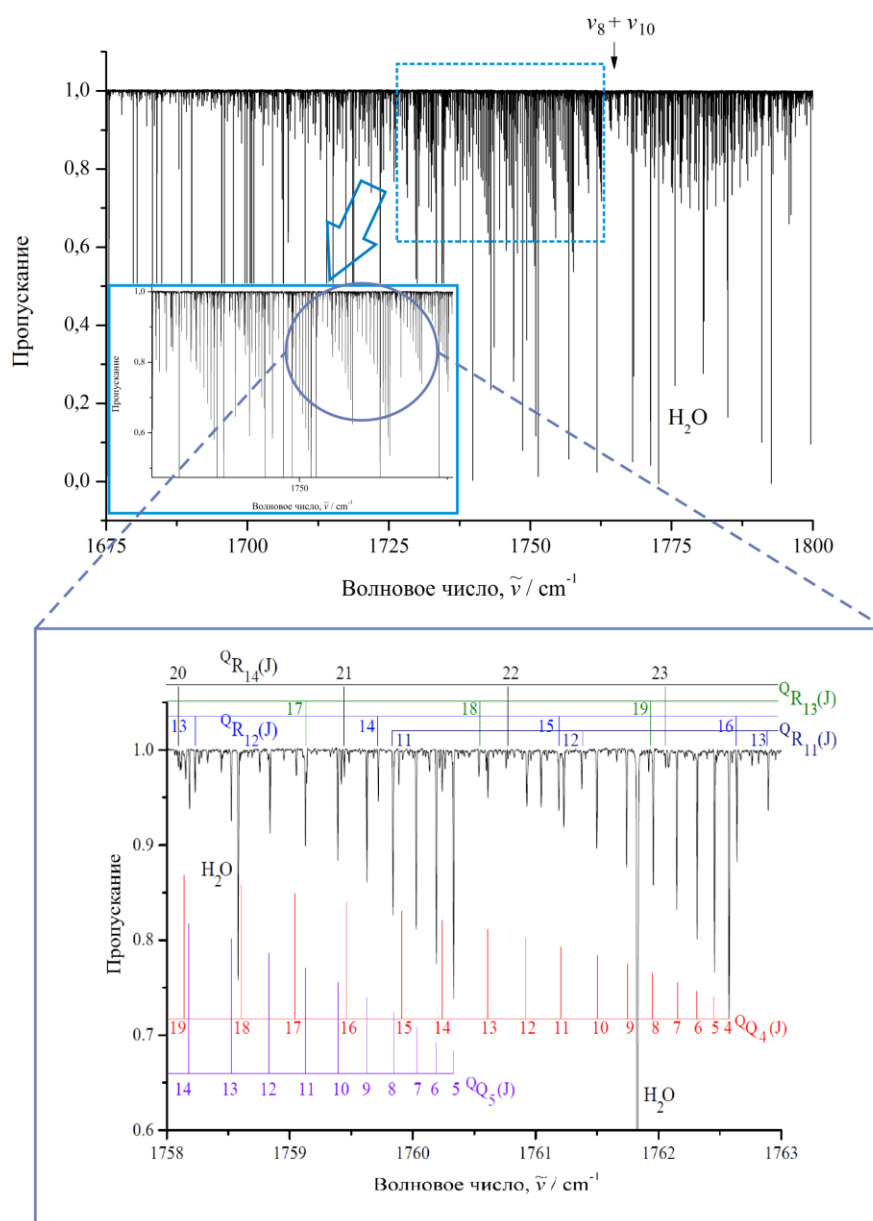


Рис. 1. Небольшая часть спектра высокого разрешения молекулы  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  в области поглощения полосы  $\nu_8 + \nu_{10}$

Исследуемая полоса  $\nu_8+\nu_{10}$  принадлежит к А-типу и имеет следующие правила отбора:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ;  $\Delta K_a = 0, \pm 2$ ;  $\Delta K_c = 0, \pm 2$ . Информация об энергетических уровнях основного колебательного состояния была получена  $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$  из работы [6].

Максимальное значение квантового числа  $J_{\text{макс.}}$  составило 35, а  $k_a^{\text{макс.}}$  – 18. Всего было проинтерпретировано около 2300 переходов и определено 600 энергий для возбужденного состояния  $\nu_8+\nu_{10}$ . Для анализа экспериментальных данных использовалась модель эффективного оператора в наиболее общем виде [7], учитывающая наличие в молекуле различные типы резонансов. В результате решения обратной спектроскопической задачи был получен набор из 38 параметров, который воспроизводит исходные данные с экспериментальной точностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. - 647 с.
2. Давыдов А. С. Квантовая механика. - М.: Наука, 1975. - 703 с.
3. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. - М.:Наука, 1970.
4. Betz L., Ethylene in IRC +10216 // Astrophys. J. – 1981. – V. 244. – P. L103-L105.
5. Cernicharo J., Heras A.M., Pardo J.R., Tielens A.G.G.M., Guelin M., Dartois E., Neri R., Walters L.B.F.M., Methylpolyynes and small hydrocarbons in CRL 618// Astrophys .J. – 2001. – V. 546. – P. L127-L130.
6. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Aslapovskaya Yu.S. and Horneman V.M., High resolution spectroscopic study of  $\text{C}_2\text{H}_4$ : Re-analysis of the ground state and  $\nu_4$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{10}$ , and  $\nu_{12}$  vibrational bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2013. – V. 118. – P. 14-25.
7. Watson J. K. G., Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric Top // J. Chem. Phys., - 1967. - V. 46. - P. 1935.

**ОСАЖДЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА С ПОМОЩЬЮ  
ДУАЛЬНОЙ МРС**

Д.В. Киселева, К.С. Михневич, Ю.Н. Юрьев

Научный руководитель: заведующий лабораторией кафедры ВЭПТ ТПУ, Ю.Н. Юрьев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [dariyakiseleva@gmail.com](mailto:dariyakiseleva@gmail.com)

**DEPOSITION OF THE BARRIER LAYERS OF TITANIUM NITRIDE WITH DUAL MSS**

D.V. Kiseleva, K.S. Mihnevich, Y.N. Yurjev

Scientific Supervisor: Head of the Laboratory Department of HEPT TPU, Y. N. Yurjev

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

E-mail: [dariyakiseleva@gmail.com](mailto:dariyakiseleva@gmail.com)

***Annotation.** The titanium nitride (TiN) thin films of polycrystalline structure (110), (200) and (220) with elastic modulus 153.2...395.7 GPa were obtained by means of magnetron sputtering of titanium cathode in argon and nitrogen. The electrical resistance of the samples is in the range of 0.15 ... 1.24 mΩ·cm. The effects of phase composition, microstructure, morphology and physical-mechanical properties of TiN on  $d_{s-l}$  and  $N_2$  flow rate are presented.*

**Введение.** Благодаря уникальному сочетанию свойств: высоких показателей твердости и упругости, температуростойкости и химической инертности, высокой электропроводности, нитрид титана имеет большие перспективы при использовании его качестве диффузионных барьеров металлизационной системы интегральных схем [1].

Использование дуальной магнетронной распылительной системы (МРС) для получения пленок нитрида титана позволяет получать покрытия без капельной фракции, с высокими функциональными характеристиками при скоростях осаждения, сравнимых с методом дугового испарения [2].

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по исследованию структуры и физико-механических свойств проводящих покрытий TiN, полученных при помощи дуальной МРС в среде Ar и N<sub>2</sub>.

**Материал и методика исследований.** Осаждение покрытий нитрида титана осуществлялось на ионно-плазменной установке «Яшма-5» с использованием дуального магнетрона с замкнутой конфигурацией магнитного поля (размер титановой мишени 200х94 мм<sup>2</sup>) [3]. Были получены образцы пленок толщиной 0,4 мкм на подложках из монокристаллического Si. Поток аргона в рабочую камеру поддерживался постоянным (31 см<sup>3</sup>/мин.), а поток азота изменялся в диапазоне 15-55 см<sup>3</sup>/мин. Источник питания работал в режиме ограничения мощности, рабочая частота составляла 66 кГц. Соответствие номера образца режиму его осаждения показано в табл.1. Расстояние между плоскостью мишени и подложкой ( $d_{s-l}$ ) изменялось и составляло 5 и 10 см.

Исследования фазового состава образцов производились при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000S (ускоряющая трубка Cu-K $\alpha$ , 30 кВ и 30 мА). Изучение морфологии поверхности и микроструктуры покрытий происходило при помощи ACM (Solver HV) с использованием поликремниевых зондов NSG11 с радиусом закругления 20-40 нм.

Таблица 1

Режимы осаждения пленок TiN

Номер образца	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
$d_{s-t}$ , мм	100						50				
$Q$ (N $_2$ ), см $^3$ /мин	15	23	26	33	40	52	15	23	26	33	52

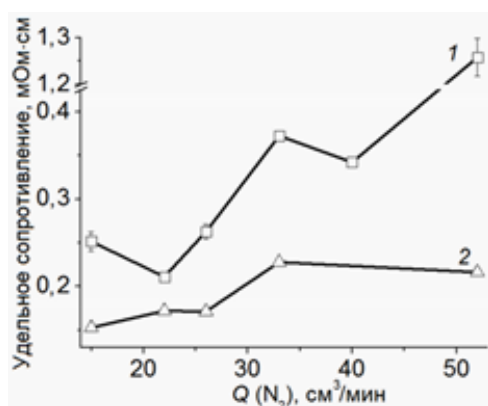


Рис. 1. Электросопротивление пленок TiN:  
1 – 100 мм; 2 – 50 мм

**Результаты работы и обсуждение.** Зависимость удельного сопротивления пленок нитрида титана от потока азота показана на рис. 1. Видно, что с его увеличением удельное сопротивление пленок растет. Это может быть связано с увеличением количества дефектов, на которых рассеиваются электроны проводимости. Это согласуется с результатами, полученными в других работах, например, в [4]. Максимальное значение  $\rho$  соответствует образцу, полученному при осаждении в среде чистого азота при  $d_{s-t}$ , равном 10 см. В случае, когда  $d_{s-t} = 5$  см, пленки TiN обладают меньшим электросопротивлением, что обусловлено более

совершенной структурой покрытия. Это может быть связано с увеличением воздействия ионов на растущую пленку, что делает ее более плотной. Кроме того, при меньшем расстоянии может происходить отжиг покрытия.

На рис. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа. Спектры исследуемых пленок свидетельствуют о содержании в них нитрида титана исключительно с кубической решеткой.

Наибольшие

рефлексы наблюдаются по

кристаллографическим

направлениям (111), (200), (220),

в то время как рефлексы (222) и

(311) проявляются слабо.

Осаждение образцов в среде

чистого азота обуславливает рост пленки с преобладанием кристаллографического направления (111).

Однако при распылении катода в смешанной среде азота и аргона происходит рост пленки нитрида титана по разным кристаллографическим направлениям.

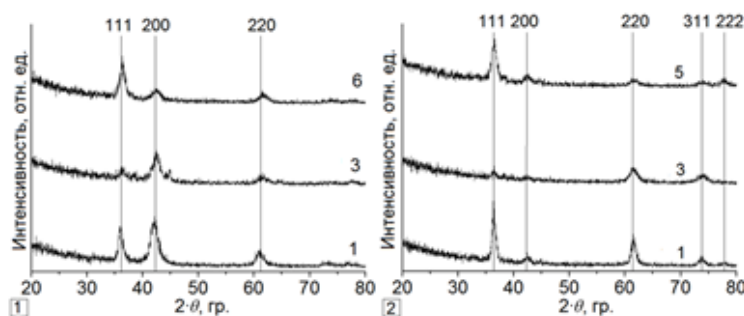


Рис. 2. Дифракционные спектры пленок TiN: а – 100 мм; б – 50 мм

При уменьшении расстояния  $d_{s-t}$  между мишенью и подложкой рефлекс (220) увеличивается, а рефлекс (200) снижается. Это обусловлено повышением температуры подложки в процессе роста пленки, что согласуется с результатами работы [5].

Оценка размеров кристаллитов из ширины рентгеновских линий дает средние значения в диапазоне 8–15 нм, что свидетельствует о мелкозернистой структуре исследуемых образцов. Значения параметра решетки (4,22...4,25 Å) хорошо коррелируют с данными для стехиометрического нитрида титана [5].

При меньшем расстоянии  $d_{s-t}$  между мишенью и подложкой формирование нитридной пленки

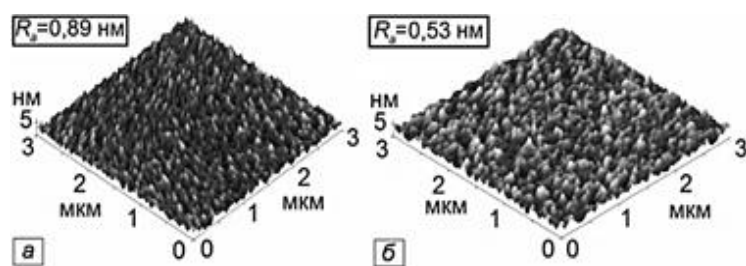


Рис. 3. АСМ-фотографии поверхности пленок TiN: а – образец 1-1; б – образец 2-1

происходит при более интенсивном воздействии ионов на конденсирующееся покрытие, что обуславливает вытравливание межзеренной структуры и распыление пиков на растущей пленке. Полученные данные АСМ хорошо коррелируют с результатами рентгеновской

дифракции. Значения шероховатости исследуемых образцов составляют 0.53-0.7 нм.

**Заключение.** В результате проведенных исследований установлено, что более низкими значениями удельного электросопротивления обладают пленки нитрида титана, полученные при  $d_{s-t} = 5$  см и значениях потока азота 15-22 см<sup>3</sup>/мин. По данным рентгеновской дифракции в исследуемых образцах обнаружены фазы нитрида титана кубической структуры, интенсивность рефлексов существенно изменялась в случае  $d_{s-t} = 5$  см. Использование дуальной МРС, обеспечивающей большую степень ионного воздействия на подложку, позволяет снизить микронапряжения в растущей пленке. Уменьшение  $d_{s-t}$  приводит к изменению морфологии поверхности за счет вытравливания межзеренной структуры ионами плазмы, снижению числа пиков на поверхности и их закруглению.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.-Diamand Y. Barrier layers for Cu ULSI metallization // J. Electron. Mater. – 2001. – v.30. – №4. – p.336-344
2. Iacopi F. et al. Factors affecting an efficient sealing of porous low-k dielectrics by physical vapor deposition TaN thin films // J. Appl. Phys. – 2002. – v.92. – №3. – p.1548 – 1554
3. Yurjev Y.N., Sidelev D.V. Technological Peculiarities of Deposition Anti-Reflective Layers in Low-E Coatings // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – v. 479. – № 1. Article Number - 012018. p. 1-4.
4. Meng Li-Jian, dos Santos M.P. Characterization of Titanium Nitride Films Prepared by D.C. Reactive Magnetron Sputtering at Different Nitrogen Pressures // Surface and Coatings Technology. – 1997. – v. 90. – p. 64-70.
5. Nishat Arshi and all. Study on Structural, Morphological and Electrical Properties of Sputtered Titanium Nitride Films under Different Argon Gas Flow // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – № 134. – p. 839-844.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И  
МИКРОТВЕРДОСТЬ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ 08X17H14M2**

Т.А. Козлова, Е.В. Мельников\*, В.С. Кошовкина

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова\*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

\*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: Tati21@inbox.ru

**INFLUENCE OF ROLLING TEMPERATURE ON STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND  
MICROHARDNESS OF AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEEL Fe-17Cr-14Ni-2Mo-0.08C**

T.A. Kozlova, E.V. Melnikov\*, V.S. Koshovkina

Scientific supervisor: assistant professor, doctor of sciences (Phys & Math) E.G. Astafurova\*

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

\*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia,

Tomsk, Akademicheskyy pr. 2/4, 634055

E-mail: Tati21@inbox.ru

***Annotation.** Plain rolling of steel Fe-17Cr-14Ni-2Mo-0.08C (in wt. %) provides a fragmentation of initial grain structure, formation of a high density of twin boundaries and increase in strength properties. Decrease in the deformation temperature increases the density of twin boundaries and cause an additional hardening effects. The plastic deformation at  $T=300K$  and at  $T=77K$  does not lead to  $\alpha'$ ,  $\epsilon$  phase transformations in steel.*

**Введение.** В настоящее время во многих сферах человеческой деятельности сталь остается основным материалом, она находит применение в машиностроении, металлургии, самолетостроении, буровых установках, морских сооружениях и конструкциях. Поэтому вопрос исследования и модернизации механических, физических и технологических свойств сталей остается очень актуальным.

Для изменения свойств стали существуют такие методы как отжиг, закалка, легирование, модификация поверхности, пластическая деформация и др. Деформационная обработка при низких температурах может способствовать развитию мартенситных превращений и двойникования в сталях за счет понижения энергии дефекта упаковки. В данной работе был использован метод холодной деформационной обработки (многоходовая плоская прокатка при разных температурах) с различными степенями осадки с целью изменения структуры, фазового состава и механических свойств коррозионностойкой аустенитной хромоникелевой стали 08X17H14M2.

**Материалы и методы исследования.** В качестве материала для исследования была выбрана сталь аустенитного класса 08X17H14M2. Образцы для испытаний вырезали на электроискровом станке в форме прямоугольных пластин с размерами  $15 \times 10 \times 1,5$  мм<sup>3</sup> из стали промышленной выплавки (закалка от 1100°C). Поврежденный при резке поверхностный слой на образцах удаляли химической чисткой в растворе: 2 части HNO<sub>3</sub> + 3 части HCl. Затем образцы подвергали механической шлифовке и

электролитической полировке в растворе 25 гр  $\text{CrO}_3$  + 210 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Образцы прокатывали до различных степеней обжатия ( $\epsilon$ ) 25, 50, 75 и 90% с использованием вальцов настольных электромеханических В-51. Прокатывали образцы, выдержанные при комнатной температуре ( $T=300\text{K}$ ) и охлажденные до температуры жидкого азота перед каждым циклом прокатки (далее низкотемпературная прокатка при  $T=77\text{K}$ ).

Прочностные свойства (микротвердость) образцов изучали с помощью микротвердомера ПМТ-3 с механической нагрузкой  $P=200\text{г}$ . Одноосное статистическое растяжение проводили на испытательной машине Instron 3369 при комнатной температуре со скоростью  $4,2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Образцы для растяжения вырезали в форме двойных лопаток из предварительно прокатанных пластинок.

Зеренную и дефектную структуру изучали методом анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ) с использованием сканирующих электронных микроскопов Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG при ускоряющем напряжении 30 кВ. Также использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ). Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили стандартными методами. Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения.

**Результаты исследования.** Анализ рентгенограмм показал, что исходная структура исследуемой стали 08X17H14M2 – аустенит с параметром решетки  $a=3,6028\text{\AA}$ , размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляет  $>200 \text{ нм}$ , микродеформация кристаллической решетки –  $7,3 \times 10^{-4}$ . Средний размер зерна аустенита составляет 14,3 мкм; границы зерен в основном большеугловые (разориентация более  $15^\circ$ ). Микротвердость в исходном состоянии составляла 2,07 ГПа.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что после пластической деформации как при  $T=300\text{K}$ , так и при  $T=77\text{K}$  не происходит фазовых  $\gamma-\alpha'$ ,  $\gamma-\epsilon$  превращений, на рентгенограммах наблюдаются рефлексы только от  $\gamma$ -фазы (рис.1 а, б). Из анализа рентгенограмм следует, что размеры ОКР уменьшаются с деформацией до нескольких десятков нанометров, а микродеформация кристаллической решетки возрастает до величин  $\sim 10^{-3}$ . Микронапряжения второго рода, возникающие в образцах стали после прокатки, возрастают при деформации (рис. 2 крив. 3, 4). Соотношение величин микронапряжений второго рода, формируемых в образцах при разных температурах деформации, свидетельствует о процессе формирования более напряженного состояния в процессе прокатки при 77K (рис. 2 крив. 3, 4).

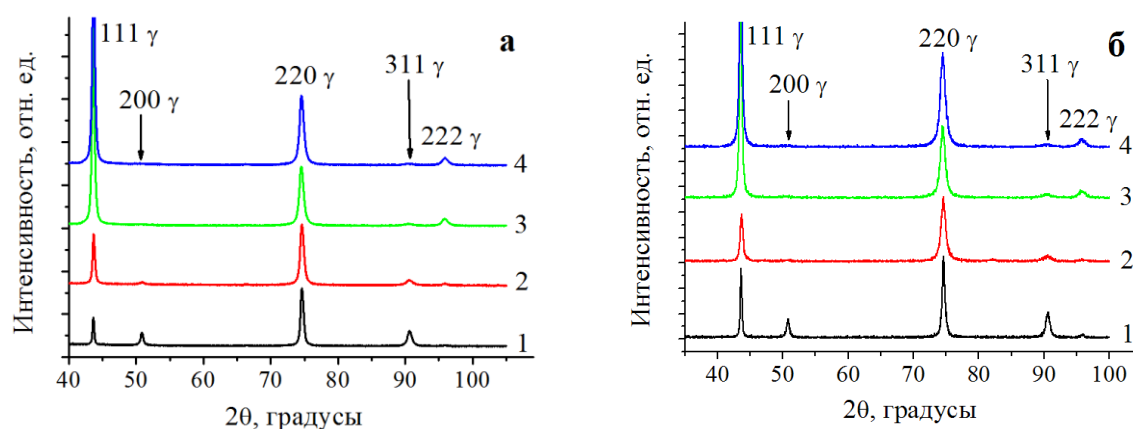


Рис. 1 – Рентгенограммы для образцов стали 08X17H14M2 после прокатки: а)  $T=300\text{K}$ ; б)  $T=77\text{K}$ ; 1)  $\epsilon=25\%$ ; 2)  $\epsilon=50\%$ ; 3)  $\epsilon=75\%$ ; 4)  $\epsilon=90\%$

Анализ ДОЭ-картин и электронно-микроскопических изображений показал, что структура аустенита



после прокатки при  $T=300\text{K}$  и  $T=77\text{K}$  имеет ориентированный характер, реализуется деформация механическим двойникованием и происходит формирование полос локализованного течения различного масштаба, наблюдается фрагментация исходных аустенитных зерен. Электронно-микроскопические данные свидетельствуют о том, что низкотемпературная прокатка приводит к образованию большего количества двойников, чем в стали после прокатки при комнатной температуре. Так же при увеличении степени деформации и при понижении температуры происходит уменьшение толщины двойниковых пластин, что способствует большему измельчению структуры и упрочнению.

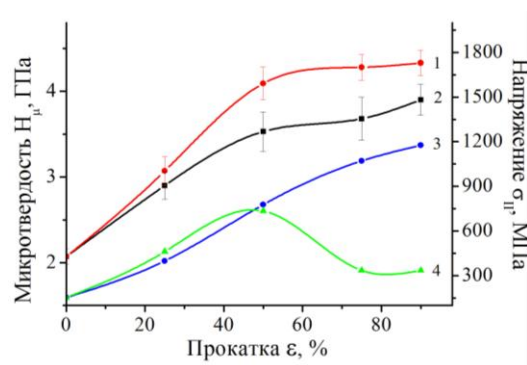


Рис. 2 – Графики зависимости микротвердости (крив. 1, 2) и внутренних напряжений второго рода  $\sigma_{II}$  (крив. 3, 4) от степени осадки для образцов стали 08X17H14M2: крив. 1, 3 –  $T=77\text{K}$ , крив. 2, 4 –  $T=300\text{K}$

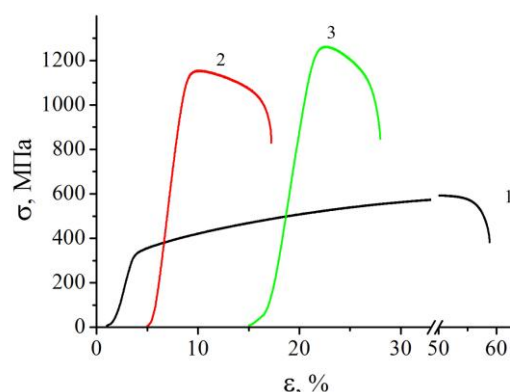


Рис. 3 – Кривые течения стали 08X17H14M2 в исходном состоянии (1) и после прокатки ( $\varepsilon=50\%$ ) при температурах  $T=300\text{K}$  (2) и  $T=77\text{K}$  (3)

Анализ кривых течения для образцов стали 08X17H14M2 показал, что деформационная обработка приводит к упрочнению стали, предел текучести повышается от 340МПа в исходном состоянии до 1080МПа и 1200МПа после прокатки при температурах 300K и 77K соответственно. Предел прочности также увеличивается от 595МПа в исходном состоянии до 1155МПа и 1260МПа после прокатки при температурах 300K и 77K соответственно, при этом пластичность снизилась в 6 раз по сравнению с исходным образцом стали (рис. 3). Таким образом, понижение температуры прокатки способствует формированию более высоких прочностных свойств в стали 08X17H14M2, об этом свидетельствуют также данные по зависимости значений микротвердости от температуры прокатки (рис. 2 крив. 1, 2). При пластической деформации происходит измельчение зерна, накопление дефектов кристаллического строения и рост внутренних напряжений, что приводит к описанным выше эффектам упрочнения при увеличении степени деформации.

**Заключение.** Деформационная обработка стали 08X17H14M2 прокаткой приводит к увеличению её прочностных характеристик вследствие измельчения структуры с образованием мало и высокоугловых границ (общих и специальных – двойниковых), роста внутренних напряжений. Понижение температуры деформации при прокатке способствует увеличению плотности двойниковых границ и, как следствие, вызывает большие эффекты упрочнения, чем при прокатке при комнатной температуре. После пластической деформации стали 08X17H14M2 как при  $T=300\text{K}$ , так и при  $T=77\text{K}$  на рентгенограммах наблюдаются рефлексы только от  $\gamma$ -фазы, то есть температура прокатки не способствует к появлению заметного количества  $\alpha'$ ,  $\varepsilon$ -мартенсита.



## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

А.А. Козулин, С.А. Кинеловский, С.С. Кульков

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: kzl2015@ya.ru

## MICROHARDNESS AND FEATURES OF THE STRUCTURE OF COATINGS OBTAINED USING SHAPED-CHARGE EXPLOSION

A.A. Kozulin, S.A. Kinelovskii, S.S. Kulkov

Scientific Supervisor: Prof., S.N. Kulkov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: kzl2015@ya.ru

**Annotation.** High microhardness coatings on titanium substrates were obtained using shaped-charge explosion with specially prepared mixtures. Complex investigations to determine the physical and mechanical properties of the coatings were carried out. X-ray analysis indicated the presence of three main phases in the coatings: hexagonal close-packed arrangement of  $\alpha$ -Ti, high-temperature body-centered cubic arrangement of  $\beta$ -Ti and nonstoichiometric titanium oxide. Significant microhardness increase of treated surfaces was found.

**Введение.** Использование высокоэнергетических методов кумулятивного синтеза соединений представляет интерес для получения новых перспективных композиционных материалов с высокотвердыми покрытиями. В процессе кумулятивного синтеза покрытий на металлических подложках возможно использование широкого спектра химических элементов и их композиций, включая совмещение тяжелых и легких элементов. При взрыве кумулятивного заряда, облицовка которого изготовлена из порошка или смеси порошков, возникает облакоподобный поток частиц, содержащий как первоначальные материалы, так и соединения, синтезированные на стадии схлопывания облицовки. Поток улавливается на металлическую подложку, на поверхности которой образуется сверхтвердое композиционное покрытие [1]. Высокая твердость объясняется образованием на поверхности мишени сложных карбидных, нитридных, боридных сверхтвердых кристаллических фаз титана и вольфрама [2, 3]. Теоретически и экспериментально показано, что можно отказаться от использования мелкодисперсных металлических и оксидных порошков и значительно упростить процесс изготовления облицовки [2, 4, 5] при использовании специально подготовленных смесей на основе комплексных солей. Применение подобных смесей в облицовках оправдано их низкой плотностью и тем, что атомы металлов в них перемешаны на молекулярном уровне.

В работе проводили изучение структуры, фазового состава и физико-механических свойств поверхностных слоев титанового сплава ВТ1-0, подвергнутого высокоэнергетической обработке с использованием синтеза специальных смесей в кумулятивных потоках.

**Материалы и методика исследований.** Эксперименты по получению сверхтвердых композиционных покрытий на основе приготовленных смесей из комплексных солей с использованием кумулятивного синтеза проведены на оригинальном оборудовании, описанном в работах [6].

Обработке подвергали образцы - подложки в виде дисков из титанового сплава BT1-0 толщиной 10 мм и диаметром 20 мм. Применяли кумулятивные заряды с конической облицовкой с углом раствора  $2\alpha = 30^\circ$ . В состав кумулятивной облицовки входили смеси на основе комплексных солей, содержащих атомы углерода, азота, и железа, в следующем составе: красная кровяная соль ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) + желтая кровяная соль ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) + фталонитрил ( $C_6H_4(CN)_2$ ). Положки размещались в разных частях ректора на пути прохождения кумулятивной струи, в центральной - осевой и периферической зонах.

Исследования, полученных кумулятивных покрытий, включали в себя определение элементного состава, структуры пористости, рентгеноструктурный анализ и исследование физико-механических свойств. Были исследованы образцы из центральной зоны – образец № 1 и периферии – образец № 2. Кроме того, для сравнения исследован образец без кумулятивного воздействия из той же партии материала подложек, что использованы при кумулятивном синтезе в качестве мишеней – образец № 0.

При исследовании элементного состава применяли последовательный рентгеновский флуоресцентный волнодисперсионный спектрометр LabCenter XRF-1800. Определены химические составы материала покрытий и их распределение в весовых отношениях. Для определения дефектности структуры, пористости, наличия микротрещин и пустот в покрытиях использовали метод рентгеновской томографии с применением томографа Y.Cheetah фирмы YXLON. Прибор позволяет оценить структурные неоднородности без предварительного механического шлифования и разрушения исследуемого образца.

Параметры кристаллической решетки, фазового анализа, наличия внутренних напряжений в материале покрытия определяли с использованием методов рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре D8 DISCOVER фирмы Bruker AXS на  $CuK_\alpha$  - излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ( $\Delta d/d$ ) проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а так же программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2.4. При описании профилей отражений использовали функции псевдо-Войта и Лоренца.

Исследования физико-механических свойств полученных соединений в поверхностных слоях подложек проводили методами измерения микротвердости с использованием микротвердомера HNV G21ST SHIMADZU. Проводили измерения микротвердости по Виккерсу в соответствии с ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазного наконечников», с нагрузкой 200 г, и выдержкой 5 сек

**Обсуждение результатов.** При кумулятивном нанесении покрытий формируется неоднородный рельеф поверхности с большой шероховатостью, наряду с гладкими проплавленными участками присутствует большое количество кратеров, образованных при соударении агломератов смеси с расплавленной поверхностью. Средний размер пор составляет  $d = 12$  мкм.

Основным химическим элементом в покрытии является титан, зафиксировано присутствие большого количества кислорода, что может являться следствием образования оксидов в поверхности, произошло увеличение содержания железа из-за присутствия в солях, содержание углерода определено в пределах содержания в сплаве BT1-0, ожидаемого появления азота не зафиксировано.

Рентгеноструктурный анализ полученных покрытий показал, что поверхности обработанных подложек состоят из трех основных фаз: ГПУ структура альфа-титана с параметрами решетки  $a = 2.9506$  (2,9473) Å,  $c = 4.6555$  (4,6694) Å и размерами ОКР 25 (38,78) нм, высокотемпературной ОЦК фазой бета-титана  $a = 3.2474$  (3,2111) Å, ОКР 27 (34,03) нм и нестехиометрического оксида титана в кубической фазе ( $\text{TiO}_x$ )  $a = 4.2611$  (4,2625) Å, без скобок указаны параметры покрытий образца №1 в скобках образца №2, соответственно. Также в образце №2 присутствуют слабые линии, принадлежащие, по-видимому, сложным оксидам (на 37 градусе), идентифицировать которые точно невозможно. Все фазы имеют малый размер структурных составляющих – не более 40 нм.

Исходный образец № 0 характеризуется ГПУ только структурой альфа-титана  $a = 2.9482$ ,  $c = 4.6778$  Å, ОКР 43,71 нм. Присутствия бета-титана в исходных образцах до кумулятивной обработки не зафиксировано.

Величина микротвердости исходного материала подложки регулярна во всем объеме и составляет  $H_v = 1,8$  ГПа. Значения величин микротвердости покрытий, измеренных на шлифах нерегулярны, максимальные величины равны 11 – 12 ГПа. Соответственно, произошло увеличение микротвердости приповерхностного слоя в 6,5 раз. Эффект увеличения микротвердости объясняется образованием ОЦК-фазы бета-титана из-за высокоскоростного нагрева и быстрого охлаждения поверхностных слоев при их обработке высокоэнергетическим кумулятивным потоком в воздушной атмосфере.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта №. 13-03-00663 а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Алексеев А.В., Киреев И.Б. Исследование высокотемпературных фаз  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti, полученных при кумулятивном нанесении покрытий // Журнал структурной химии. - 2010. - Т. 51. - № 6. - С. 1161-1166.
2. Громилов С.А., Храненко С.П., Семитут Е.Ю., Киреев И.Б., Кинеловский С.А. Получение сверхтвердых кумулятивных покрытий путем разложения комплексных солей // Физика горения и взрыва. - 2013. - Т. 49. - № 2. - С. 127-132.
3. Zhang F.G., Zhu X.P., Lei M.K. Microstructural evolution and its correlation with hardening of WC-Ni cemented carbides irradiated by high-intensity pulsed ion beam // Surface & Coatings Technology. - 2012. - 206. - P. 4146–4155.
4. Кульков С.С., Козулин А.А., Кинеловский С.А., Кульков С.Н., Гонтаренко А.С. Формирование структуры покрытий из смесей, содержащих соли вольфрама и кобальта, при их кумулятивном нанесении на титановые подложки // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). - 2012. - № 3. - С. 124-126.
5. Бандман О.Л., Громилов С.А., Кинеловский С.А. Кумулятивный синтез: клеточно-автоматная модель процесса образования покрытия, наносимого на мишень с помощью кумулятивного потока частиц // Прикладная дискретная математика. - 2010. - № 3. - С. 111-120.
6. Кинеловский С.А., Алексеев А.В., Громилов С.А., Киреев И.Б. Формирование специфического слоя на поверхности металлической мишени при взаимодействии с кумулятивным потоком из борсодержащих облицовок // Физика горения и взрыва. - 2006. - Т. 42. - № 2. - С. 121-127.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЫ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА С  
ПОМОЩЬЮ ЗОНДА ЛЕНГМЮРА**

С. Чжилей, М.Е. Конищев, К.Е. Евдокимов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: mkonishchev@gmail.com

**INVESTIGATION THE PLASMA PARAMETERS OF REACTIVE MAGNETRON DISCHARGE  
USING LANGMUIR PROBE**

S. Zhilei, M.E. Konishchev, K.E. Evdokimov,

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin

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

E-mail: mkonishchev@gmail.com

***Annotation.** One of the most prospective methods of making the biocompatible coatings is reactive magnetron sputtering. It allows obtaining coatings with well controllable chemical composition. In order to control magnetron plasma parametersa Langmuir probe is widely used. A method for probe data processing has been developed. It includes raw data averaging and least-square methods for determining of plasma parameters such as electron temperature and ion density. The averaging is used in order to reduce an impact of data oscillations caused by proximity of probe and discharge frequencies. Using the method, plasma discharge parameters dependence on reactive gas mixture type has been investigated.*

Проблема биосовместимости поверхности медицинских имплантатов является одной из актуальных проблем медицинского материаловедения. Особенно остро она стоит в сосудистой и кардиохирургии, в которой до 10% пациентов после имплантации страдают от повторного стеноза в стенте. Для предотвращения нежелательной реакции организма на имплантат, на их поверхности создаются покрытия, обладающие свойствами гемосовместимости [1].

В настоящее время наиболее перспективным устройством, предназначенным для снижения частоты развития рестеноза принято считать внутрисосудистыйэндопротез - стент. Одним из перспективных покрытий для коронарных стентов являются комплексные Ti-O-N пленки. Покрытия на основе оксидов и оксинитридов титана на поверхности нержавеющей стали являются биологически активными и способствуют уменьшению тромбоза и осаждению фибриногена [2].

Метод реактивного магнетронного напыления позволяет получать контролируемые по химическому составу покрытия. Импульсное напыление обеспечивает непрерывную разрядку катода, и предотвращает возникновение пробоев, обеспечивая сохранность пленки. Как результат, импульсное магнетронное напыление допускает устойчивые управляемые и повторяемые с высокой точностью процессы.

Не маловажным аспектом исследованием остается контроль процесса распыления, в частности плазма разряда. Возможность контролировать параметры плазмы несут в себе возможность

контролировать процесс получения. Его контроль в дальнейшем решит множество задач, а главное ускорит процесс анализа и определение параметров готовых покрытий

Целью настоящей работы является определение параметров плазмы, необходимых для создания физико-химической модели процесса распыления покрытий на основе оксидов и оксинитридов титана методом реактивного магнетронного распыления для их применения в качестве биосовместимых покрытий.

Для определения температуры и концентрации электронов в плазме магнетронного реактивного разряда использовался двойной зонд Ленгмюра. В качестве зонда использовалась двойная цилиндрическая вольфрамовая нить длиной 32.5мм диаметром 0.05мм каждая, расстояние между нитями составляло 3 мм. Для питания зонда использовался генератор импульсных пилообразных напряжений SG-50-0.1. Зонд располагался на расстоянии 50мм от поверхности мишени под углом 90 градусов относительно горизонта. Параметры сигнала подаваемые на зонд составляли: напряжение от - 50 до 50В, частота сигнала составляла 250 кГц, длительность импульса 4мс. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород( $O_2$ ), азот( $N_2$ ) и аргон( $Ar$ ). Для получения разряда использовались следующие параметры распыления: материал катода – Ti, рабочее давление в камере -  $10^{-1}$  Па, мощность 300, 500, 800 и 1000 Вт, скорость натекания газа составляла 5мл в минуту. Соотношение парциального давления газов варьировалось в зависимости от типа распыления.

Для достижения минимального значения ошибки в связи с рассинхронизацией сигнала с источника магнетрона и зонда было проведено многократное измерение показаний с зонда, не менее 30 измерений каждого режима.

Характерный вид вольт-амперной характеристики (ВАХ) двойного зонда, получаемый на данной установке, представлен на рис. 1.

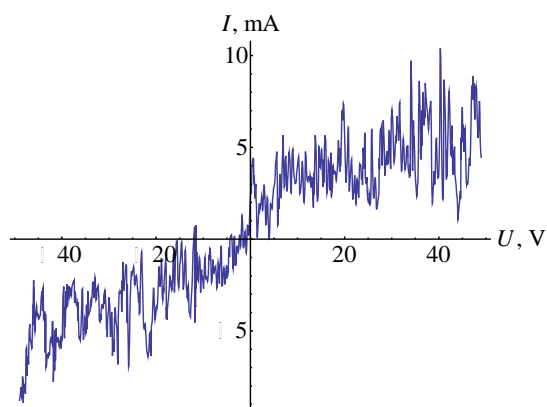


Рис. 1 Характерная ВАХ. Эта и следующая зависимость получены при разряде мощностью 1 кВт в аргонной плазме

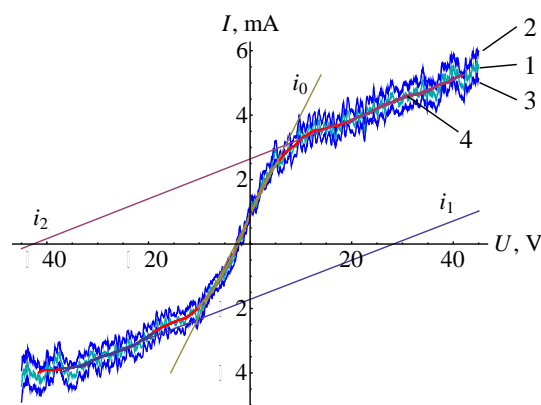


Рис. 2 Обработка ВАХ: 1 – исходные данные; 2, 3 – границы доверительного интервала, 4 – усредненная кривая,  $i_{1+}$ ,  $i_{2+}$  – ионные токи насыщения,  $i_0$  – ток в районе нуля

Отличие хода кривой от гладкой теоретической ВАХ двойного зонда обусловлено, прежде всего, близостью частоты дискретизации зонда и частоты генератора плазменного разряда. Это приводит к тому, что часть точек снимается при максимальном напряжении на катоде и, соответственно, при максимальной плотности плазмы, а часть точек – при нулевом напряжении и падающей, вследствие

распада, концентрации носителей заряда. По данной кривой проводить анализ параметров плазмы достаточно затруднительно.

Для обработки ВАХ проводилась следующая процедура (см. рис. 2): 1) последовательно делались 50-80 выборок данных ВАХ; 2) для каждой  $i$ -ой выборки методом интерполяции строилась функция  $I_i(U)$  зависимости тока через зонд от напряжения между электродами зонда; 3) конструировалась усредненная выборка ВАХ; 4) методом скользящего среднего, получалась сглаженная зависимость  $I(U)$ ; 5) методом наименьших квадратов определялись ионные токи насыщения  $i_{1+}$ ,  $i_{2+}$  и строилась зависимость  $\ln\left(\frac{(I + i_{1+})}{(i_{2+} - I)}\right)$  от  $U$ ; 6) по величинам токов и данной зависимости определялись концентрация положительных ионов и температура электронов согласно [3].

На рис. 3 представлены сравнительные графики зависимости температуры и концентрации положительных ионов от мощности разряда.

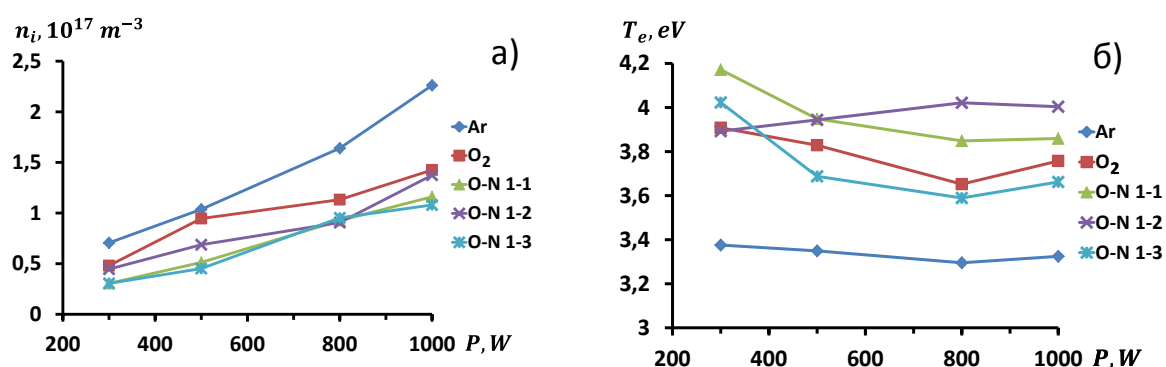


Рис. 3. Зависимости концентрации положительных ионов  $n_i$  а) и температуры  $T_e$  б) от мощности источника разряда  $P$

Анализ зависимостей (см. рис. 3) дает следующее: 1) в металлическом режиме (атмосфера Ar) температура и концентрация ионов растет линейно с увеличением мощности; 2) в оксинитридном режиме (атмосфера смеси  $O_2$  и  $N_2$ ) и чистом  $O_2$  наблюдается линейный рост концентрации и снижение температуры электронов; 3) изменение соотношения газовой смеси не оказывает заметного эффекта на параметры плазмы, однако при максимальном значении азота в плазме, количество носителей и температура минимальны; 4) температура электронов в аргоновой плазме ниже, чем в кислородосодержащей плазме, это указывает на увеличение объема плазмы; 5) скорость распыления в аргоновой плазме выше, нежели в атмосфере кислорода, вследствие расхода  $O_2$  на окисление титана.

В заключение отметим, что разработана методика обработки ВАХ зонда Ленгмюра, включающая усреднение данных, анализ ВАХ методом наименьших квадратов и получение параметров плазмы. Усреднение используется, в том числе, для минимизации влияния осцилляций, вызванных близостью частоты разряда и зонда. Данным методом была исследована зависимость параметров плазмы магнетронного разряда при распылении титана от состава реактивной газовой смеси.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hench L., Jones J. Biomaterials, artificial organs and tissue engineering. – Woodhead Publishing: CRC Press. – 2005. – P.286.
2. Gopinath Mania, Marc D. Feldmanb, Devang Patelb, C. Mauli Agrawal // Biomaterials 28 (2007) 1689–1710
3. Р.Хаддлстоун, С.Леонард "Диагностика плазмы". – М. "Мир", 1967 г.



**ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ОСОБЕННОСТИ  
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ В СТАЛИ 06МБФ  
МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

В.С. Кошовкина<sup>1</sup>, Е.В. Мельников<sup>2</sup>, Т.А. Козлова<sup>1</sup>

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова<sup>2</sup>, к.ф.-м.н. Г.Г. Майер<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [koshovkina\\_vs@mail.ru](mailto:koshovkina_vs@mail.ru)

**THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON PECULIARITIES OF ULTRAFINE-GRAINED  
STRUCTURE IN LOW-CARBON STEEL Fe-Mo-Nb-V-C PROCESSED BY HIGH-PRESSURE  
TORSION**

V.S. Koshovkina<sup>1</sup>, E.V. Melnikov<sup>2</sup>, T.A. Kozlova<sup>1</sup>

Scientific Supervisors: assistant professor, Dr. E.G. Astafurova<sup>2</sup>, PhD G.G. Maier<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,  
Russia, Tomsk, pr.Akademicheskyy, 2/4, 634055

E-mail: [koshovkina\\_vs@mail.ru](mailto:koshovkina_vs@mail.ru)

**Annotation.** A homogeneity of strength properties (microhardness) through the specimens and the peculiarities of an ultrafine-grained structure produced in low-carbon steel Fe-Mo-Nb-V-C by cold high-pressure torsion were studied depending on initial heat treatment of steel. As a result of high-pressure torsion, the microhardness of steel was increased up to 6,0–7,7 GPa (in the middle part of disk radii), and the mean (sub)grain size was reduced to  $\approx 91$ -100 nm.

В настоящее время растет интерес к исследованию структурных состояний, формируемых при интенсивной пластической деформации в высоколегированных сплавах и сталях. Это открывает перспективу создания нового класса высокопрочных материалов, физико-механические свойства которых принципиально отличаются от традиционно используемых крупно- и мелкокристаллических материалов. Данная работа направлена на выявление особенностей ультрамелкозернистого состояния, сформированного в стали 06МБФ методом кручения под квазигидростатическим давлением, в зависимости от исходной термической обработки заготовок.

В качестве объекта исследования использовали сталь 06МБФ (Fe-0,1Mo-0,6Mn-0,8Cr-0,2Ni-0,3Si-0,2Cu-0,1V-0,06Nb-0,09C, мас.%) в трех исходных состояниях: феррито-бейнитном (нормализация от 920°C, 30 мин., состояние I), мартенситном (закалка от 920°C, 30 мин. в воду, состояние II) и ферритном (закалка от 920°C, 30 мин. и отпуск при температуре 670°C, 1 ч., состояние III). Деформацию стали проводили методом кручения под давлением (КГД) на наковальнях Бриджмена на пять полных оборотов под давлением 4-6 ГПа.

Микроструктуру исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Technai G2 FEI, 200 кВ) и оптической металлографии (Olympus GX-71). Микротвердость до и после КГД измеряли на микротвердомере Duramin 5 с нагрузкой  $P=200$  г. Среднее значение микротвердости вычисляли по измерениям, проведенным на середине радиуса дисков. Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием  $\text{Cu K}\alpha$  излучения.

Нормализация (состояние I) приводит к формированию ферритно-бейнитного состояния со средним размером зерна феррита 10 мкм и объемной долей бейнита около 5 % (рис. 1.а). После закалки (состояние II) структура была представлена мартенситом самоотпуска со средней толщиной пластин 0,37 мкм (рис.1 б). Закалка и последующий высокотемпературный отпуск (состояние III) привели к формированию ферритного состояния сложной морфологии. Отпуск стали привел к распаду мартенсита, образованного после закалки, формированию глобулярного феррита с размером зерна 2,4 мкм и феррита, унаследовавшего морфологию пакетного мартенсита, с толщиной пластин  $\sim 0,4$  мкм (рис. 1. в).

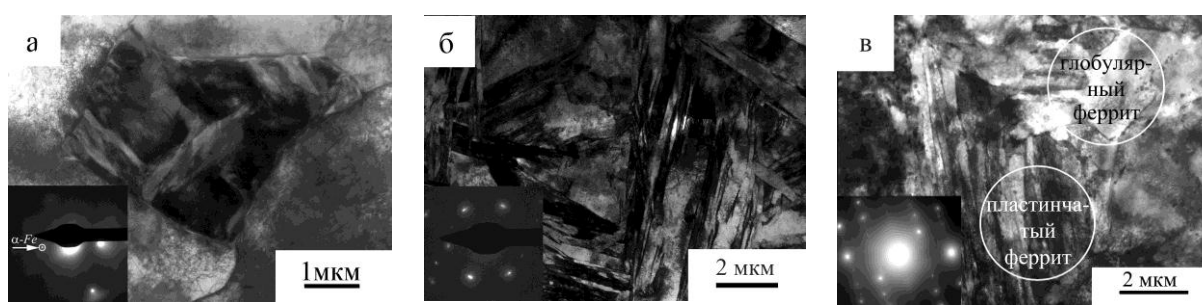


Рис. 1 – ПЭМ-изображения структуры стали в исходных состояниях: а) состояние I; б) состояние II; в) состояние III. Микродифракционные картины сняты с участка фольги площадью  $S=0,95\text{мкм}^2$

КГД приводит к формированию в стали 06МБФ ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний со средним размером (суб)зерна 91 нм (состояние I), 98 нм (состояние II) и 100 нм (состояние III). Пример светлопольного и темнопольного ПЭМ-изображений такого УМЗ-состояния для случая кручения стали 06МБФ в состоянии I представлен на рисунке 2. При КГД происходит измельчение исходной структуры стали и формирование ориентированной зеренно-субзеренной структуры с высоко и малоугловыми границами. Характер распределения рефлексов по кольцам на микродифракционной картине свидетельствует о присутствии высокоугловых разориентировок между структурными элементами, а азимутальные размытия – о наличии малоугловых разориентировок и высоком уровне внутренних напряжений в зернах и субзернах после КГД (рис. 2 а, вклейка). После КГД на микродифракционных картинах также наблюдали размытые дифракционные кольца с межплоскостными расстояниями, соответствующими карбидным или карбонитридным фазам. Характер этих колец свидетельствует о формировании ультрамелкодисперсных частиц в структуре стали после КГД.

Анализ рентгенограмм, полученных для исходных и деформированных образцов, показал, что после КГД происходит уменьшение интенсивности и уширение рентгеновских линий независимо от исходного состояния исследуемой стали. Размеры областей когерентного рассеяния уменьшаются при КГД до 45 нм (состояние I), до 25 нм (состояние II), и до 80 нм (состояние III). Значения микродеформации кристаллической решетки  $\Delta d/d$  при КГД исследуемой стали, напротив, увеличиваются на порядок от  $\sim 10^{-4}$  в исходных состояниях до  $\sim 10^{-3}$  после КГД, что свидетельствует о росте внутренних напряжениях в структуре после КГД.



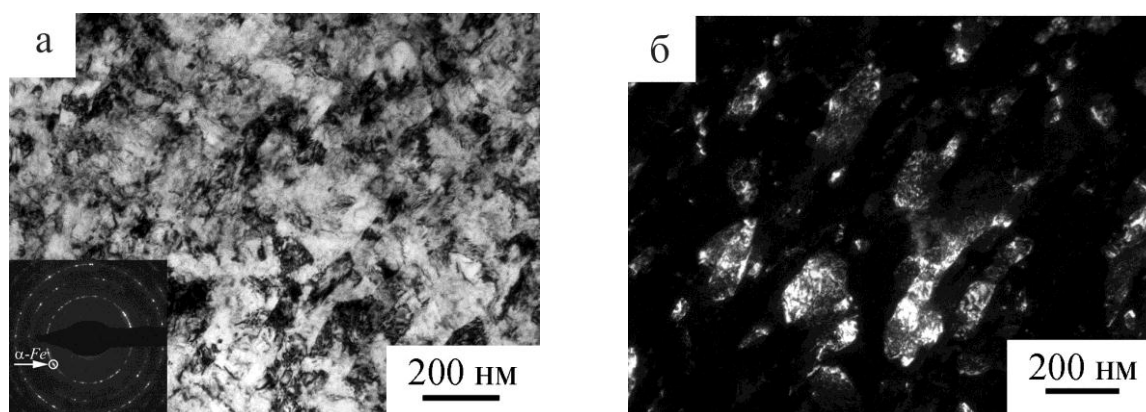


Рис. 2 – ПЭМ- изображения структуры стали 06МБФ после КГД (состояние I): а) светлпольное изображение и микродифракционная картина (снята с участка фольги площадью  $S=0,95 \text{ мкм}^2$ ); б) темнопольное изображение, полученное в рефлексе  $\alpha\text{-Fe}$  (указан на микродифракционной картине)

Кручение приводит к повышению средних значений микротвердости в сравнении с исходными состояниями: от 1,6 ГПа до 7,0 ГПа для состояния I, от 3,2 ГПа до 7,7 ГПа для состояния II, и от 2 ГПа до 6 ГПа для состояния III (рис. 3). Степень неоднородности распределения микротвердости по диаметру образцов ниже в случае кручения образцов в состояниях I и II ( $H_{\mu}(\text{край})/H_{\mu}(\text{центр})=1,4$  и  $H_{\mu}(\text{край})/H_{\mu}(\text{центр})=1,2$  соответственно) в сравнении с состоянием III ( $H_{\mu}(\text{край})/H_{\mu}(\text{центр})=1,7$ ). Это является следствием исходной термической обработки стали до КГД и различием в приложенном давлении при деформации (6 ГПа для состояний I и II, 4 ГПа для состояния III).

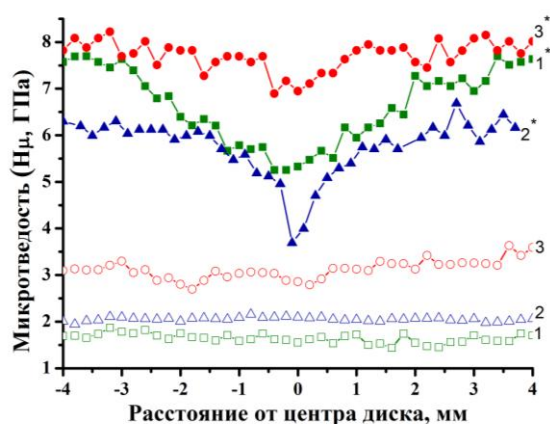


Рис. 3– Распределение значений микротвердости по диаметру образцов стали 06МБФ до и после КГД: 1, 2, 3 – исходные состояния; 1\*, 2\*, 3\* – после КГД; 1, 1\* – состояние I; 2, 2\* – состояние II, 3, 3\* – состояние III

Авторы выражают благодарность профессору, д.т.н. Добаткину С.В., д.т.н. Одесскому П.Д., д.ф.-м.н. Найденину Е.В. за помощь в организации исследований. Исследование проведено на оборудовании Томского материаловедческого центра коллективного пользования и Новосибирского государственного технического университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований СО РАН на 2013–2016 гг. (ПФ.23.2.2.) и стипендии Президента РФ (СП-4682.2013.1).

Таким образом, независимо от исходной обработки стали при кручении под давлением в стали 06МБФ формируются ультрамелкозернистые состояния с близким размером элементов зеренно-субзеренной структуры. При этом они характеризуются различными значениями микротвердости и степенью неоднородности структуры. Эти различия вызваны различным исходным состоянием образцов перед кручением – высокой исходной дисперсностью структуры из-за фазового наклепа и большей долей большеугловых границ в закаленном состоянии по сравнению с состояниями после нормализации и заковки с отпуском.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЯДЕРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СОЗДАНИЯ  
ДРЕНАЖНОЙ СИСТЕМЫ В ЛЕЧЕНИИ ГЛАУКОМЫ**

М.Е. Кузнецова, В.В. Сохорева

Научный руководитель: с.н.с. В.В. Сохорева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, стр.4, 2а, 634050

E-mail: [mek4@tpu.ru](mailto:mek4@tpu.ru)

**THE RESEARCH CHARACTERISTICS OF NUCLEAR TRACK MEMBRANES FOR CREATION  
DRAINAGE SYSTEM IN THE GLAUKOMA THERAPY**

M.E.Kuznetsova, V.V.Sokhoreva

Scientific Supervisor: V.V.Sokhoreva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 4, 2a, 634050

E-mail: [mek4@tpu.ru](mailto:mek4@tpu.ru)

***Annotation.** In this article has been researched possibility of using nuclear track membrane for fluid transport in the implementation and maintenance of the cornea weaklydehydrated state*

**Введение.** Наноматериалы имеют уникальные свойства, которые определяются особенностями взаимодействия наночастиц. Они используются в химии, микроэлектронике, физике и медицине. В том числе они могут быть использованы в качестве дренажного устройства при лечении глаукомы.[1] Глаукома – это тяжелое заболевание глаз, которое сопровождается повышенным внутриглазным давлением (ВГД). Важную роль в поддержании определенного уровня ВГД играет внутриглазная жидкость (ВГЖ), которая регулирует обмен веществ во внутриглазных структурах.[2] Восстановить отток ВГЖ можно с помощью хирургической операции с внедрением эксплантодренажа изготовленной из ядерной трековой мембраны (ТМ). Поверхность мембран и пор в классических ТМ обладают гидрофобными свойствами, т.е. имеют плохую смачиваемость. Для использования ТМ в качестве дренажного устройства необходимо предать поверхности мембраны гидрофильные свойства. В настоящей работе рассматривалась технология формирования пор в классической трековой мембране и модификация ее поверхности.

**Экспериментальная часть.** В данной работе в качестве исходного материала для создания ТМ использовалась полимерная пленка полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 10 – 12 мкм. Пленка ПЭТФ облучалась пучком ионов  $^{40}\text{Ag}$  с максимальной энергией 41 МэВ. Ускоренный пучок ионов аргона выводится из камеры с помощью электростатического дефлектора и направлялся в канал, в котором находилась система для равномерной развертки ионного пучка и камера облучения пленки. Для развертки пучка в горизонтальном направлении была разработана и реализована оригинальная схема с электростатической разверткой пучка в горизонтальном направлении. Пучок аргона после прохождения через систему развертки поступал в вакуумную камеру, где производилось облучение пленки. Энергия ускоренных ионов измерялась перед облучением пленки с высокой точностью при помощи метода регистрации обратно рассеянных ионов (РОР), что позволило не только идентифицировать ускоряемые

ионы по массе, но и очень точно определить энергию налетающих ионов. Распределение интенсивности пучка по пленке контролировалось путем измерения тока на ламелях, расположенных за пленкой по всей ширине. Ионы, проходя сквозь пленку, создают область с высокой плотностью ионизации – трек иона [1].

Травление ТМ осуществлялось в растворе NaOH при температуре 72 – 82 °С. Соотношение скоростей травления трека и основа  $V_t/V_b$ , было не менее 100. Плотность и размеры пор контролировались с помощью растрового электронного микроскопа (Рис.1.) [1].

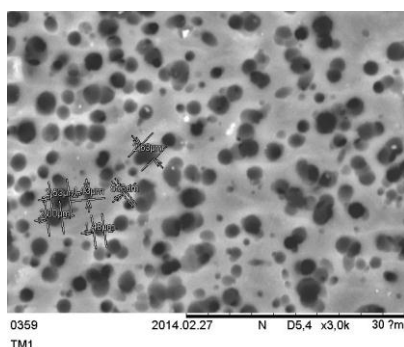


Рис.1. Микрофотография трековой мембраны.

С целью повышения гидрофильности поверхности ТМ была проведена термоиницированная прививочная полимеризация акриловой и полиакриловой кислоты на поверхность пор ПЭТФ ТМ.

При проведении термоиницированной прививочной полимеризации акриловой кислоты образцы ПЭТФ ТМ предварительно взвешивались на весах, а затем помещались в круглодонную колбу с водным раствором акриловой кислоты (100 г/л).

При проведении термоиницированной прививочной полимеризации полиакриловой кислоты водный раствор акриловой кислоты (100 г/л, pH=2) предварительно отчищался от ингибитора на колонке  $Al_2O_3$ , затем переливался в круглодонную колбу, в которую помещались образцы ПЭТФ ТМ, которые предварительно были взвешены на весах. Реакционные системы барботировали аргоном в течение 5 минут и затем колбы помещали в термостат. Полимеризация проводилась при 70 °С в течение 3ч 30 мин. После окончания полимеризации образцы вынимались из колбы, промывались в деионизированной воде, высушивались и повторно взвешивались на весах[3].

Степень прививки  $\alpha$  была рассчитана гравиметрически по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} * 100\%, \quad (1)$$

где  $m_0$  и  $m$  – массы ПЭТФ ТМ до и после прививки соответственно. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Степень прививки акриловой и полиакриловой кислоты к поверхности ПЭТФ ТМ.

№ образца	Прививка акриловой кислоты		Прививка полиакриловой кислоты		
	Образец 1	Образец 2	Образец 1	Образец 2	Образец 3
$m_0$ , г	0,014	0,013	0,011	0,013	0,011
$m$ , г	0,019	0,016	0,015	0,018	0,015
$\alpha$ , %	35,7	23	36,4	38,4	36,4

Краевой угол смачивания определялся методом растекающейся капли. Полученные данные представлены в таблице 2.



Рис.2. Краевой угол смачиваемости поверхности ПЭТФ ТМ до и после прививки акриловой и полиакриловой кислоты.

Таблица 2.

Краевой угол смачивания до и после прививки акриловой и полиакриловой кислоты  
к поверхности ПЭТФ ТМ

№ образца	Исходный образец	Прививка акриловой кислоты		Прививка полиакриловой кислоты		
		Образец 1	Образец 2	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Θ, град.	62,5	43,7	55,1	35,4	31,7	31,3

**Выводы.** Таким образом, в ходе выполнения работы была проведена термоиницированная прививочная полимеризация акриловой и полиакриловой кислоты. Гравиметрически была рассчитана степень прививки полиакриловой и акриловой кислоты к поверхности ТМ. Результаты исследований показали, что степень прививки ТМ полиакриловой кислоты больше, чем акриловой.

С помощью метода растекающейся капли был измерен краевой угол смачивания материала до термоиницированной прививочной полимеризации и после нее. После тщательного анализа экспериментальных данных был сделан вывод, что краевой угол смачивания поверхности трековой мембраны Θ после термоиницированной прививочной полимеризации полиакриловой кислотой меньше, чем угол Θ после прививки к ТМ акриловой кислоты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головкин В.М., Сохорева В.В. // Изв. вузов. Физика. - 2010. - том 53. - №10/2. - С259-261.
2. Клиника профессора СТОЛЯРЕНКО. Глаукома [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.glaukoma.info>
3. Корольков И.В., Боргеков Д.Б., Талтенов А.А., Здоровец М.В. Модификация поверхности ПЭТФ ТМ путем термоиницированной прививочной полимеризации акриловой кислоты // Вестник. – 2013. – №6. – с. 311–320.

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ  $\gamma'$ -ФАЗЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ  
СПЛАВА CoNiGa ПРИ СЖАТИИ**

И.В. Куксгаузен

Научные руководители: гл.н.с., д.ф.-м.н. И.В. Киреева, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [irbas@sibmail.com](mailto:irbas@sibmail.com)

**INFLUENCE OF  $\gamma'$ -PHASE PARTICLE ON FUNCTIONAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS  
CoNiGa ALLOY UNDER COMPRESSION**

I.V. Kuksgauzen

Scientific Supervisors: chief researcher, Dr. I.V. Kireeva, Prof., Dr. Yu.I. Chumlyakov

National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [irbas@sibmail.com](mailto:irbas@sibmail.com)

**Annotation.** Investigated the influence of the size and volume fraction of nanometric  $\gamma'$ -phase particles at the shape memory effect and superelasticity, thermal and stress hysteresis in  $[\bar{1}23]$  single crystals of  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  (at.%) with B2- $L1_0$  thermoelastic martensitic transformation. It is shown that the precipitation of the particles leads to a decrease of the shape memory effect and superelasticity, an increase in thermal and stress hysteresis. Hardening by particles contributes to monitoring superelasticity over a wider temperature range and at high temperatures as compared to crystals without the particles.

Известно [1,2], что за счет выделения частиц второй фазы в сплавах можно управлять температурами мартенситного превращения (МП), уровнем напряжений исходной и высокотемпературной фаз, морфологией мартенсита, температурным интервалом сверхэластичности (СЭ), величинами эффекта памяти формы (ЭПФ) и СЭ. В ферромагнитном сплаве CoNiGa с термоупругим B2- $L1_0$  МП (B2-упорядоченная фаза на основе ОЦК решетки,  $L1_0$  – тетрагональный мартенсит на основе ГЦТ решетки) выделяются наноразмерные частицы  $\gamma'$ -фазы путем низкотемпературного старения, которые оказывают существенное влияние на тонкую структуру  $L1_0$ -мартенсита [1,2]. В настоящей работе представлены исследования влияния размера, формы и объемной доли  $f$  частиц  $\gamma'$ -фазы на величины ЭПФ  $\varepsilon_{ЭПФ}$  и СЭ  $\varepsilon_{СЭ}$ , температурный  $\Delta T^o$  и механический  $\Delta \sigma$  гистерезисы, температурный интервал проявления СЭ  $\Delta T_{СЭ}$  в  $[\bar{1}23]$  монокристаллах сплава  $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$  при деформации сжатием. В  $[\bar{1}23]$  кристаллах при сжатии деформация, связанная с образованием сдвойнированного варианта  $L1_0$ -мартенсита  $\varepsilon_{CVP}=2.4\%$ , деформация, связанная с его раздвойникованием  $\varepsilon_{detw}=0.8\%$ , в результате общая деформация решетки  $\varepsilon_0=\varepsilon_{CVP}+\varepsilon_{detw}=3.2\%$  [3]. Для выделения наноразмерных частиц  $\gamma'$ -фазы выбрали низкотемпературное старение при температуре 623 К в течение 1 часа и 3 часов. Электронно-микроскопически установлено, что после старения при  $T=623$  К, 1ч частицы  $\gamma'$ -фазы имеют сферическую форму размером  $d=5$  нм и  $f=15\%$ , а после старения в течение 3ч частицы становятся неравноосной формы: толщина и длина частиц равны, соответственно,  $w=5-8$ ,  $d=10-25$  нм и  $f=20\%$ . Показано [1], что в кристаллах с малым размером



частиц  $d < t$  ( $t$  – толщина двойников мартенсита) частицы включаются в мартенсит, тогда как в кристаллах с частицами неравноосной формы, где  $d > t$  мартенсит растет в объеме между частицами.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты исследования влияния размера, формы и объемной доли частиц  $\gamma'$ -фазы на величины  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$  и  $\Delta T^{\sigma}$  в  $[\bar{1}23]$  монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ , полученные в эксперименте при охлаждении/нагреве при различном уровне внешних приложенных напряжений. Видно, что выделение частиц  $\gamma'$ -фазы приводит, во-первых, к понижению температуры начала прямого МП при охлаждении  $M_s$  на 100К относительно однофазного состояния. Во-вторых, в однофазных кристаллах минимальные напряжения, необходимые для реализации МП под  $\sigma_{\text{внеш}}$  равны 2.5МПа, а при выделении частиц при старении в течение 1 и 3 ч, эти напряжения оказываются больше в 30 и 80 раз, соответственно. В-третьих, в однофазных кристаллах при минимальных  $\sigma_{\text{внеш}}$  величина  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}=2.9\%$  и оказывается близкой к теоретически рассчитанному значению  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{\text{CVP}} + \varepsilon_{\text{detw}}$  для  $[\bar{1}23]$  ориентации при  $B2-L1_0$  МП и с ростом напряжений остается постоянной. При выделении частиц после старения в течение 1ч  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}=1.9\%$ , что меньше значения  $\varepsilon_{\text{CVP}}$  и с ростом  $\sigma_{\text{внеш}}$  слабо уменьшается. После старения в течение 3ч –  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}=1.3\%$ . Следовательно, чем больше размер и объемная доля частиц  $\gamma'$ -фазы, тем меньше величина ЭПФ (рис.2, а). В-четвертых, величина  $\Delta T^{\sigma}$ , характеризующая рассеяние энергии, в однофазных кристаллах при минимальных  $\sigma_{\text{внеш}}$  равна 40 МПа и с ростом  $\sigma_{\text{внеш}}$  практически не изменяется. В состаренных  $[\bar{1}23]$  монокристаллах  $\Delta T^{\sigma}$  оказывается больше, чем в однофазных кристаллах и зависит от размера и объемной доли частиц: после старения в течение 1 ч при минимальных  $\sigma_{\text{внеш}}$   $\Delta T^{\sigma}=110\text{МПа}$  и с увеличением  $\sigma_{\text{внеш}}$  уменьшается в 2 раза, после старения в течение 3 ч –  $\Delta T^{\sigma}=200-210\text{МПа}$  (рис.2,б).

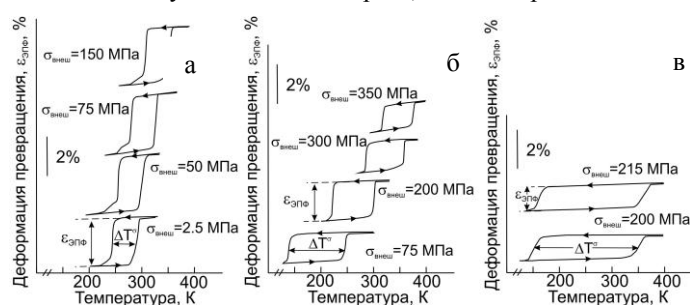


Рис. 1. Зависимость эффекта памяти формы от приложенной нагрузки в  $[\bar{1}23]$  монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ : а) однофазное состояние; б) после старения при  $T=623\text{K}$  в течение 1 часа и в) в течение 3 часов

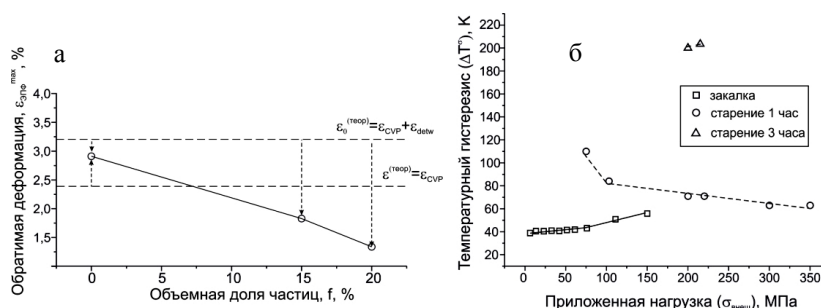


Рис. 2. Зависимость: а) максимальных значений величины ЭПФ от объемной доли частиц; б) величины температурного гистерезиса от приложенных напряжений для однофазных и состаренных  $[\bar{1}23]$  монокристаллов сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$

Показано, что не зависимо от размера, формы и объемной доли частиц, СЭ в состаренных кристаллах наблюдается в широком температурном интервале от 298К и до 573К, который превышает  $\Delta T_{\text{СЭ}}$  в однофазных кристаллах на 120К. Установлено, что последняя совершенная петля СЭ в состаренных

кристаллах наблюдается при  $T \geq 573$  К. На рисунке 3 представлены « $\sigma$ - $\epsilon$ » кривые при  $T=323$ К для однофазных и состаренных  $[\bar{1}23]$  монокристаллов. Видно, что частицы оказывают влияние на развитие МП под нагрузкой. В однофазных кристаллах на « $\sigma$ - $\epsilon$ » кривой наблюдается две стадии. На первой стадии при  $\epsilon_{\text{зад}}=3.3\%$  МП развивается с динамическими эффектами и с коэффициентом деформационного упрочнения  $\theta=d\sigma/d\epsilon$  близким к нулю. При  $\epsilon_{\text{зад}} > 3.3\%$  имеет место вторая стадия МП с высоким  $\theta$ , и МП характеризуется узким  $\Delta\sigma=45$ МПа. При старении при  $T=623$ К, 1 ч МП под нагрузкой идет качественно аналогично МП в кристаллах без частиц, однако происходит уменьшение стадии I и, соответственно, величины СЭ  $\epsilon_{\text{СЭ}}$ , и увеличение  $\Delta\sigma$ . При выделении частиц неравноосной формы стадия I вырождается, и МП под нагрузкой протекает сразу с высоким  $\theta$ . Величина  $\epsilon_{\text{СЭ}}$  уменьшается, а  $\Delta\sigma$  увеличивается по сравнению с однофазным состоянием и после старения в течение 1 часа. Экспериментально показано, что величина СЭ, для соответствующих термообработок равна по величине значению ЭПФ (рис.2 и 3).

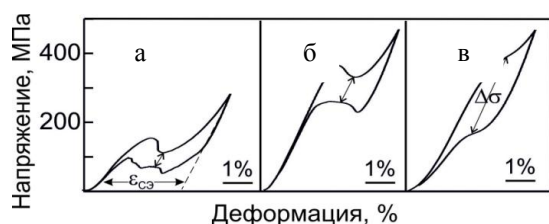


Рис. 3. « $\sigma$ - $\epsilon$ » кривые при  $T=323$ К для  $[\bar{1}23]$  монокристаллов сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ : а) однофазное состояние; б) после старения при  $T=623$ К, 1 час и в) 3 часа

Физическая причина понижения температуры  $M_s$  в состаренных кристаллах по сравнению с однофазными кристаллами связана с повышением уровня напряжений высокотемпературной фазы и, как следствие этого, с увеличением сопротивления движению междвойниковых границ. Экспериментально обнаруженное уменьшение величин ЭПФ и СЭ, обусловлено: 1) уменьшением объема материала испытывающего МП за счет выделения частиц, которые не испытывают МП и 2) затруднением деформации раздвойникованием L10-мартенсита при выделении частиц. Увеличение  $\Delta T_{\text{СЭ}}$  и  $\Delta\sigma$  в кристаллах

с частицами, связано, во-первых, с увеличением плотности двойников мартенсита, во-вторых, с вариант-вариант взаимодействием мартенсита. Частицы являются источниками зарождения своего варианта мартенсита, который отличается от варианта мартенсита, образованного под нагрузкой. И, наконец, увеличение интервала  $\Delta T_{\text{СЭ}}$  и наблюдение СЭ при высоких температурах в кристаллах с частицами объясняется влиянием частиц на уровень напряжений высокотемпературной фазы и на температуру  $M_s$ . Таким образом, на  $[\bar{1}23]$  монокристаллах сплава  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  установлено, что за счет вариации размера и объемной доли частиц  $\gamma'$ -фазы можно управлять температурами МП, величиной обратимой деформации, величинами температурного и механического гистерезисов и интервалом проявления СЭ.

**Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-08-98036 и 14-08-91334 ННИО.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kireeva I.V., Pons J., Picornell C., Chumlyakov Yu.I., Cesari E., Kretinina I.V. Influence of  $\gamma'$  nanometric particles on martensitic transformation and twinning structure L1<sub>0</sub> martensite in Co-Ni-Ga ferromagnetic shape memory single crystals // Intermetallics. – 2013. – V.35. – P.60–66.
2. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю. и др. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах, содержащих дисперсные частицы // Изв. ВУЗов. Физика. – 2011. – № 8. – С. 96–108.
3. Dadda J., Maier H.J., Niklasch D., et.al. Pseudoelasticity and cyclic stability in  $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$  shape memory alloy single crystals at ambient temperature // Physical metallurgy and materials science. – 2008. – V.39. – N.9. – P.2026–2039.

### АДСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА НА НИЗКОИНДЕКСНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ $\text{TiAl}_3$

А.М. Латышев<sup>1</sup>, А.В. Бакулин<sup>1,2</sup>, С.Е. Кулькова<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. С.Е. Кулькова

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [latyshev1992@mail.ru](mailto:latyshev1992@mail.ru)

### OXYGEN ADSORPTION ON $\text{TiAl}_3$ LOW-INDEX SURFACE

A.M. Latyshev, A.V. Bakulin, S.E. Kulkova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova

<sup>1</sup> Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskoy str., 2/4, 634055

E-mail: [latyshev1992@mail.ru](mailto:latyshev1992@mail.ru)

**Annotation.** Adsorption of oxygen atom on both (100) and (001) surfaces of  $\text{TiAl}_3$  alloy with  $D0_{22}$  structure are investigated by using the projector augmented wave method within the generalized gradient approximation for the exchange correlation functional. High symmetry positions such as hollow (H), bridge (B), top (T) and three fold-coordinated (F) for oxygen adsorption are considered. It was shown that  $H_{Al}$  position is the most preferable for O adsorption irrespective on (001) surface termination. In case of  $\text{TiAl}_3(100)$  surface the highest adsorption energy was found in the bridge B position between titanium and aluminum atoms.

Сплавы на основе титана широко используются в современных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая, автомобильная, судостроительная и другие. Несмотря на то, что разработка титановых сплавов началось в конце 40-х годов XX века, до сих пор остается актуальной проблема низкой коррозионной стойкости таких сплавов при высоких температурах. В настоящее время очень перспективными считаются сплавы на основе Ti-Al. Наиболее изученным в настоящее время является сплав  $\gamma\text{-TiAl}$ , который обладает целым комплексом хороших механических свойств, среди которых необходимо отметить высокую температуру плавления, жаропрочность, низкую плотность и др. Экспериментальные исследования [1–2] показывают, что недостаточная коррозионная стойкость этого сплава при повышенных температурах может быть обусловлена ростом смешанных оксидных слоев титана и алюминия на его поверхности. Легирование сплава  $\gamma\text{-TiAl}$  и изменение его химического состава может влиять на механизм окисления. Например, сплав  $\text{TiAl}_3$  имеет наибольшую коррозионную стойкость из всех алюминидов титана [3]. Цель настоящей работы заключалась в изучении механизмов адсорбции кислорода на низкоиндексных поверхностях сплава  $\text{TiAl}_3$ .

Расчеты атомной и электронной структуры объемного сплава  $\text{TiAl}_3$ , а также его низко-индексных поверхностей проводились методом проекционных присоединенных волн [4], реализованным программным кодом VASP [5] с обобщенным градиентным приближением [6] для обменно-корреляционного функционала. Максимальная энергия базисного набора плоских волн была равна 600



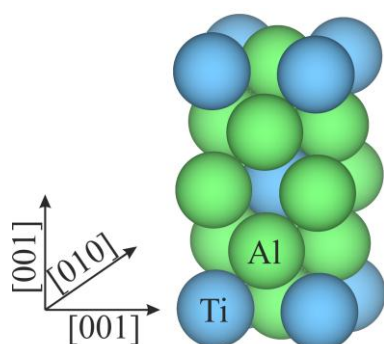


Рис. 1. Атомная структура  $TiAl_3$

эВ. Для расчета поверхностей использовался подход многослойных пленок, содержащих 8-9 атомных слоев сплава, разделенных промежутком вакуума не менее 12 Å. Использовалась модель несимметричных пленок, при этом атомы трех слоев с одной стороны поверхности фиксировались, тогда как положения атомов остальных слоев сплава оптимизировались до достижения сил на атомах  $\sim 0.01$  eV/Å.

Сплав  $TiAl_3$  имеет тетрагональную структуру  $D0_{22}$  (рис. 1), поэтому для поверхности (001) возможно два типа окончания. Сплав может заканчиваться слоем алюминия  $TiAl_3(001)_{Al}$  или слоем, содержащим атомы титана и алюминия в равных пропорциях  $TiAl_3(001)_{TiAl}$ . Поверхность с ориентацией (100) имеет стехиометрический состав. На рис. 2 показаны позиции, в которых изучалась адсорбция кислорода.

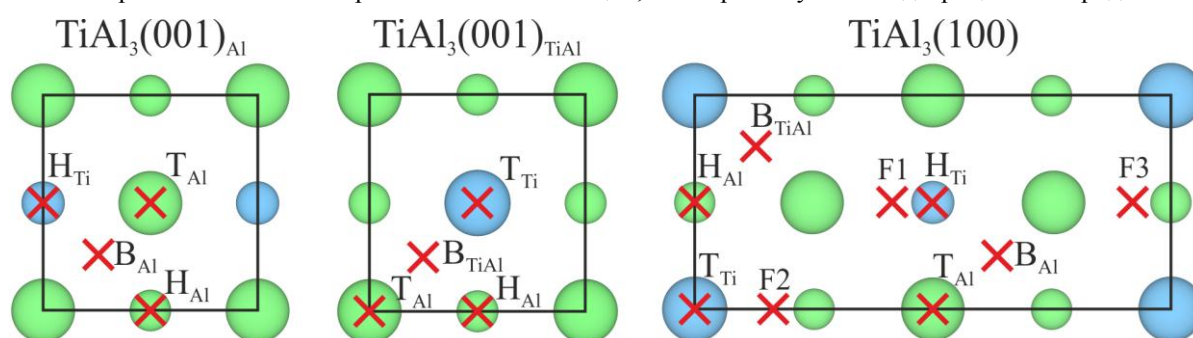


Рис. 2. Позиции адсорбции на исследованных поверхностях (001) и (100) сплава  $TiAl_3$ .

В таблице 1 приведены рассчитанные энергии адсорбции для изученных позиций на поверхностях (001) и (100) сплава  $TiAl_3$ . Видно, что независимо от окончания на поверхности (001) кислород предпочитает адсорбироваться в  $H_{Al}$ -позиции над атомом алюминия второго слоя. Напомним, что на поверхности (001) сплава  $\gamma$ - $TiAl$  наибольшая энергия адсорбции была найдена для Н-позиции на титановом окончании и для В-позиции на поверхности  $TiAl(001)_{Al}$  [7], тогда как на  $TiAl(100)$   $H_{Al}$ -позиция была несколько более выгодной по сравнению с  $H_{Ti}$ . Что касается поверхности  $TiAl_3(100)$ , то в этом случае наиболее предпочтительной для кислорода найдена мостиковая позиция между поверхностными атомами титана и алюминия. Меньшая на 0.28 эВ энергия адсорбции найдена в F2-позиции, когда кислород адсорбируется в центре треугольника, образованного двумя атомами алюминия и атомом титана. Таким образом, тенденции в предпочтительности позиций адсорбции, найденные для  $\gamma$ - $TiAl$ , в целом остаются справедливыми и для сплава  $TiAl_3$ .

Таблица 1

Энергия адсорбции кислорода (в эВ) на поверхностях (001) и (100) сплава  $TiAl_3$

Позиция	$H_{Al}$	$H_{Ti}$	$B_{Al}$	$B_{Ti-Al}$	$T_{Al}$	$T_{Ti}$	F1	F2	F3
$TiAl_3(001)_{Al}$	<b>4,62</b>	3,79	$\rightarrow H_{Al}$	—	2,20	—	—	—	—
$TiAl_3(001)_{TiAl}$	<b>4,71</b>	—	—	4,60	2,87	3,78	—	—	—
$TiAl_3(100)$	4,28	4,11	$\rightarrow F2$	<b>4,99</b>	2,36	3,53	4,30	4,71	4,66

На рис. 3 представлены локальные плотности электронных состояний (ПЭС) адсорбированного кислорода, а также поверхностных и подповерхностных атомов для наиболее предпочтительных позиций

адсорбции. Отметим, что  $s$ -состояния расположены при энергиях  $\sim -19$  эВ и не показаны на рис. 3. Видно, что на поверхности (001) адсорбция кислорода в  $H_{Al}$ -позиции приводит к значительному изменению ПЭС поверхностных атомов. Причем на смещенном окончании ПЭС атомов алюминия изменяют сильнее, чем атомов титана. Отметим, что на чистой поверхности (001) независимо от ее окончания состояния алюминия расположены в широком интервале энергий от -10 эВ, тогда как состояния титана локализованы в узкой области энергий вблизи уровня Ферми. Это приводит к тому, что состояния алюминия значительно легче вовлекают во взаимодействие с  $p$ -состояниями кислорода. Изменение ПЭС подповерхностных атомов выражено значительно слабее, поскольку их взаимодействие с кислородом не прямое, а через гибридизацию с состояниями поверхностных атомов.

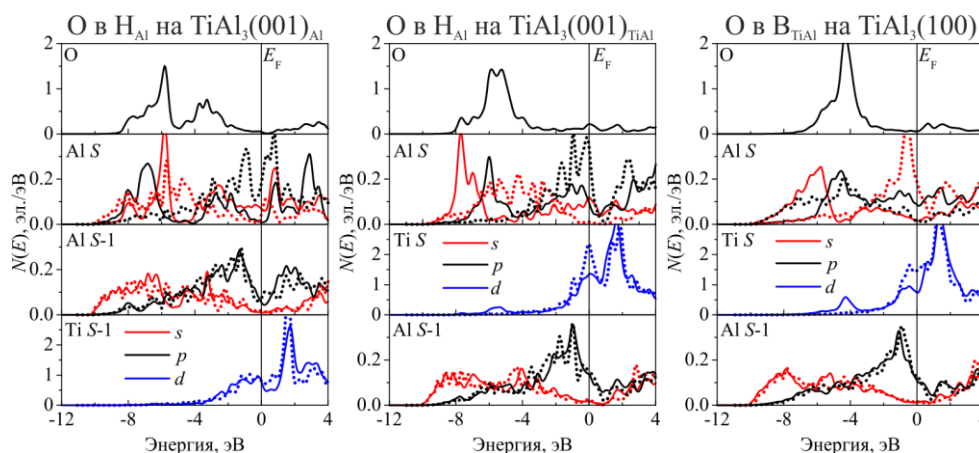


Рис. 3. Локальные ПЭС кислорода, а также поверхностных (S) и подповерхностных (S-I) атомов для предпочтительных позиций адсорбции. Точками показаны состояния атомов чистой поверхности.

Предпочтительность  $V_{TiAl}$ -позиции на поверхности  $TiAl_3(100)$  может быть связана с тем обстоятельством, что в этой позиции кислород может образовывать устойчивую связь как с атомами титана, так и атомами алюминия. В этом случае длина связи O–Ti и O–Al на 0,21 Å и 0,43 Å меньше, чем при адсорбции кислорода в  $H_{Al}$ -позиции, соответственно. Это приводит к более сильной гибридизации состояний кислорода с состояниями металлов и, как следствие, к большей энергии адсорбции.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-91150\_ГФЕН.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Lang C., Schütze M. TEM investigation of the early stages of TiAl oxidation // Oxidation of Metals. – 1996. – V. 46. – P. 255–285.
- 2 Schmitz-Niederer M., Schütze M. The Oxidation Behavior of Several Ti-Al Alloys at 900°C in Air // Oxidation of Metals. – 1999. – V. 52. – P. 225–240.
- 3 Я. Полмеар. Легкие сплавы. От традиционных до нанокристаллов. – М.: Техносфера, 2008. – 464 с.
- 4 Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.
- 5 Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 558–561.
- 6 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
- 7 Kulkova S.E., Bakulin A.V., Hu Q.M., Yang R. Adsorption and diffusion of oxygen on  $\gamma$ -TiAl(001) and (100) surfaces // Comp. Mat. Science. – 2015. – V. 97. – P. 55–63.

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНИЗИРОВАННЫХ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.Д. Ленивцева<sup>1</sup>, И.Н. Лапин<sup>2</sup>, В.А. Светличный<sup>2</sup>,

Научный руководитель: к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет,

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

<sup>2</sup>Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [lyd150593@mail.ru](mailto:lyd150593@mail.ru)

## FABRICATION OF PLLA/HAP FUNCTIONALIZED SCAFFOLDS AND CHARACTERISATION OF THEIR PROPERTIES

I.D. Lenivtceva<sup>1</sup>, I.N. Lapin<sup>2</sup>, V.A. Svetlichnyi<sup>2</sup>

Scientific advisor: As. Prof., Ph.D., S.I. Tverdokhlebov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

<sup>2</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av., 36, 634050

E-mail: [lyd150593@mail.ru](mailto:lyd150593@mail.ru)

**Annotation.** Polymer composite scaffolds were obtained from the solution of poly-L-lactide acid (PLLA) by solution blow spinning. These scaffolds were impregnated with alcohol suspension of hydroxyapatite powder in different concentrations. The hydroxyapatite powder was obtained by pulsed laser deposition. Morphology and phase constitution of the scaffolds were investigated.

Одной из актуальных проблем современной медицины является реконструкция и регенерация костных тканей. Так, для заполнения костных дефектов часто используются композитные пористые материалы. Одним из распространенных полимерных материалов для изготовления композитов для регенерации костной ткани является полимолочная кислота.

Полимолочная кислота – кристаллический полимер, обладающий хорошими механическими свойствами. Установлено, что полимолочная кислота является биосовместимым полимером и деградирует на нетоксичные компоненты [1].

Для увеличения биологической активности композитных материалов, предназначенных для регенерации костной ткани, используют фосфаты кальция нано- и субмикронных размеров.

Метод лазерной абляции позволяет избежать загрязнения материала. В отличие от химических и механических методов, в методе лазерной абляции не используются примеси и масла, на материал мишени воздействует только пучок лазерного излучения.

Таким образом, целью данной работы стало получение и изучение свойств композитного материала на основе полимолочной кислоты и полученных порошков гидроксиапатита.

Получение порошка проводилось методом лазерной абляции отожженной при 1000°C мишени гидроксиапатита при равномерном сканировании лазерным пучком поверхности распыляемой мишени по осям X и Y со скоростями 0,6 мм/с и 0,01 мм/с, соответственно.

На основе полимолочной кислоты методом аэродинамического формирования в турбулентном газовом потоке получены нетканые полимерные материалы, как это описано в работе [2]. Диаметр волокон в исходных образцах матриц на основе полимолочной кислоты составил  $0,45 \pm 0,15$  мкм.

Отожженные мишени распылялись по методу лазерной абляции, описанному в работе [3]. Полученный порошок гидроксиапатита смешивался с технически чистым спиртом в различных концентрациях, а именно: 0,1 г на 10 мл спирта (группа №1), 0,3 г на 10 мл спирта (группа №2), 0,6 г на 10 мл спирта (группа №3). Полученные взвеси подвергались ультразвуковой обработке в течение 10 минут. После этого образцы полимерных матриц (размерами  $4 \times 10$  см) пропитывались спиртовыми растворами с различной концентрацией гидроксиапатита.

Параметры установки: длина волны лазерного излучения 1,064 мкм, частота импульсов 15 Гц, длительности одного импульса 7 нс, энергия одного импульса 39,4 мДж. Пучок фокусировали на образец собирающей линзой, с фокусным расстоянием 55 см. Контейнером для сбора порошка служила стеклянная трубка диаметром 25 мм, длиной 30 см.

Исследования морфологии функционализированных матриц PLLA–HAP проводили с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (SEM) ESEM Quanta 400 FEG в режиме низкого вакуума.

Исследования кристаллической структуры проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000. Образцы облучали монохроматическим CuK $\alpha$  излучением с длиной волны 1,54056 Å. Параметры: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток пучка 30 мА, в диапазоне углов сканирования  $7 \dots 70^\circ$ , шаг сканирования  $0,03^\circ$ , время набора сигнала 0,8 секунды.

Изображения СЭМ функционализированных матриц PLLA–HAP представлены на рис. 1.

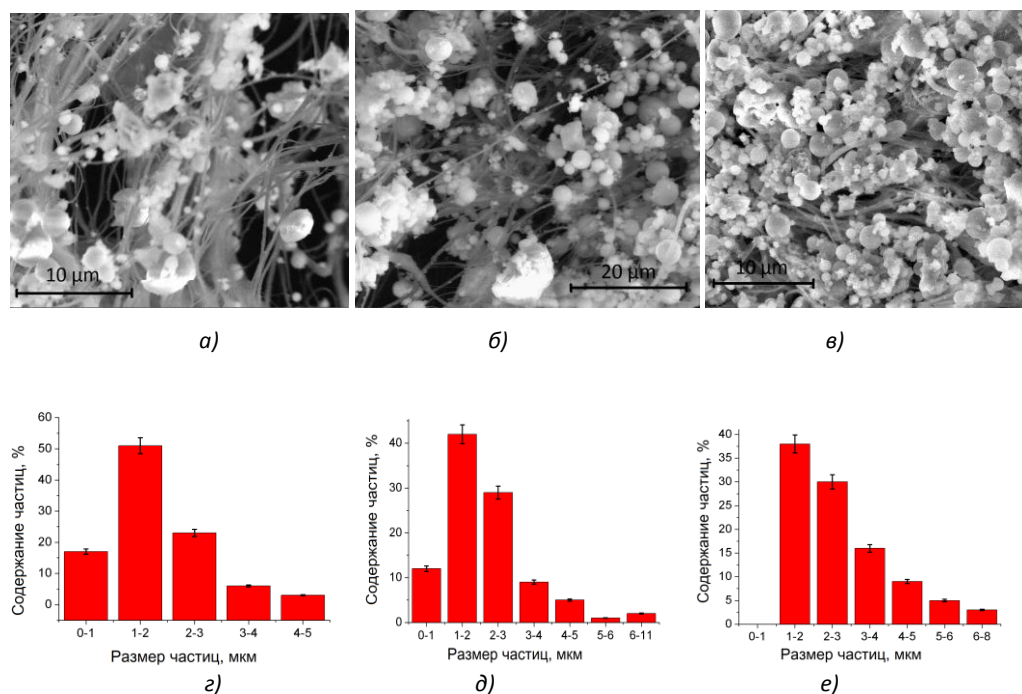


Рис. 1. Изображения со сканирующего электронного микроскопа образцов, пропитанных смесью  
а) группы 1, б) группы 2, в) группы 3. Распределения по размерам образцов, пропитанных суспензией  
г) группы 1, д) группы 2, е) группы 3

Из рисунка 1 видно, что на волокна полимера прививаются как крупные, так и мелкие частицы, более того, число частиц гидроксиапатита в волокнах полимера увеличивается с увеличением концентрации порошка в суспензии, а количество пор уменьшается. Из распределений частиц по размерам (рисунки 1г, 1д, 1е), можно увидеть, что средний диаметр привитых частиц лежит в интервале 1-2 мкм.

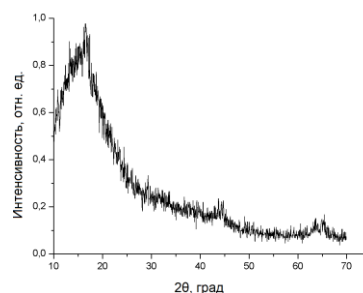
На рисунке 2 представлены дифрактограммы образцов нетканых материалов до и после пропитки суспензиями с различной концентрацией гидроксиапатита.

На дифрактограмме исходного нетканого материала, присутствует широкое гало в районе  $16^\circ$  (рисунок 2а), что свидетельствует об аморфной структуре сформированного материала. Гало в районе  $16^\circ$  сохраняется после пропитки образцов PLLA суспензией группы 1 (рисунок 2б), что свидетельствует о сохранении исходной аморфной структуры полимолочной кислоты. В других образцах гало при  $16^\circ$  отсутствует (рисунки 2в, 2г). Это объясняется тем, что интенсивность рефлексов, полученных от кристаллических образцов гидроксиапатита, значительно выше, чем интенсивность гало нетканого материала на основе полимолочной кислоты.

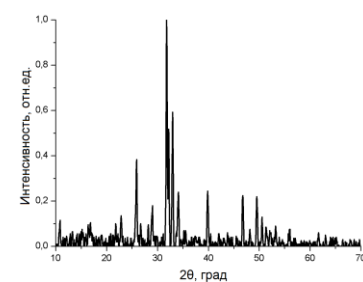
Методом аэродинамического формования в турбулентном газовом потоке были получены образцы полимолочной кислоты. Образцы PLLA матриц были пропитаны спиртовыми суспензиями гидроксиапатита и получены PLLA/HAP composites.

Показано, что, что после пропитки образцов полимолочной кислоты суспензиями спирта и гидроксиапатита различных концентраций в среднем прививаются частицы диаметром 1-2 мкм.

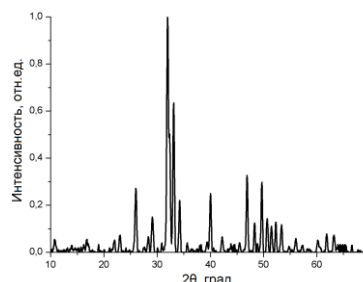
В результате рентгенофазового анализа было показано, что после пропитки образцов рефлекс в районе  $16^\circ$  исходной PLLA сохраняется только пропитке материала суспензией с концентрацией 0,1 г на 10 мл спирта. Дальнейшее увеличение концентрации гидроксиапатита в суспензии приводит к появлению интенсивных рефлексов кристаллического гидроксиапатита



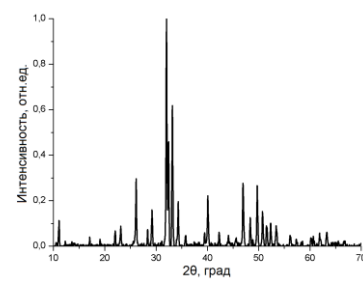
а)



б)



в)



г)

Рис. 2. Дифрактограммы а) исходного образца полимолочной кислоты, образца, пропитанного смесью б) группы 1, в) группы 2, г) группы 3

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seal B.L, Otero T.C, Panitch A., Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration, //Mater. Sci. Eng.: R: – 2001. – V. 34. – p. 147–230.
2. Bol'basov E.N., Lapin I.N., Tverdokhlebov S.I., Svetlichnyi V.A., Aerodynamic Synthesis of Biocompatible Matrices and their Functionalization by Nanoparticles Obtained by the Method of Laser Ablation // Russian Physics Journal – 2014. – V. 57. – p. 293-300.

3. Смагулов А.А., Лапин И.Н., Светличный В.А., Разработка автоматизированной установки для синтеза наночастиц благородных металлов методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости, //Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – р. 152-155.



## СПЕКТРОМЕТР ДОППЛЕРОВСКОГО УШИРЕНИЯ АННИГИЛЯЦИОННОЙ ЛИНИИ

К. Ли, Ю. С. Бордулев, Р. С. Лаптев

Научный руководитель: Бордулев Ю. С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [libeichen@hotmail.com.tw](mailto:libeichen@hotmail.com.tw)

## DOPPLER BROADENING SPECTROMETER

K. Lee, Yu. S. Bordulev, R. S. Laptev

Scientific Supervisor: Yu. S. Bordulev

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

E-mail: [libeichen@hotmail.com.tw](mailto:libeichen@hotmail.com.tw)

**Annotation.** Positron annihilation (PA) techniques provide arrangements for precision studies of defect and electron structure of materials in materials science. Doppler broadening (DB) method is one of the three basic methods of PA. It gives information about the distribution of electrons by magnitude in the material and various types of defects. The law of momentum conservation in the process of PA can be expressed in the momentum transfer of the electron-positron pair to the annihilation photons pair. Thus, the shift of annihilation photons' energy (Doppler broadening) carries information about the momentum of the electron, which have taken place in the process of annihilation. It is useful to study the electron structure of the material, as well as for the defects' studies. This paper contains a description of the DB spectrometer developed at the Department of General Physics of TPU.

В настоящее время позитроны широко применяются для изучения разнообразных структурных и электронных свойств вещества и различных процессов, протекающих в них. Методы электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА) зарекомендовали себя как эффективные лабораторные инструменты для прецизионных исследований электронной и дефектной структуры материалов в физике твердого тела и материаловедении [1]. Метод спектроскопии доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ), являющийся одним из трех основных методов ЭПА, дает информацию об импульсном распределении электронов в материале и дефектах различного типа [2]. Процесс аннигиляции позитрона и электрона с высокой долей вероятности сопровождается испусканием двух  $\gamma$ -квантов. В системе центра масс аннигилирующей пары, суммарный импульс электрон-позитронной пары равен нулю. Таким образом, два аннигиляционных  $\gamma$ -кванта обладают энергией покоя электрона (511 кэВ), и испускаются в противоположных направлениях. В случаях, когда энергия аннигилирующей пары (большую часть которой составляет энергия электрона) не равна нулю, по закону сохранения энергии и импульса до и после процесса аннигиляции, у испускающих  $\gamma$ -квантов будет наблюдаться сдвиг по энергии относительно линии 511 кэВ (Доплеровский сдвиг). Метод ДУАЛ основывается на обработке энергетических спектров аннигиляционной линии для исследуемого материала.

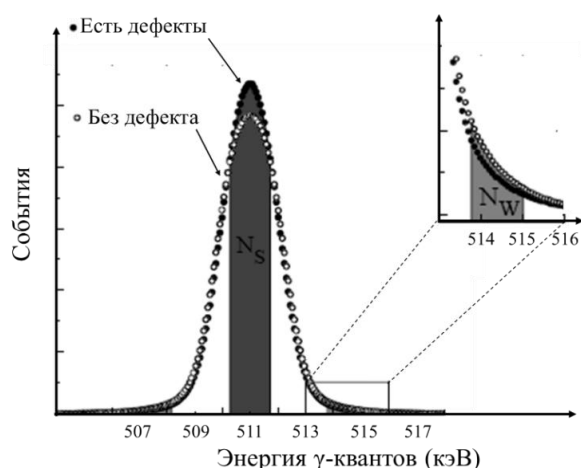


Рис. 1. Сравнение формы спектров  
Допплеровского аннигиляционной линии

аннигиляции ядра. Данный параметр рассматривается в области высокого импульса спектра, как показано на Рис. 1. Он определяется как число событий в фиксированном интервале энергий  $N_W$  в центральной части спектра, разделенной на  $N_0$ .

S и W параметры реагируют на тип и концентрацию дефектов. Например, как видно из представленного Рис.1., спектр дефектного образца более узкий и высокий, чем спектр бездефектного образца. Параметр W является более чувствительным к химическому окружению места аннигиляции позитрона. Это связано с тем, что остовные электроны имеют высокие импульсы. Анализ S и W параметров позволяет делать выводы также о типе дефектов, преобладающих в материале [3]. В некоторых случаях, значения S-параметра могут быть использованы для расчета концентрации дефектов в материале [4]. Химическое окружение места аннигиляции позитрона можно исследовать, используя высоко-импульсную часть спектра с применением схемы совпадений ДУАЛ. Это позволяет идентифицировать вакансии и вакансионные дефекты, связанные с атомами примеси.

Для получения позитронов в данном спектрометре используется  $\beta$ -активный радиоизотоп  $^{44}\text{Ti}$ . Данный изотоп обладает рядом преимуществ по сравнению с  $^{22}\text{Na}$ , традиционно используемым в методах ЭПА:

- большой выход позитронов 0,94;
- большая максимальная энергия позитронов 1,47 МэВ позволяет исследовать более глубокие слои вещества;

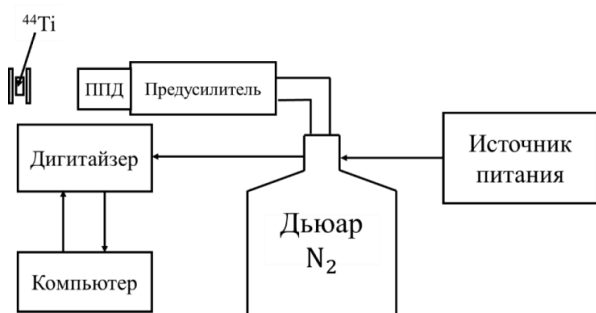


Рис. 2. Схема спектрометра доплеровского  
уширения аннигиляционной линии

Позитроны, захваченные в открытых объемных дефектах, оказывают непосредственное влияние на доплеровское уширение спектра аннигиляционной линии  $N_D = F(E)$ , как показано на Рис. 1. Есть два параметра для описания спектров ДУАЛ. Параметр S, так называемый валентный параметр аннигиляции, рассчитывается как количество событий центральной области низких импульсов спектра,  $N_S$ , деленное на общую площадь всей кривой  $N_0$  [1].

Также имеется параметр W, или параметр

- период полураспада 47 лет и более высокая механическая прочность ввиду наличия закрытой титановой капсулы продлевает срок службы данного источника и повышает безопасность его использования.

Схема спектрометра представлена на Рис. 2. Спектрометр состоит из:

- детектора из особо чистого германия (ОЧГ) с системой охлаждения из жидкого азота;



- высокоскоростного дигитайзера (Agilent Technologies, 12-битный, частота дискретизации 420 Мвыб/с);
- программного обеспечения (ПО) для сбора и обработки сигналов [5].

Амплитуда импульса, генерируемого усилителем при регистрации  $\gamma$ -квантов в детекторе пропорциональна энергии зарегистрированного фотона. Сигнал с детектора направляется непосредственно на дигитайзер. Серия зарегистрированных импульсов оцифровывается и собирается в буфере дигитайзера, после чего пакетами посылается на жесткий диск компьютера.

Фильтрация импульсов и оценка энергии  $\gamma$ -квантов по высоте импульса происходит при помощи специализированного ПО. После этого формируется энергетический спектр, который может быть использован для оценки параметров формы S, W и R. Для оценки разрешения спектрометра используется ширина на полувысоте (FWHM—full width on a half of maximum) линии 1157 кэВ энергетического спектра. Разрешение данного спектрометра составило 2 кэВ, что в 1,5 раза меньше разрешения линии 511 кэВ (ввиду отсутствия Доплеровского уширения). Из набранного энергетического спектра «вырезается» линия 511 кэВ для анализа вклада валентных и остовных электронов в спектр аннигиляции.

**Заключение.** Таким образом, спектрометр доплеровского уширения аннигиляционной линии, разработанный на кафедре ОФ ТПУ позволяет исследовать электронную и дефектную структуру материалов в физике твердого тела и материаловедении. Благодаря применению детекторов из особо чистого германия и высокоскоростной системы сбора и преобразования данных, данный спектрометр имеет хорошее энергетическое разрешение (около 2 кэВ). Это делает его более предпочтительным по сравнению с методом угловой корреляции аннигиляционных фотонов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

4. Krause-Rehberg R., Leipner H. S. Positron Annihilation in Semiconductors. – Heidelberg: Springer, 1999. – 378 p.
5. Бордулев Ю. С. Реализация и применение методов электрон-позитронной аннигиляции для исследования дефектной структуры материалов: Магистерская диссертация. - Томск, 2013. – 95 с.
6. Mantl S., Triftshäuser W. Defect annealing studies on metals by positron-annihilation and electrical resistivity measurement // Physical Review B. – 1978. – V. 17. – № 4. – P. 1645 – 1652.
7. Liskay L., Corbel C., Baroux L., Hautojärvi P., Bayhan M., Brinkman A. W., Tatarenko S. Positron trapping at a small vacancy cluster in thin polycrystalline CdTe films deposited on glass // Applied Physics Letters. – 1994. – V. 64. – № 11. – P. 1380 – 1382.
8. Čížek J., Vlček M., Procházka I. Digital spectrometer for coincidence measurement of Doppler broadening of positron annihilation radiation//Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 2010. – V. 623. – P. 982-994.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЯ НЕРАВНОМЕРНОСТИ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРИДА В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT1-0**

Чэнь Ли

Научный руководитель: М. С. Сыртанов

Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 63405

E-mail: [1499188606@qq.com](mailto:1499188606@qq.com)

**DEVELOPMENT OF ULTRASONIC TESTING METHOD FOR THE UNEVEN DISTRIBUTION OF  
HYDRIDES IN TITANIUM ALLOYS VT1-0**

Chen Li

Scientific Supervisor: M.S. Syrtanov

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

E-mail: [1499188606@qq.com](mailto:1499188606@qq.com)

***Annotation.** This paper is devoted to investigation of development of ultrasonic testing method for the uneven distribution of hydrides in titanium alloys VT1-0. The linear prediction method (LPC) is used to determine hydrides in titanium alloy VT1-0. X-ray diffraction (XRD) is used to confirm the results of ultrasonic testing.*

Титан является важнейшим конструкционным материалом. При этом существует реальная угроза водородной коррозии [1]. Наводороживание изделий из титана и его сплавов приводит к охрупчиванию материалов и способствует ранней деградации его механических свойств в процессе эксплуатации [2]. В настоящее время слабо развиты неразрушающие методы для оценки содержания водорода в титане и его сплавах. Поиск метода, позволяющего решить эту задачу, является актуальной проблемой. В качестве такого метода был выбран ультразвуковой контроль, суть которого заключается в излучении в изделие и последующем принятии отраженных ультразвуковых колебаний для получения данных с целью определения наличия дефектов [3].

Целью данной работы является разработка методики ультразвукового контроля неравномерности распределения гидрида в титановом сплаве VT1-0.

По ходу проведения эксперимента были подготовлены 7 образцов технически чистого титана VT1-0, толщина которых составляла 2 мм. На первом этапе поверхность образцов заблаговременно была подвержена травлению для удаления оксидного слоя. Далее образцы были подвергнуты отжигу в вакууме в течение одного часа при температуре 750 °С с последующим охлаждением в печи. На следующем этапе образцы титанового сплава VT1-0 подвергались насыщению водородом из газовой среды.

Для определения гидридных включений в титановом сплаве VT1-0 использовалась система ультразвукового анализа твердого тела, предназначенная для автоматизированного ультразвукового контроля иммерсионным способом образцов из металлов и углеродистых сплавов. Для предсказания поведения сигналов или процессов на основе ограниченного количества данных используется метод линейного предсказания (LPC).

**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе исследования необходимо было определить факторы, влияющие на изменение ультразвукового сигнала в методе LPC. На рис. 1а показано влияние кривизны поверхности на ультразвуковой сигнал. Еще одним фактором являются макродефекты образца. Также было установлено, что метод LPC чувствителен к структуре, образовавшейся в результате проката титанового сплава BT1-0 (рис. 1б).

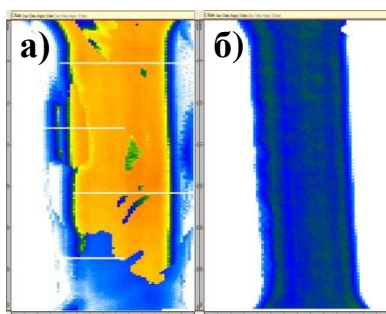


Рис.1. а) Развертка типа C образца с искаженной поверхностью при 50 МГц; б) Результаты сканирования исходного образца 50 МГц датчиком

Сканирование исследуемых образцов проводилось после насыщения водородом 10 МГц и 50 МГц датчиками. На первом этапе производилось сканирование образцов с малой концентрацией водорода (рис. 2). На следующем этапе работы было произведено прозвучивание образцов с высоким содержанием водорода (рис. 3).

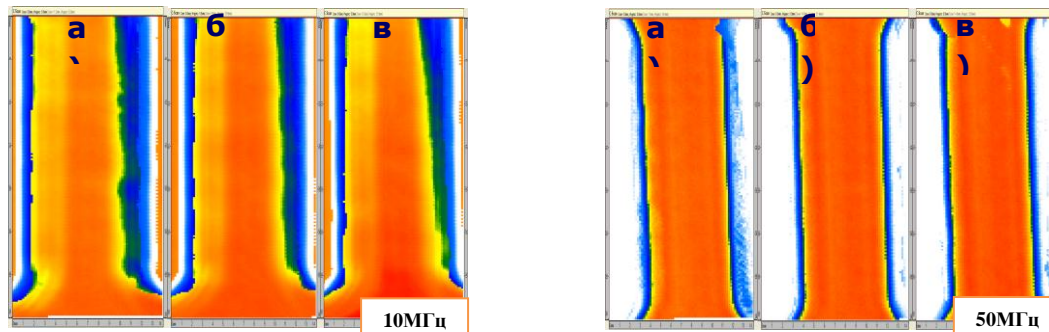


Рис. 2. Результаты сканирования исследуемых образцов 10МГц и 50 МГц датчиками: а) исходный образец; б) образец 9'' – 20 ррт; в) образец 10'' – 240 ррт

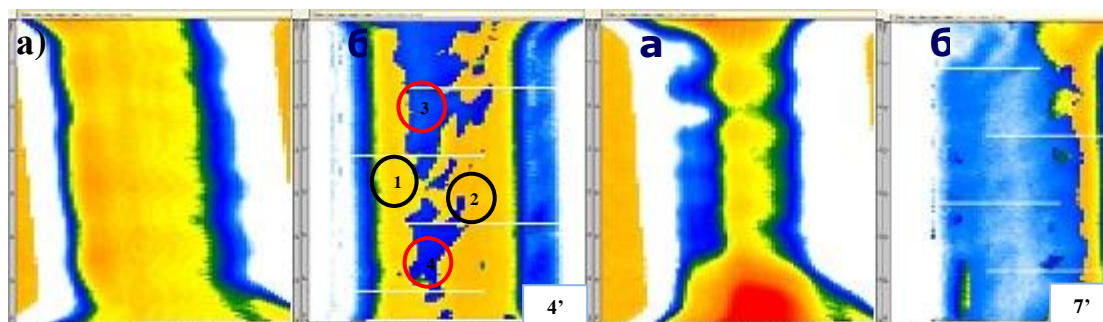


Рис.3. Результаты сканирования образца 4' – 1430 ррт и 7' – 2730 ррт: а) 10 МГц датчик и б) 50 МГц датчик (— Область с большим содержанием гидридов — Область с малым содержанием гидридов)

Видно, что при прозвучивании образцов с малым содержанием водорода картина не изменяется. Параметры LPC не изменяются как при использовании датчика 10 МГц частоты, так и 50 МГц частоты. Возможно, это связано с тем, что при данных концентрация водород находится в титановом сплаве в виде твердого раствора. Результаты сканирования образцов с большим содержанием водорода (более 0,143 масс.%) показали наличие областей с ярко выраженной контрастностью. Это связано с большой концентрацией гидридов титана в этих областях.

Для подтверждения результатов, полученных ультразвуковым методом был проведен рентгено-структурный анализ (РСА) образца 4' с концентрацией водорода 1430 ppm в областях, показанных на рис.4. Результаты данного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты РСА анализа образца 4' титанового сплава BT1-0

Номер участка образца	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, массовые %
1	Ti (гексагональный)	99,5
	TiH (кубический)	0,5
2	Ti (гексагональный)	99,15
	TiH (кубический)	0,85
3	Ti (гексагональный)	92,7
	TiH (кубический)	7,3
4	Ti (гексагональный)	95,64
	TiH (кубический)	4,36

Из таблицы видно, что на участках 1 и 2 массовое содержание гидрода меньше 1 %. В области 4 количество гидридов составляет более 4%. На участке 3 содержание гидрода титана  $\approx 7\%$ . Различное содержание гидридной фазы титана свидетельствует о неравномерности распределения гидрода титана, что подтверждается результатами ультразвукового контроля.

**Выводы.** Было установлено, что на изменение ультразвукового сигнала значительное влияние оказывает кривизна поверхности и макро дефекты образцов. Также было выявлено, что метод линейного предсказания чувствителен к структуре проката в титановом сплаве BT1-0. В ходе исследования было показано, что применение датчика 50 МГц частоты позволяет обнаруживать гидридные области при более низких концентрациях водорода, чем при использовании 10 МГц датчика. Установлена корреляционная зависимость между результатами ультразвукового контроля и рентгеноструктурного анализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арефьев К.П., Боев О.В., Имас О. Н., Лидер А.М., Сурков А.С., Чернов И.П. Аннигиляция позитронов в насыщенном водородом титане // Физика твердого тела. – 2003. – Том 45. – вып.1.
2. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород: учебное пособие-Томск: изд-во ТПУ, 2008. 286с.
3. Проектно конструкторско технологический институт. Ультразвуковой контроль: [Электронный ресурс] / – Режим доступа к ст. :[http://www.zaopkti.spb.ru/services07\\_46.html](http://www.zaopkti.spb.ru/services07_46.html)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ АЛЮМИНИЕВОГО  
СПЛАВА МЕТОДОМ ЦИФРОВЫХ СПЕКЛ-ИЗОБРАЖЕНИЙ**

Ю.В. Ли<sup>1</sup>, А.В. Бочкарёва<sup>2,3</sup>, А.Г. Лунёв<sup>2,3</sup>

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Баранникова С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: [jul2207@mail.ru](mailto:jul2207@mail.ru)

**THE STUDY OF LOCALIZED PLASTIC DEFORMATION OF ALUMINUM ALLOY USING  
DIGITAL SPECKLE IMAGE TECHNIQUE**

Yu.V. Li<sup>1</sup>, A.V. Bochkareva<sup>2,3</sup>, A.G. Lunev<sup>2,3</sup>

Scientific Supervisor: Dr. S.A. Barannikova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

<sup>3</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [jul2207@mail.ru](mailto:jul2207@mail.ru)

**Annotation.** *The effect of hydrogen embrittlement on the localized plastic deformation of aluminum alloy D1 was investigated. The studies were performed for the test samples of aluminum alloy subjected to electrolytic hydrogenation. It is found that the mechanical properties and localized plastic deformation parameters of aluminum alloy are affected adversely by hydrogen embrittlement. The hydrogenated counterpart of alloy has a lower degree of ductility relative to the original alloy; however, the plastic flow behavior of material remains virtually unaffected. The deformation diagrams were examined for the deformed samples of aluminum alloy. These are found to show all the plastic flow stages: the linear, parabolic and pre-failure stages would occur for the respective values of the exponent  $n$  from the Ludwik-Holomon equation. Using digital speckle image technique, the local strain patterns were being registered for the original alloy D1 and the counterpart subjected to electrolytic hydrogenation for 100 h.*

Применение новых методов анализа неоднородности полей деформаций позволило значительно продвинуться в понимании природы локализации пластической деформации и разрушения металлов и сплавов [1, 2]. Несмотря на исследования процесса образования полос деформации при прерывистой текучести в алюминиевых сплавах к настоящему моменту времени [3] многие вопросы остаются открытыми. Экспериментальные результаты, на которых базируется автоволновой подход к описанию локализованной пластической деформации [4], получены с использованием уникального измерительного комплекса ALMEC для фотографической регистрации спекл-изображения [5]. В настоящей работе применение комплекса ALMEC-tv для цифровой регистрации спекл-изображения позволило повысить

быстродействие прибора, обеспечить возможность регистрации процессов формоизменения и разрушения в реальном времени, а также повысить пространственное разрешение при исследовании неоднородности фронтов деформации в алюминиевом сплаве Д1 при одноосном растяжении в исходном состоянии и подверженного электролитическому насыщению водородом в течение 100 ч. Поскольку наводороживание алюминиевых сплавов инициирует различные структурные изменения [6].

Для исследований выбран дисперсионно-твердеющий сплав системы дуралюмин Д1. После штампования из горячекатаного листа образцы были подвергнуты искусственному старению при  $T=340^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч с охлаждением в печи. Водородное насыщение исследуемого сплава проводилось электролитическим методом при постоянном контролируемом катодном потенциале в 1N растворе серной кислоты в течение 100 ч в трехэлектродной электрохимической ячейке [7]. Механические испытания образцов в форме двойной лопатки с размерами рабочей части  $50 \times 10 \times 2$  мм проводились при 300 К по схеме одноосного растяжения со скоростью растяжения  $6,67 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  на испытательной машине LFM-125, снабженной для изучения макролокализации деформации автоматизированным лазерным измерительным комплексом для анализа цифровых спекл-изображений (ALMEC-tv). Кривые нагружения сплава Д1 в исходном состоянии (1) и подверженного электролитическому насыщению водородом в течение 100 ч (2), представленные на рисунке 1, имеют пилообразный вид. Спады напряжений достигают 4-5 МПа, природа которых обусловлена эффектом Портевена-Ле Шателье [8]. При обработке цифровых спекл-изображений методикой, основанной на измерении скорости мерцания спеклов, наблюдаются периодически перемещающиеся одиночные фронты локализованной деформации, аналогичные полосам Чернова-Людерса. Пример таких фронтов локализации пластической деформации показан на рисунке 2.

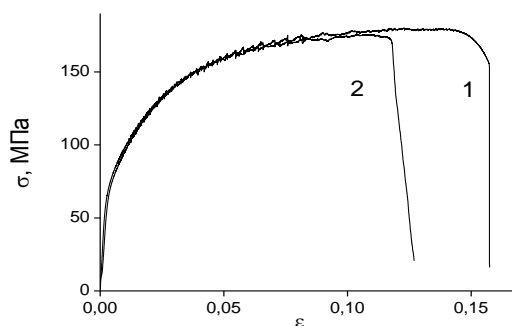


Рис. 1. Кривые нагружения сплава Д1 в исходном состоянии (1) и после его наводороживания  $t=100$  ч (2).

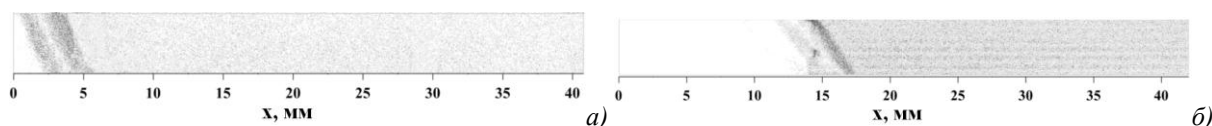


Рис. 2. Визуализация полос макролокализации деформации на поверхности образца

Д1 в состоянии (1) при общей деформации 1,1% (а) и в состоянии (2) при общей деформации 5,1% (б)

Последовательность координат  $X$ , соответствующих положениям полос деформации вдоль оси растяжения с течением времени  $t$  аппроксимировали прямыми линиями. Из зависимостей  $X(t)$  определяются скорость и расстояние между полосами локализованной деформации, которые служат информативным дополнением к обычным механическим характеристикам материала.



Анализ картин локализации пластической деформации в образцах сплава Д1 показал преимущественное распространение одиночных фронтов деформации по всей длине образца. Зарождение новых полос локализованной пластической деформации происходит вблизи неподвижного захвата. Скорость полос локализации пластической деформации и расстояние между ними снижаются по мере роста общей деформации как в исходном состоянии (1), так и после предварительного насыщения водородом (2). На стадии предразрушения к моменту формирования шейки перемещение фронтов деформации ограничено узкой областью — местом будущего разрушения.

В настоящей работе показано влияние насыщения водородом алюминиевого сплава марки Д1 электролитическим методом на локализацию пластического течения. Показано, что насыщение водородом образцов в течение 100 ч в значительной степени влияет на пластичность сплава по сравнению с исходным состоянием. При этом остается неизменным число присутствующих стадий пластического течения, а именно, линейная, параболическая и стадия предразрушения, однако сокращается их продолжительность. Водород усиливает локализацию пластической деформации и меняет количественные параметры локализации пластической деформации: скорость фронтов локализации пластической деформации и расстояние между ними [9].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плехов О.А., Саинтье Н., Наймарк О.Б. Экспериментальное исследование процессов накопления и диссипации энергии в железе при упругопластическом переходе // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77. – № 9. – С. 135 – 137.
2. Третьякова Т.В., Вильдеман В.Э. Исследование развития трещин при сложных режимах нагружения методом корреляции цифровых изображений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 6. – С. 54 – 58.
3. Шибков А.А., Золотов А.Е., Желтов М.А. Механизмы зарождения полос макролокализованной деформации // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 1. – С. 97 – 107.
4. Danilov V.I., Bochkaryova A.V., Zuev L.B. Macrolocalization of deformation in material having unstable plastic flow behavior // Metal Physics and Metal Science. – 2009. – No. 6. – Vol. 107. – P. 660–667.
5. Zuev L.B., Gorbatenko V.V., Zuev L.B., Pavlichev K.V. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses // Measurement Science and Technology. – 2010. – V. 21. – No. 5. – P. 1 – 5.
6. Takai K., Shoda H., Suzuki H., Nagumo M. Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals // Acta Materialia. – 2008. – № 56. – P. 5158 – 5167.
7. Yagodzinsky Y., Todoshchenko O., Papula S., Hänninen H. Hydrogen Solubility and Diffusion in Austenitic Stainless Steels Studied with Thermal Desorption Spectroscopy // Steel Research International. – 2011. – Vol. 82, No. 1. – P. 20–25.
8. Xiang, G.F., Zhang Q.C., Lin H.W. et al. Time-resolved deformation measurements of the Portevin–Le Chatelier bands // Scripta Mat. – 2007. – V. 56. – No.8 – P. 721 – 724.
9. Баранникова С.А., Надежкин М.В., Мельничук В.А., Зуев Л.Б. О локализации пластической деформации растяжения монокристаллов аустенитной стали, электролитически насыщенных водородом // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – №. 17. – С. 9 – 17.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
СТАЛИ ГАДФИЛЬДА МЕТОДОМ СПЕКЛ-ФОТОГРАФИИ**

Ю.В. Ли<sup>1</sup>, А.М. Жармухамбетова<sup>1</sup>

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Баранникова С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [bsa@ispms.tsc.ru](mailto:bsa@ispms.tsc.ru)

**THE STUDY OF LOCALIZED PLASTIC DEFORMATION OF SINGLE CRYSTALS OF GADFIELD  
STEEL USING SPECKLE PHOTOGRAPHY TECHNIQUE**

Yu.V. Li<sup>1</sup>, A.M. Zharmukhambetova<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Dr. S.A. Barannikova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

E-mail: [bsa@ispms.tsc.ru](mailto:bsa@ispms.tsc.ru)

**Annotation.** *The evolution of local strain during stretching of high-manganese carbon austenite (Gadfield steel) was studied. The ordered patterns of strain localization proved to be closely related to the stages in the stress–strain curve. The results of this study are compared with analogous data for chromium–nickel nitrogen austenite single crystals. The velocity of self-consistent motion of the sites where plastic strain during stretching of  $\square$ -Fe single crystals is nonuniform was determined as a function of the strain hardening coefficient and deformation mechanism.*

При обобщении результатов исследований моно- и поликристаллов металлов и сплавов [1], выполненных с использованием методики спекл-фотографии, было установлено существование типов особенностей локализации деформации, соответствующих вполне определенным стадиям пластического течения. Деформационные структуры в виде уединенного фронта, подвижных и стационарных диссипативных структур были интерпретированы [1,2] как различные варианты автоволновых процессов в нелинейной среде [3]. Аналогичные теоретические и экспериментальные данные были независимо получены другими авторами [4,5].

Настоящее исследование выполнено на монокристаллах стали Гадфильда (Fe -13% Mn –0.93% C), выращенных методом Бриджмена в атмосфере гелия. Образцы вырезали на электроискровом станке в форме двойных лопаток сечением  $1,5 \times 5,0$  мм<sup>2</sup> и рабочей длиной 28 мм. Монокристаллы гомогенизировали в инертном газе 24 часа при 1373 К, закаливали в воде после выдержки 1 час при 1373 К. При комнатной температуре образцы растягивались на испытательной машине “Instron - 1185” со скоростью  $1,2 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Начиная с предела текучести и вплоть до разрыва с периодичностью 15 с (через 0,2% общей деформации), методом спекл-фотографии [6] производилась регистрация полей векторов смещений на фронтальной поверхности исследуемых образцов. Путем численного дифференцирования



по координатам вычислялись распределения продольных, поперечных, сдвиговых и поворотных компонент тензора пластической дисторсии для всех точек наблюдаемой поверхности образца (Рис. 1). Далее распределения локальных деформаций строили по всему образцу или вдоль его осевой линии для разных моментов времени или разных значений общей деформации (Рис. 2).

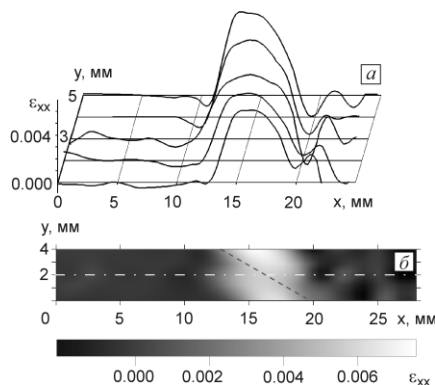


Рис. 1. Распределение локальных удлинений  $\varepsilon_{xx}$ , наблюдаемые на рабочей поверхности деформированного монокристалла стали Гадфильда с содержанием 0.93 % C,  $[\bar{3}77]$ , в промежутке общей деформации  $\varepsilon_{tot} = 0,08 \dots 0,082$  на площадке текучести (а) и соответствующая карта распределений локальных удлинений (б)

В монокристаллах  $\gamma$ -Fe с углеродом, ориентированных вдоль  $[012]$  при растяжении, согласно [7], деформация скольжением является основным механизмом пластического течения. На деформационной кривой за пределом текучести следуют две стадии с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения (Рис. 2а).

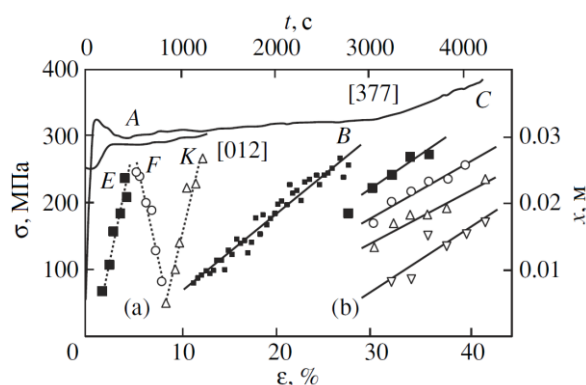


Рис. 2. Зависимость распределений максимумов локальных удлинений  $\varepsilon_{xx}$  от времени деформирования на разных стадиях в соответствии с кривыми нагружения стали Гадфильда: а) на стадии легкого скольжения в монокристаллах  $[012]$ ; б) на стадии легкого скольжения и линейного упрочнения в монокристаллах  $[\bar{3}77]$

Распределения компонент тензора дисторсии фиксировались в промежутке деформаций  $\varepsilon_{tot} 1 \div 12$  %. На примере распределений локальных удлинений  $\varepsilon_{xx}$  (остальные компоненты ведут себя аналогично) показано, что после предела текучести на начальной стадии легкого скольжения наблюдается перемещение уединенного деформационного фронта от одного захвата машины к другому. По мере прохождения фронта деформации по длине образца (участок EF на деформационной кривой), меняется

направление его движения на противоположное и значение скорости распространения фронта (участок FK на деформационной кривой) (Рис. 2а). Скорость распространения деформационного фронта, определенная по наклону прямой, характеризующей распределение координат максимумов  $X$  локальных удлинений  $\epsilon_{xx}$  (распределение локальных удлинений показано на рис. 1) с течением времени деформирования  $t$ , составила  $V_I = V_{II} = 5 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $V_{III} = 7 \cdot 10^{-5}$  м/с.

Следует отметить, что наблюдаемые зоны локализации пластического течения при нагружении кристаллов стали Гадфильда с ориентацией [012] двигались со скоростью  $\sim (5-7) \cdot 10^{-5}$  м/с, в случае кристаллов хромоникелевого аустенита с азотом [1,2], деформация которых осуществлялась также скольжением, скорость движения деформационных зон на стадии легкого скольжения составила  $\sim 3,5 \cdot 10^{-5}$  м/с.

В монокристаллах  $\gamma$ -Fe с углеродом, ориентированных вдоль [377], согласно [7], основным механизмом пластической деформации при растяжении при комнатной температуре является двойникование, наблюдающееся с самого начала пластической деформации.

На деформационной кривой (Рис. 2 б) стадия легкого скольжения вместе с зубом текучести имела протяженность до 30%. При этом по кристаллу распространяется полоса Людерса. Последующее увеличение деформации кристаллов [377] приводит к линейному упрочнению до 45% вплоть до разрушения. Стадия параболического упрочнения в данной ориентации, как и в ориентации [012], не наблюдалась.

Анализ распределений зон локализованной деформации показал следующее. На протяжении всей стадии легкого скольжения (участок АВ на деформационной кривой) перемещается одиночный фронт пластической деформации (Рис. 1) со скоростью  $V_I = 9 \cdot 10^{-6}$  м/с (Рис. 2 б). На стадии линейного упрочнения (участок ВС) движется совокупность 4-5 локализованных максимумов деформации вдоль оси образца с постоянной скоростью  $V_{II} = 1,25 \cdot 10^{-4}$  м/с. Пространственный период процесса, показанного на рис. 2 б, на линейной стадии составил  $\lambda = 5 \pm 1$  мм.

Результаты представленной работы подтверждают сформулированные ранее выводы о том, что типы распределений локальных деформаций при нагружении материалов и характер эволюции этих распределений определяются поведением коэффициента деформационного упрочнения по мере нарастания уровня общей деформации [1,2]. Однако кинетика периодических процессов при пластическом течении монокристаллов легированного  $\gamma$ -Fe с углеродом обнаружила некоторые особенности. Из полученных экспериментальных данных удалось установить влияние на скорость перемещения зон локализации пластического течения коэффициента деформационного упрочнения и механизмов деформации- скольжения и двойникования. Выяснение характера связи  $V(\theta)$  может способствовать пониманию природы наблюдаемых при деформации периодических процессов при двойниковании.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zuev L.B., Barannikova S.A. Experimental study of plastic flow macro-scale localization process: pattern, propagation rate, dispersion // International Journal of Mechanical Sciences. – 2014. – V. 88. – P. 1-7.
2. Баранникова С.А., Зуев Л.Б., Данилов В.И. Кинетика периодических процессов при пластическом течении // Физика твердого тела. - 1999. - Т. 41. - № 7. - С. 1222-1224.

3. Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Автоволновые процессы. - М.: Наука, 1987. – 240 с.
4. Aifantis E.C. Nonlinearity, periodicity and patterning in plasticity and fracture // International Journal of Non-Linear Mechanics. – 1996. – V. 31. – No. 6. – P. 797–809.
5. Третьякова, Т.В., Вильдеман В.Э. Исследование развития трещин при сложных режимах нагружения методом корреляции цифровых изображений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 6. – С. 54 – 58.
6. Zuev L.B., Gorbatenko V.V., Pavlichev K.V. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses // Measurement Science and Technology. – 2010. – V. 21. – No. 5. – P. 1 – 5.
7. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Литвинова Е.И. и др. Двойникование в монокристаллах стали Гадфильда // Доклады РАН. – 2000. – Т. 371. – № 1. – С. 45–48.

NUMERICAL MODEL FOR INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS OF HIGH-INTENSITY  
LIGHT ENERGY REFLECTED FROM WAVY SURFACE

V.V. Loskutov

Scientific Supervisor: L.R., Dr. O.V. Shefer

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

E-mail: [deonold@gmail.com](mailto:deonold@gmail.com)

ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ  
ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ, ОТРАЖЁННОЙ ОТ ВОЛНОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В.В. Лоскутов

Научный руководитель: в.н.с., к.ф.-м.н. О.В. Шефер

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [deonold@gmail.com](mailto:deonold@gmail.com)

***Аннотация.** Для численного исследования эффекта аномального обратного рассеяния предложена оптическая модель среды, состоящая из плоских частиц. Представлены результаты численного исследования, иллюстрирующие ярко выраженную спектральную зависимость эхо-сигнала от оптических и микрофизических параметров среды. Показана возможность оценки оптических и микрофизических свойств среды по данным аномального обратного рассеяния. Комплекс программ, реализующий оптическую модель среды для расчета характеристик коэффициента обратного рассеяния для плоских и сферических частиц был разработан на кроссплатформенной среде Qt.*

During the observation of atmospheric crystal formations and water surface, a bright reflected light can often be noticed. A number of optical effects occurring in nature, such as sunlight columns, false sun, hotspots or bright flares at water surface, can be explained by the interaction of sunlight (or moonlight) with the flat surface of water or crystals [1-3]. The high-amplitude lidar returns research is prosperous due to the fact that reflective property is primarily found in oriented particles with flat faces as well as unperturbed water surface. Additionally, during the remote laser sensing a high-amplitude signal can occur due to reflection from water surface which has large radius of curvature. Defining the parameters of medium component that provide an anomalous backscattering can be used as a tracer to evaluate the physical properties of the test object.

To calculate the anomalous backscattering coefficient we are using the following equation [2]:

$$\beta_{\pi} = \int_a S_{\pi}(a) \cdot N(a) da, \quad (1)$$

where  $\beta_{\pi}$  – backscattering coefficient,  $S_{\pi}$  – backscattering cross section for a particle,  $N(a)$  – function of the particle size distribution. Using the method physical optics while considering the incident light polarization, the derived equation can be used to calculate the backscattering cross section [4]:

$$S_{\pi} = W \cdot (M_{11} + \frac{I_2}{I_1} M_{12} + \frac{I_3}{I_1} M_{13} + \frac{I_4}{I_1} M_{14}), \quad (2)$$

where  $i$  ( $i=1, 2, 3, 4$ ) – Stokes vector parameters for incident light,  $M_{ij}$  – Mueller matrix elements. The  $W$  multiplier is determined by wavenumber and angle function that is Fraunhofer diffraction equation.

As a separate scatterer, let's take a round plate with  $a$  radius and  $d$  thickness. The particle has a complex refraction index  $\tilde{n} = n + i \cdot \chi$  ( $n$  – refraction index,  $\chi$  – absorption index). Since the particle distribution can be adequately described by a modified gamma-function [2], we will use the following equation:

$$N(a) = C \cdot \frac{\mu^{\mu+1}}{G(\mu+1)} \cdot \frac{1}{a_m} \cdot \left(\frac{a}{a_m}\right)^{\mu} \cdot \exp\left(-\frac{\mu \cdot a}{a_m}\right). \quad (3)$$

Formula (3) includes the following parameters:  $C$  – plate concentration,  $a_m$  – plate radius corresponding to the  $N(a)$  maximum,  $\mu$  – dimensionless parameter, characterizing the steepness of the function maximum,  $G(\mu+1)$  – gamma-function. Additionally, the dependency between plate radius  $a$  and its thickness  $d$  is taken in account as following:  $d = 2.020 \cdot (2 \cdot a)^{0.449}$  [2].

With the normal (orthogonal) plate crystal position relative to ray direction, we can simplify (1) as following:

$$\beta_{\pi}(\vartheta = 180^\circ) = \left|(\tilde{n} - 1)/(\tilde{n} + 1)\right|^2 k^2 \pi \int_a N(a) a^4 da, \quad (4)$$

where  $\vartheta$  is diffusion angle,  $k$  – wavenumber ( $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  – wavelength of incident radiation).

We have done a numerical research of anomalous backscattering coefficient for the light reflected from the system of plate crystals using (4). For the calculations, the following input parameters were used: wavelength ( $\lambda$ ), particle geometrical dimensions ( $a$ ,  $d$ ), complex diffraction index values ( $n$ ,  $\chi$ ), parameters for particle size distribution ( $C$ ,  $\mu$ ,  $\bar{a}$ ), considering (3),  $\bar{a} = a_m(1+1/\mu)$ .

The fig. 1a displays the calculation results for anomalous backscattering coefficient depending on incident radiation wavelength at the different values of refraction index. It is clear that material optical properties have significant influence on the reflected light intensity. Changing the real part of refraction index by a fraction of a unit leads to increase in  $\beta_{\pi}$  by an order of magnitude.

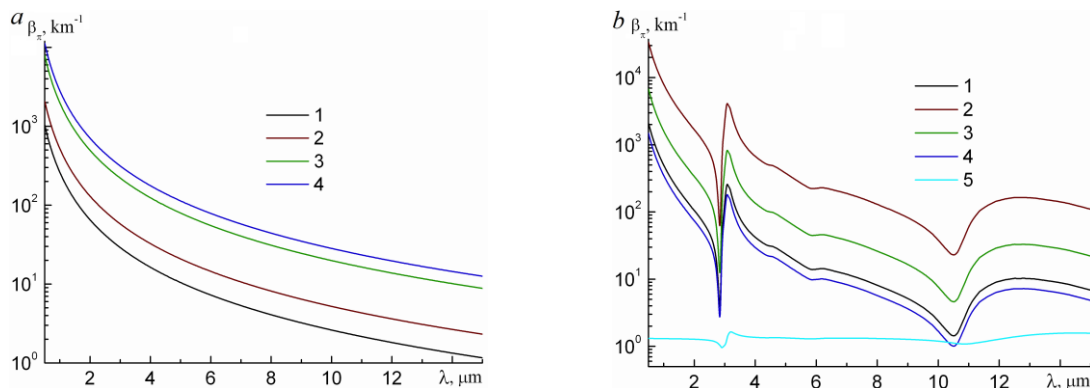


Fig. 1. (a) Dependence  $\beta_{\pi}(\lambda)$  for different  $n$ :  $n=1.21$  (curve 1);  $n=1.31$  (curve 2);  $n=1.71$  (curve 3);  $n=1.91$  (curve 4);  $\bar{a}=100 \mu\text{m}$ ,  $C=1 \text{ l}^{-1}$ ,  $\mu=5$ ,  $\chi=10^{-4}$ . (b) Dependence  $\beta_{\pi}(\lambda)$  for different  $\bar{a}$  and  $\mu$ :  $\bar{a}=100 \mu\text{m}$ ,  $\mu=5$  (curve 1);  $\bar{a}=200 \mu\text{m}$ ,  $\mu=5$  (curve 2);  $\bar{a}=100 \mu\text{m}$ ,  $\mu=1$  (curve 3);  $\bar{a}=100 \mu\text{m}$ ,  $\mu=10$  (curve 4);  $C=1 \text{ l}^{-1}$ ,  $\tilde{n} = \tilde{n}(\lambda)$  [5];  $n=n(\lambda)$  for ice (curve 5).

Figure 1b displays spectral dependence of  $\beta_{\pi}(\lambda)$  at  $\tilde{n} = \tilde{n}(\lambda)$  for ice [5] with different parameters  $\bar{a}$  and  $\mu$ . The curve 5 at fig. 1b shows the relation between real part of complex refraction index of pure ice and wavelength. At fig. 2 it is shown that  $\beta_{\pi}(\lambda)$  curves have features similar to  $n(\lambda)$ . Moreover, such features are most pronounced for  $\beta_{\pi}(\lambda)$ . Particle size distribution parameters have a significant influence on the  $\beta_{\pi}$ . Clearly, an increase in the dimensional parameter ( $\bar{a}/\lambda$ ) leads to increase in the reflected light amplitude. Despite the

unified change tendencies of  $\beta_{\pi}(\lambda)$  change with the varying distribution parameters ( $\bar{a}$ ,  $C$ ,  $\mu$ ), they have different influence during the data analysis with fixed wavelength.

An uncertainty during the anomalous backscattering evaluation can be eliminated by taking a priori information in account as well as considering the normalized characteristics. It should be noted that researching the reflected light properties while considering a possibility of small-angle scanning and using bistatic sensing scheme can allow to receive informative data for a high-probability calculation of optical, microphysical and dynamic environment properties despite having an unstable and wavy surface. Our general research direction is related to development of ways to use optical methods to determine the physical parameters of the medium. Currently, the following task becomes relevant for the ranged surveillance of water surface layer and atmosphere crystal formations to find solutions for ecological problems, to study the light transfer through layered media containing primarily oriented plate particles.

As a part of this work, a software complex was designed to employ the optical environment model. The project was creating using the C++ programming language and Qt cross-platform framework, which allows easy compilation for any of the modern operation systems or mobile platforms. The software displayed at fig. 2 and fig. 3 utilizes the functions necessary for calculation of anomalous backscattering coefficient for sphere and plate

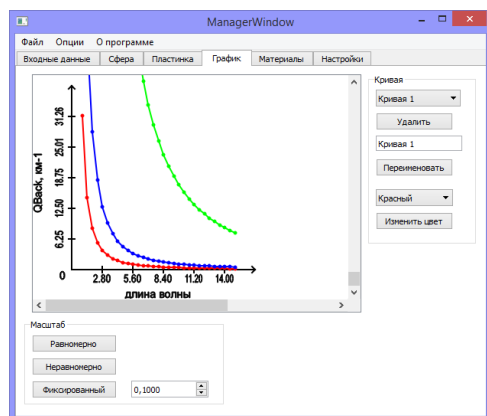


Fig. 2. Application graph window

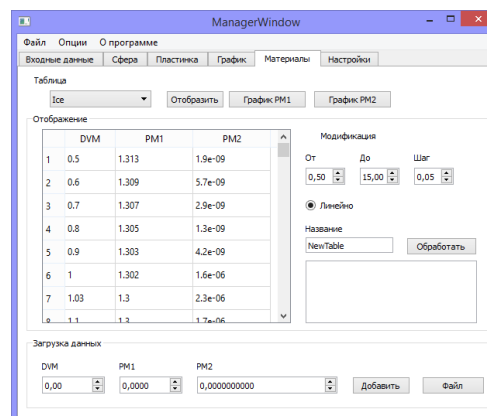


Fig. 3. Application database window

particles using a wide array of input data. Additionally, the program uses a database with tables that contain refraction index spectral dependency on the wavelength of incident radiation for a specific material (in particular, for ice, gypsum, and oil).

## REFERENCES

1. Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A.A., Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles. Cambridge, UK: NASA, 2002. – 445 p.
2. Volkovitskii O.A., Pavlova L.N., and Petrushin A.G., Optical Properties of Ice Clouds. - Gidrometeoizdat: Leningrad, 1984. – 200 p.
3. Borovoi A., Konoshonkin A., Kolokolova L. Glints from particulate media and wavy surfaces // J. of Quant. Spectr. Rad. Trans. – 2012. – vol. 113– P. 2542–2551
4. Popov A.A., Shefer O.V. Theoretical and numerical investigation of the polarization properties by a set of oriented ice plates // J. Appl. Opt. – 1995. – V.34. – № 4. – P. 1488-1492
5. Warren S.G., Brandt R.E. Optical Constants of Ice from the Ultraviolet to the Microwave: a Revised Compilation // Geophys. Res. – 2008. – vol. 113: D14220

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ  
ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V

Лю Цан

Научный руководитель: к.т.н. Е.Н. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [gang.liu@mail.ru](mailto:gang.liu@mail.ru)

EFFECT OF HYDROGEN ON THE STRUCTURAL AND PHASE STATE OF TITANIUM Ti-6Al-  
4V ALLOY

Liu Gang

Scientific Supervisor: Ph.D.E.N. Stepanova

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

E-mail: [gang.liu@mail.ru](mailto:gang.liu@mail.ru)

***Annotation.** Effect of hydrogen on the structural and phase state of the fine- and ultrafine-grained structure of two-phase ( $\alpha + \beta$ ) titanium Ti-6Al-4V alloy was investigated by the methods of electron microscopy and X-ray diffraction analysis. The defect structure of the fine- and ultrafine-grained samples before and after hydrogen treatment was studied by the implemented Positron lifetime technique. Hydrogenation is found to result in minor structural and phase changes both in fine- and ultrafine-grained samples.*

Двух фазные ( $\alpha + \beta$  типа) титановые сплавы составляют около 90 % используемых в настоящее время в промышленности сплавов титана. Механические свойства этих сплавов существенно зависят от микроструктуры и фазового состава. Эффективным способом повышения механических свойств титановых сплавов  $\alpha + \beta$  типа, в том числе и сверхпластичных является измельчение зерна. Так, формирование в титановых сплавах ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры приводит к повышению механических свойств титановых сплавов при комнатной температуре и снижению температурного и повышения скоростного интервалов проявления их сверхпластичных свойств [1–2]. В то же время, известно, что скорость поглощения водорода металлическими материалами увеличивается с уменьшением размера зерна. Таким образом, перспектива использования УМЗ поликристаллов в качестве конструкционных материалов в значительной степени будет определяться влиянием водорода на структурно-фазовое состояние сплава.

**Материал и методы исследования.** В качестве материала исследования в данной работе был использован двухфазный ( $\alpha + \beta$ ) титановый сплав Ti-6Al-4V марки BT6. Образцы сплава в исходном мелкозернистом состоянии были предварительно подвергнуты часовому отжигу при температуре 1023 К.

УМЗ зеренно-субзеренная структура в сплаве Ti-6Al-4V была получена методом прессования со сменой оси деформации и постепенным понижением температуры в интервале температур 873–853 К в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Деформация прессованием осуществлялась



следующим образом: первое и второе прессования при температуре 873 К на 60 %; третье прессование при 853 К – на 75 %.

Образцы сплава были наводорожены до концентрации 0.05 % при температуре 823 К и давлении 2 атмс использованием автоматического комплекса GasReactionController. Полученная концентрация водорода в образцах была измерена с помощью анализатора водорода RHEN 602 с точностью  $\pm 0.0001\%$ .

Электронно-микроскопические исследования тонких фольг проводили в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К. Размеры структурных элементов измеряли на фотографиях микроструктуры методом секущей. Объемные доли и параметры решетки определяли с точностью  $\pm 1\%$  и 0.0001 нм, соответственно, методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в излучении Cu-K $\alpha$ . Образцы в форме пластин размерами 10x10x1 мм вырезали из заготовок электроискровым способом. Поверхность образцов подвергали механической шлифовке и электролитической полировке.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** В исходном состоянии сплав Ti-6Al-4V имеет неоднородную структуру, состоящую из однофазных  $\alpha$  и двухфазных  $\alpha + \beta$  областей. Однофазные области размерами 10–40 мкм, как правило, окружены двухфазными областями. Согласно данным рентгеноструктурного анализа объемная доля  $\beta$  фазы составляет 3% (табл. 1). Кроме того, в образце сплава в исходном состоянии наблюдается текстура в направлении [002] с коэффициентом Марча-Долласа 0.6741.

Таблица 1

Фазовый состав и параметры решетки титанового сплава Ti-6Al-4V в различных состояниях

Состояние	Объемная доля $\alpha$ фазы $\pm 1$ , %	Объемная доля $\beta$ фазы $\pm 1$ , %	Параметры решеток фаз		
			$a_\alpha$ , нм	$c_\alpha$ , нм	$a_\beta$ , нм
МЗ	97	3	2.92632	4.68328	3.15162
УМЗ	95	5	2.92070	4.65550	3.18356
МЗ+0.05Н	98	2	2.87856	4.6891	3.15584
УМЗ+0.05Н	93	7	2.92234	4.66006	3.25269

Типичное электронно-микроскопическое изображение структуры сплавов Ti-6Al-4V после деформации прессованием со сменой оси деформации приведено на рис. 1. На светопольном снимке (рис. 1, а) сложный деформационный контраст не позволяет выявить особенности микроструктуры. На темнопольном снимке (рис. 1, б) видны отдельные зерна и субзерна.

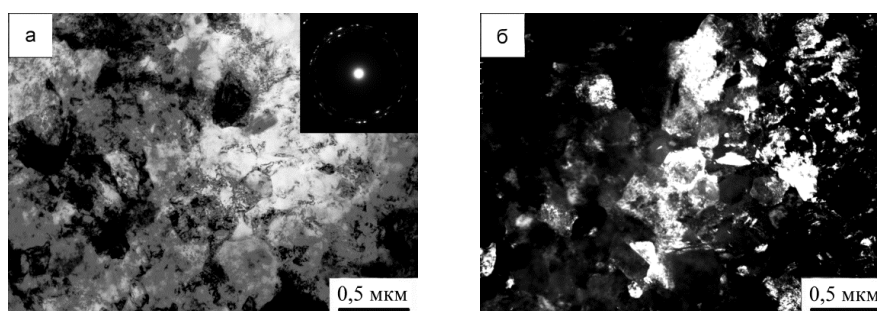


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение УМЗ сплава Ti-6Al-4V: (а) светопольное изображение и картина микродифракции; (б) темнопольное изображение

Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет 0,29 мкм. На электроннограммах (рис. 1, а), снятых с площади 1,4 мкм<sup>2</sup>, наблюдаются почти сплошные дифракционные кольца, образованные рефлексами от отдельных кристаллитов. При этом все рефлексы имеют азимутальное размытие. Такой вид электроннограмм характерен для неравновесных нанокристаллических материалов, имеющих большие разориентировки между элементами структуры и внутренние поля упругих напряжений.

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что по аналогии с МЗ состоянием в УМЗ сплаве Ti-6Al-4V присутствуют только  $\alpha/\beta$  фазы. Объемная доля  $\beta$  фазы составляет около 5 %. Кроме того, в результате формирования УМЗ структуры, происходит перераспределение интенсивностей рефлексов (101) и (002)  $\alpha$  фазы, что свидетельствует о том, что в процессе прессования со сменой оси деформации текстура в направлении [002] исчезает.

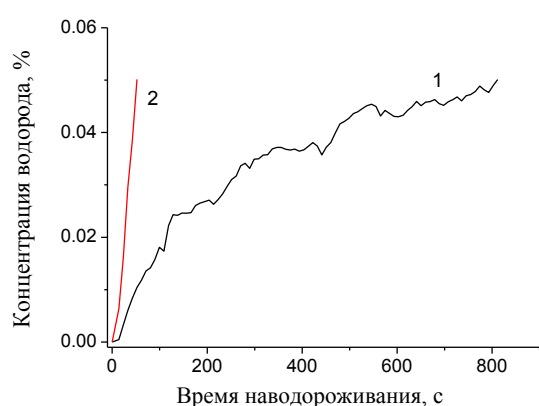


Рис. 2. Кривые наводороживания титанового сплава Ti-6Al-4V мелкого зерна (1)

На рис. 2 представлены кривые сорбции водорода в образцах сплава Ti-6Al-4V в МЗ (1) и УМЗ (2) состояниях от времени наводороживания. Видно, что скорость сорбции водорода образцами сплавов УМЗ состояния существенно (~16 раз) выше, чем для МЗ образцов сплава.

Электронномикроскопические исследования показали, что наводороживание не значительно изменяет структурное состояние сплава в обоих состояниях. В тоже время, согласно данным рентгеноструктурного анализа (табл. 1) наводороживание МЗ сплава до концентрации

0,05 % приводит к увеличению параметра решетки  $\beta$  фазы. При этом текстура в направлении [002] сохраняется. В результате наводороживания УМЗ сплава до концентрации 0,05 % увеличивается объемная доля  $\beta$  фазы. Параметр решетки  $\beta$  фазы из-за наводороживания становится значительно больше соответствующего значения для исходного УМЗ сплава.

**Закключение.** Таким образом, прессование со сменой оси деформации и с постепенным понижением температуры приводит к формированию в сплаве Ti-6Al-4V неравновесной структуры со средним размером элементов зеренно-субзеренной структуры 0,29 мкм. Скорость сорбции водорода в УМЗ сплаве значительно (~16 раз) выше, чем в образцах МЗ сплава. После насыщения водородом в УМЗ сплаве наблюдается значительное увеличение параметра решетки  $\beta$  фазы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. - Новосибирск: Наука, 2001. - 232 с.
2. Salishchev, G.A., Galeev, R.M., Malysheva, S.P., Zharebtsov, S.V., Mironov, S.Yu., Valiakhmetov, O.R., and Ivanisenko, E.I., "Formation of submicrocrystalline structure in titanium and titanium alloys and their mechanical properties", Metal Sci. Heat Treat., 2006, vol. 608, pp. 63–69.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Au В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ,  
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Au-Ni**

А.О. Лязгин, А.Р.Шугуров

Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.В. Панин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический 2/4, 634021

E-mail: [lyazgin@list.ru](mailto:lyazgin@list.ru)

**EFFECT OF Au CONCENTRATION IN ELECTROLYTIC SOLUTION ON SURFACE  
MORPHOLOGY, MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Au-Ni COATING**

A.O. Lyazgin, A.R. Shugurov

Scientific Supervisor: Dr. A.V. Panin

Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskii av., 2/4, 634021

E-mail: [lyazgin@list.ru](mailto:lyazgin@list.ru)

***Annotation.** The surface morphology and physical-mechanical properties of electroplated Au-Ni coatings obtained with different concentrations of gold in the electrolyte solution has been investigated. It has been found that reducing the gold concentration more than 50% provide significant change of chemical composition, surface morphology, mechanical and tribological properties of the Au-Ni coatings.*

Длительный ресурс работы и высокие электрические параметры современных соединителей для СВЧ-устройств в значительной степени определяются составом и свойствами покрытий их наружных и внутренних проводников [1]. Покрытия Au-Ni, содержащие менее 1% никеля, обладают хорошей электропроводностью и износостойкостью [2], что обуславливает их широкое использование в электронной промышленности. Традиционно такие покрытия наносятся методом электролитического осаждения. Одной из особенностей данного метода является изменение концентрации химических элементов в электролите в процессе осаждения гальванических покрытий. Это может приводить к изменению химического состава покрытий, и, как следствие, к изменению морфологии их поверхности, микроструктуры, электрических, механических и трибологических свойств. Поэтому определение влияния концентрации золота в электролите на свойства получаемых покрытий является важной задачей для нанесения качественных покрытий Au-Ni.

Покрытия Au-Ni толщиной 3 мкм осаждали электролитическим способом на подложки из бериллиевой бронзы БрБ2. Перед нанесением покрытий на подложку наносили слой Ni-B толщиной 5 мкм. Затем из раствора дицианоаурата калия  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  и KOH с добавлением солей  $\text{NiSO}_4$  наносили покрытия Au-Ni. Содержание Au в электролите варьировали от 6,30 до 2,97 г/л (см. таблицу 1). Концентрацию химических элементов в электролите оценивали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Определение элементного состава покрытий проводили методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с использованием прибора Quanta 200 3D.

Морфологию поверхности покрытий исследовали с помощью атомно-силового микроскопа РАСМ-5. Механические характеристики покрытий определяли с помощью нанотвердомера NanoTest. Испытания проводили с трехгранной пирамидкой Берковича при максимальных нагрузках от 1 до 100 мН. Трибологические испытания выполняли на машине трения УМТ-1 по схеме “палец-диск” в условиях сухого трения при нагрузке 1,85 Н. Роль контртела выполняли шарики диаметром 3 мм из стали ШХ15.

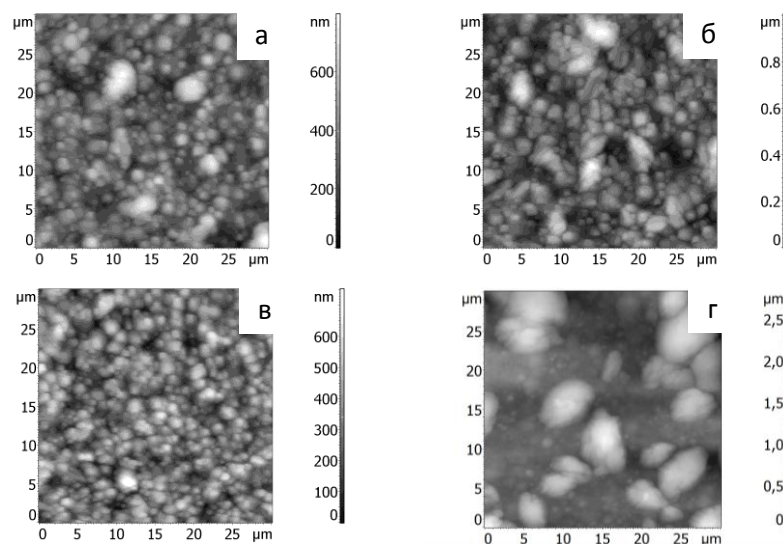


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности покрытий Au-Ni на подложке BrB2 с подслоем Ni-B, осажденные из ванн с различной концентрацией Au в электролите, г/л: а – 6,30; б – 5,39; в – 4,93; г – 2,97

Анализ гальванических покрытий Au-Ni с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал, что уменьшение концентрации Au в электролите от 6,30 до 4,93 г/л не привело к заметному изменению химического состава покрытий (см. таблицу 1). При этом не наблюдалось заметных изменений морфологии поверхности покрытий (рис. 1,а-в). По данным атомно-силовой микроскопии эти покрытия характеризуются наличием агломератов зерен со средним латеральным размером ~ 1,5 мкм. В свою очередь уменьшение концентрации Au до 2,97 г/л обусловило существенное снижение содержания Au и возрастание доли Ni в покрытии (см. таблицу 1). Это привело к заметному изменению морфологии поверхности данного покрытия. Как видно из рис. 1,г, она характеризуется наличием большого числа неравномерно распределенных крупных агломератов зерен с латеральным размером 5 мкм и более (рис. 1,г).

Таблица 1.

Концентрация химических элементов в электролите, состав полученных с его использованием покрытий Au-Ni, их твердость (H) и модуль упругости (E)

Содержание в электролите, г/л		Содержание в покрытии, ат. %		H, ГПа	E, ГПа
Au	Ni	Au	Ni		
6,30	0,23	99,1	0,9	1,79	74
5,39	0,24	99,2	0,8	1,66	67
4,93	0,24	99,1	0,9	1,62	67
2,97	0,28	97,9	2,1	2,02	72

Исследования, проведенные методом наноиндентирования, показали, что, несмотря на то, что элементный состав гальванических покрытий, полученных при концентрации Au в электролите от 6,30 до 4,93 г/л, практически не изменяется, изменение химического состава электролита оказывает влияние

на механические свойства покрытий. Как видно из таблицы 1, с уменьшением содержания Au наблюдается снижение твердости и модуля упругости покрытий Au-Ni. Одной из причин этого может быть увеличение их пористости вследствие изменения свойств электролита. У образца с наименьшим содержанием Au в покрытии (97,9 ат. %), напротив, происходит значительный рост нанотвердости. Это вызвано повышением содержания в покрытии Ni, который сегрегируется по границам зерен и способствует упрочнению покрытий.

Испытания на износ показали, что у всех исследуемых покрытий Au-Ni в течение первых 300-400 с нагружения (стадия приработки) ширина дорожки трения ( $L$ ) на поверхности быстро увеличивается с ростом времени испытаний ( $t$ ) (рис. 2). При дальнейших испытаниях имеет место медленный рост ширины дорожки трения, что свидетельствует о наступлении стадии установившегося износа. Установлено, что покрытия, нанесенные из ванны с концентрацией Au в электролите от 6,30 до 4,93 г/л, обладают примерно одинаковой износостойкостью (поэтому для удобства сравнения на рис. 2 представлены лишь зависимости  $L(t)$  для покрытий, осажденных из электролитов с концентрацией Au 6,30 и 2,97 г/л). В то же время износостойкость покрытий, нанесенных из электролита с содержанием Au 2,97 г/л, оказывается существенно выше, что, по-видимому, обусловлено увеличением содержания в них Ni.

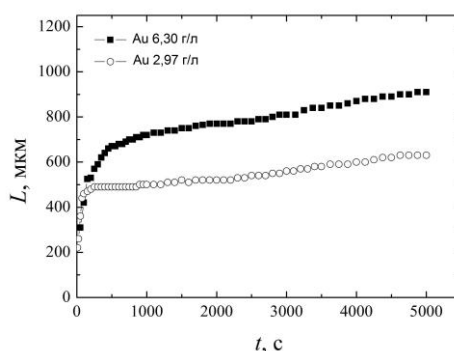


Рис. 2. Зависимость ширины дорожек трения на поверхности гальванических покрытий Au-Ni на подложке БрБ2 с подслоем Ni-B от длительности испытаний на износ

Таким образом, проведенные исследования показали, что снижение концентрации Au в электролите на 20 % не оказывает существенного влияния на элементный состав, морфологию поверхности и трибологические свойства гальванических покрытий Au-Ni. В то же время наблюдается небольшое снижение  $H$  и  $E$ . Уменьшение содержания Au в электролите более чем на 50 % приводит к существенному повышению механических свойств и износостойкости полученных покрытий. Однако при этом происходит двукратное увеличение содержания никеля в покрытиях. Поскольку Ni обладает существенно меньшим электрическим сопротивлением, чем Au, то это ограничивает область применения таких покрытий в электронной промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джуринский К.Б. Миниатюрные коаксиальные радиокомпоненты для микроэлектроники СВЧ. – М: Агентство «Издательский сервис», 2003. – 128 с.
2. Сафонов Л., Сафонов А. Электрические прямоугольные соединители. Электролитическое получение серебряных и золотых покрытий повышенной твердости и износоустойчивости // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 7. – С. 54-59.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСУБЛИМАЦИИ  
ГЕКСАФТОРИДА УРАНА**

Р.В. Малюгин, А.Ф. Цимбалюк

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Орлов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [malyugin@tpu.ru](mailto:malyugin@tpu.ru)

**MATHEMATICAL MODELING OF URANIUM HEXAFLUORIDE DESUBLIMATION  
PROCESS**

R.V. Malyugin, A.F. Tsimbalyuk

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Orlov

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

E-mail: [malyugin@tpu.ru](mailto:malyugin@tpu.ru)

***Annotation.** A non-stationary mathematical model of desublimation  $UF_6$  in vertical tanks considers the movement of gaseous uranium hexafluoride contains in the article. Results of calculation of time dependence of the linear velocity desublimation, the thickness of the resulting layer of the solid phase, the temperature distribution in the tank wall - desublimation layer, filling dynamics of vertical tank B-12 by solid  $UF_6$  are presented. Calculations have shown that the 70% of B-12 tank is filled by desublimite  $UF_6$  within 250 hours, which is in good agreement with the experimental data.*

Для получения электроэнергии с помощью атомных станций в настоящее время используется уран, обогащенный по легкому изотопу ( $^{235}U$ ) до 3-5% [1]. Обогащение урана происходит на разделительных предприятиях в каскадах газовых центрифуг. В качестве рабочего вещества используется газообразный гексафторид урана ( $UF_6$ ). Обогащенный  $UF_6$  переводят в  $UO_2$ , из которого изготавливаются ТВЭЛы.

В настоящее время в связи со строительством новых АЭС в России и за рубежом возникает необходимость увеличения мощностей разделительных предприятий. Помимо модернизации основного технологического оборудования требуется также разработка и проектирование конденсационно-испарительных установок (КИУ) повышенной производительности; оптимизация режимов работы КИУ и усовершенствование их конструкции. Одним из перспективных путей решения этих задач является создание математических моделей процессов тепло- и массопереноса, протекающих в КИУ при сублимации и десублимации  $UF_6$ . Данная работа посвящена математическому моделированию процесса десублимации  $UF_6$  в вертикальные транспортные емкости.

При построении математической модели приняты следующие допущения: процесс десублимация происходит только на боковой и на донной части емкости; газообразный  $UF_6$  не содержит примесей; газ считается политропным, вязкость и теплопроводность при расчете газовой фазы не учитываются; температура внешней поверхности стенки емкости считается постоянной; процесс десублимации газовой



фазы определяется теплоотводом через стенку емкости и слой твердого UF<sub>6</sub>; температура фазового перехода равна равновесной температуре и определяется по давлению над слоем десублимата.

С учетом указанных выше допущений движение газообразного UF<sub>6</sub> в транспортной емкости считалось двумерным осесимметричным и описывалось системой интегральных уравнений сохранения массы, импульса и энергии:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \iint_S r \rho dx dr + \oint_\Gamma (\rho u dr - \rho v dx) = 0, \\ \frac{d}{dt} \iint_S r \rho u dx dr + \oint_\Gamma r \left[ (\rho u^2 + p) dr - \rho u v dx \right] = 0, \\ \frac{d}{dt} \iint_S \rho v dx dr + \oint_\Gamma \left[ \rho u v dr - (\rho v^2 + p) dx \right] = \iint_S p dx dr, \\ \frac{d}{dt} \iint_S E dx dr + \oint_\Gamma r \left[ (E + p) u dr - (E + p) v dx \right] = 0, \\ E = \rho \left( e + \frac{u^2 + v^2}{2} \right), \quad e = \frac{p}{\rho(\gamma - 1)}, \end{cases} \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – произвольный замкнутый контур, ограничивающий площадку  $S$  в плоскости переменных  $x, r$  – цилиндрической системы координат, начало которой помещено на оси симметрии во входном сечении;  $t$  – время;  $p$  – давление;  $\rho$  – плотность газа;  $e$  – удельная внутренняя энергия UF<sub>6</sub>;  $E$  – полная энергия UF<sub>6</sub>;  $\gamma$  – показатель адиабаты газа;  $u, v$  – проекции вектора скорости на оси  $x, r$  соответственно.

С течением времени толщина слоя десублимата увеличивается, поэтому на границах области решения, соответствующих боковой и донной частям емкости, задавались условия равенства нормальной к поверхности емкости скорости газа и скорости перемещения границы раздела фаз, с учетом соответствующих потоков массы, импульса и энергии, отвечающих за десублимацию UF<sub>6</sub> на стенку.

В связи с тем, что учитывался только градиент температуры, формируемый в направлении перпендикулярном теплообменной поверхности, расчет теплового потока через двухслойную систему «стенка-десублимат» производился с использованием одномерного дифференциального уравнения теплопроводности. Расчет температуры в слое твердого UF<sub>6</sub> осуществлялся с использованием подвижной системы координат, связанной с поверхностью раздела «стенка-десублимат» (решалась задача Стефана с подвижной границей фазового перехода):

$$(\rho c)_U l_w(t) \frac{\partial T}{\partial t} + \eta (\rho c)_U v_w(t) \frac{\partial T}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left( \frac{\lambda_U r}{l_w(t)} \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \quad (2)$$

$$\eta = \frac{n - \delta}{l_w(t)}, \quad 0 \leq \eta \leq 1,$$

$$\rho_U v_w(t) L = \frac{\lambda_U r}{l_w(t)} \frac{\partial T}{\partial \eta}. \quad (3)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость,  $\delta$  – толщина стенки емкости,  $l_w(t)$  – толщина слоя десублимата,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $T$  – абсолютная температура,  $n$  – нормальная координата, отсчитываемая от внешней поверхности емкости внутрь,  $v_w(t)$  – скорость десублимации,  $\eta$  – безразмерная координата, связанная с поверхностью раздела «стенка-десублимат»,  $L$  – теплота десублимации. Индекс  $U$  относится к твердому UF<sub>6</sub>.

Для численного решения дифференциальных уравнений теплопроводности (2, 3) использовался



итерационно-интерполяционный метод [2]. Система уравнений (1) приводилась к безразмерному виду и решалась численно с использованием метода С.К. Годунова [3].

С использованием описанной модели проведен расчет заполнения вертикальной емкости Б-12 до 70% от ее максимального объема. Скорость десублимации определялась с помощью аппроксимационной зависимости от толщины слоя десублимата и давления газа. На рис. 1 приведены временные зависимости изменения массы десублимирующегося в емкость Б-12  $UF_6$  и безразмерной скорости десублимации на внутренней поверхности донной части емкости.

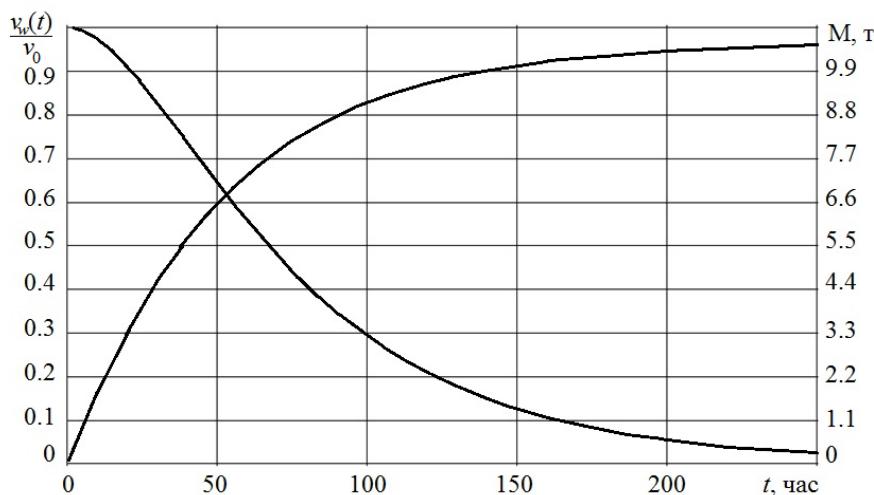


Рис. 1. Динамика заполнения емкости Б-12

Из рисунка видно, что емкость Б-12 заполняется десублиматом на 70% объема за 250 часов, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по динамике десублимации в них газообразного  $UF_6$ .

Таким образом, разработана и реализована нестационарная математическая модель десублимации  $UF_6$  в вертикальной емкости, учитывающая наличие конвекции и десублимации  $UF_6$  на донной стенке емкости. С использованием полученной математической модели произведен расчет временных зависимостей скорости десублимации, толщины и массы образующегося слоя твердой фазы и распределения температуры в системе стенка емкости – слой десублимата с учетом нестационарности, связанной с изменением значений теплоемкости, теплопроводности и плотности  $UF_6$  от температуры.

Произведенный расчет динамики заполнения вертикальной емкости Б-12 твердым  $UF_6$  показал, что представленная математическая модель адекватно описывает происходящие процессы тепло- и массопереноса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edwards C., Oliever A. Uranium processing: A review of current methods and technology // Journal of Metals. – 2000. – Vol. 52. – P. 12–20.
2. Гришин А.М., Зинченко В.И., Ефимов К.Н. и др. Итерационно-интерполяционный метод и его приложения. – Томск: Изд-во Томского государственного университета, 2004. – 318 с.
3. Якимов А.С. Аналитический метод решения уравнений математической физики. – Томск: Изд-во Томского государственного университета, 2010. – 197 с.

**ИЗМЕРЕНИЕ СИЛ РАЗРЫВА СВЯЗИ В ДВОЙНЫХ СПИРАЛЯХ ДНК НА ОСНОВЕ  
КВАРЦЕВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОВЕСОВ ДЛЯ КОМПЛЕМЕНТАРНОГО  
РАСПОЗНАВАНИЯ**

Ф.Н. Дульцев, Е.А. Колосовский

(Доклад прочитан И.А. Мик)

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,

Россия, г.Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13, 630090

E-mail: [fdultsev@isp.nsc.ru](mailto:fdultsev@isp.nsc.ru)

**QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE (QCM) BASED MEASUREMENT OF BOND RUPTURE  
FORCES IN DNA DOUBLE HELICES FOR COMPLEMENTARITY SENSING**

F.N. Dultsev, E.A. Kolosovsky

Institute of Semiconductor Physics of SB RAS, Russia, Novosibirsk, Lavrentyev ave., 13, 630090

E-mail: [fdultsev@isp.nsc.ru](mailto:fdultsev@isp.nsc.ru)

***Annotation.** It is shown that an increase in the amplitude of quartz crystal microbalance (QCM) shear oscillations during frequency scanning around the resonance frequency at a definite voltage causes unwinding of DNA double helices, which is observed as distortions in the amplitude–frequency dependence for QCM. High sensitivity is explained by the operation at the frequency near the resonance.*

Измерение силы связи между поверхностью и адсорбированной частицей важно для определения типа взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом, причем термодинамических данных для этого бывает недостаточно. Знание силы связывания также важно при разработке биосенсоров, когда по силе связывания (ген–антиген) можно распознавать присоединённую частицу. Используя усовершенствованную методику, предложенную в работах [1, 2], было показано, как с помощью кварцевого резонатора можно проводить идентификацию молекул ДНК. Основным элементом метода является кварцевый резонатор АТ–среза с химически подготовленной поверхностью. Высокая чувствительность этого подхода объясняется тем, что измерения выполняются около резонансной частоты кварцевого резонатора при сканировании по напряжению. Любые нарушения согласованной системы колебаний вызывают заметные искажения амплитудно–частотной зависимости. Эти искажения используются для фиксирования момента разрыва.

Экспериментальная схема показана на рисунке 1. С генератора (1) переменное напряжение подается на КР (2), напряжение и ток измеряются на КР. Для измерения тока служит трансформатор тока (3). Напряжение и ток через логарифмический усилитель (4) подается на АЦП (5). Помимо расширения динамического диапазона, на логарифмическом усилителе происходит еще и выпрямление сигнала. Таким образом мы измеряем амплитудно–частотную зависимость. Частота генератора меняется около резонансной частоты  $f_{рез}$ , полоса частот  $df$  составляет 20–40 кгц, время сканирования составляет 5–15 сек, затем напряжение увеличивается и т.д. Сбор данных и управление осуществляется через РС (6).

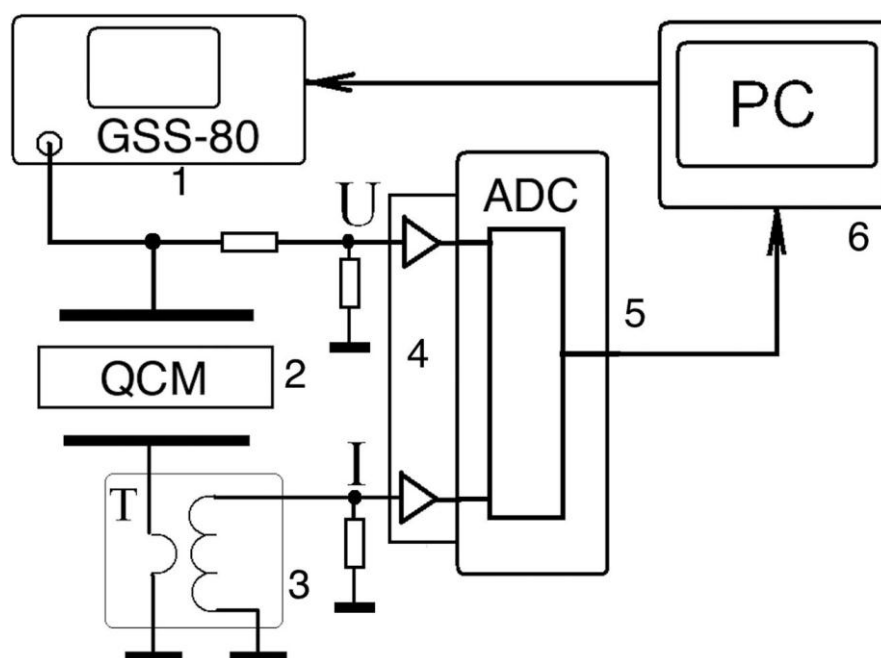


Рис. 1. Экспериментальная схема измерений амплитудно-частотных характеристик. (1) – генератор сигналов специальной формы, (2) – кварцевый резонатор, (3) – трансформатор тока, (4) – логарифмический усилитель, (5) – АЦП, (6) – PC.

Сила отрыва частиц от поверхности, определяемая по величине напряжения, при котором происходит отрыв, зависит от массы частицы и от сродства функциональных групп частицы к группам, находящимся на модифицированной поверхности резонатора. Предлагаемый метод не использует электромагнитное излучение, а значит, не вносит искажений, что особенно важно при изучении биологических систем. Представлена оригинальная методика механического раскручивания молекул ДНК, закрепленных на поверхности кварцевого резонатора, колеблющегося в сдвиговой моде. Оба случая были продемонстрированы на модельных системах. В первом случае, после фиксации молекулы ДНК в форме двойной спирали на поверхности резонатора, увеличение амплитуды механических колебаний вызывает раскручивание спирали. Сила, необходимая для раскручивания, может быть определена из напряжения, прикладываемого к QCM в момент разрыва. Измеренные силы разрыва были в пределах 30–40 пН, и чувствительность составила  $10^{-15}$  М. Было показано, что предлагаемая процедура позволяет определять факторы, влияющие на стабильность двойной спирали ДНК. Этот метод может стать базой для развития нового метода экспресс-анализа ДНК.

Таким образом, был сделан первый шаг в сторону развития прототипа электромеханического сенсора для гибридизации нуклеиновых кислот. Выполнено исследование, направленное на подготовку поверхности сенсора, и разработаны протоколы для иммобилизации нуклеотидных проб. Также модифицированная поверхность может служить в качестве сенсора для различных ДНК, в то время как идентификация может быть проведена на основе величины сил разрыва для комплементарной пары. Эксперименты, проведенные с модельными образцами ДНК, показали, что метод может служить основой для разработки устройств для экспресс-диагностики ДНК. Он также может быть полезен при исследовании других видов взаимодействий в биологических системах, включающих, например, распознавание антител.

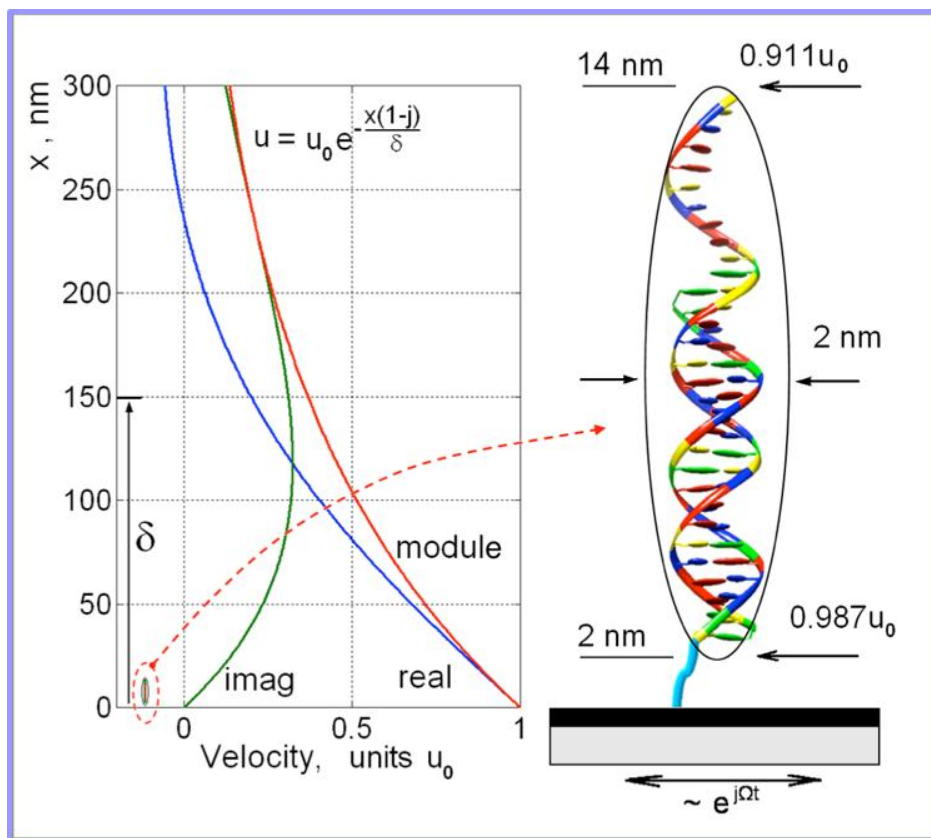


Рис. 2. Зависимость скорости жидкости на поверхности QCM от расстояния до поверхности; градиент скорости объясняет природу силы отрыва. Решение дано для молекулы в форме эллипсоида.

Таблица 1

Расчётное значение сил разрыва по измеренным значениям напряжения (определяющего амплитуду колебаний поверхности)

	$U, V$	Молекулярная масса, а. е. м.	$L$ , нм, длина молекулы	$V$ , м/с	$F$ , пН с поправкой на форму
1	0.5	6232 + 8965	12	0.58	13.1±2.0
2	0.8	6022	12	0.93	11±2.0
3	3	8965	12	3.49	36.0±3.0

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedor N. Dultsev, Eugeny A. Kolosovsky and Ivan A. Mik. New Procedure to Record the Rupture of Bonds between Macromolecules and the Surface of the Quartz Crystal Microbalance (QCM)// *Langmuir*. – 2012. – Т. 28. – № 39. – С. 13793– 13797.
2. Fedor N. Dultsev, Eugeny A. Kolosovsky, Ivan A. Mik, Alexander A. Lomzov, and Dmitrii V. Pyshnyi. QCM-Based Measurement of Bond Rupture Forces in DNA Double Helices for Complementarity Sensing // *Langmuir*. – 2014. – Т. 30. – № 13. – С. 3795– 3801.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЫВЕДЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА  
МИКРОТРОНА ТПУ**

И.А. Милойчикова, С.Г. Стучебров, Г.К. Жаксыбаева

Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.П. Потылицын

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: miloichikova@gmail.com

**THE PARAMETERS SIMULATION OF THE EXTRACTED ELECTRON BEAM  
OF THE TPU MICROTRON**

I.A. Miloichikova, S.G. Stuchebrov, G.K. Zhaksybayeva

Scientific Supervisor: Dr. A.P. Potylitsyn

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

E-mail: miloichikova@gmail.com

***Annotation.** In this paper the model of the extracted electron beam of the TPU microtron developed in the program «Computer Laboratory (PCLab)» are described. The simulation results of the beam profile and shape, and depth dose distribution in the air of the noncollimated and collimated electron beam of the microtron are shown in two variants: with taking into account the internal beam divergence and without taking into account the internal beam divergence.*

**Введение.** В настоящее время электронные пучки различных энергий широко применяются как в медицинских, так и в технологических сферах, например, при проведении дистанционной и интраоперационной лучевой терапии злокачественных новообразований, для стерилизации медицинских изделий и радиационной обработки пищевого сырья, для контроля качества сварных швов и для модификации поверхностных свойств материалов [1–3]. При работе с электронным пучком в сферах промышленности и медицины необходимо иметь точное представление о профиле и форме пучка и уметь управлять ими в соответствии с конкретными задачами. В этой связи актуальным является разработка модели и теоретическая оценка электронного пучка.

В рамках данного исследования планируется провести теоретический анализ и экспериментальную оценку формы и профиля выведенного электронного пучка микротрона ТПУ. Так же разработать и апробировать модели модуляции формы пучка для конкретных практических задач, в целях дальнейшего применения полученных результатов моделирования для различных электронных пучков, например, выведенного пучка бетатрона.

Одной из целей данной работы является разработка модели выведенного электронного пучка микротрона ТПУ в программе «Компьютерная лаборатория (PCLab)» [4]. В этой связи были поставлены следующие задачи: моделирования выведенного электронного пучка микротрона без учета внутренней расходимости пучка и с учетом внутренней расходимости пучка; моделирования выведенного коллимированного электронного пучка микротрона с учетом внутренней расходимости пучка.

**Источник излучения.** В работе используются следующие параметры выведенного электронного пучка микротрона ТПУ: энергия электронов – 6,1 МэВ; длительность макроимпульса – 4 мкс; частота повторения – 1-8 ГЦ; размер пучка на выходе  $\approx 2,0 \text{ мм}^2$ ; расходимость пучка – 0,1 рад.

**Моделирование.** Для создания модели выведенного электронного пучка микротрона ТПУ в работе использовалась программа «Компьютерная лаборатория (PCLab)» версии 9.4. Моделирование осуществляется посредством применения метода Монте-Карло. Программный пакет позволяет рассчитывать процессы распространения электронов, позитронов, фотонов и протонов в веществе с заданными характеристиками [4].

**Геометрия эксперимента.** В модели использовался нормальный плоский дисковый (диаметр 2,0 мм) моноэнергетический источник электронов с энергией 6,1 МэВ, соответствующий реальному пучку микротрона ТПУ. Источник расположен перед выходным окном из бериллия толщиной 50 мкм и диаметром 40,0 мм. Анализ формы пучка проводился в воздушной среде. В модели с коллимированным электронным пучком выходное окно перекрывалось свинцовой пластиной толщиной 10,0 мм с конусообразным отверстием (диаметр конуса увеличивался от 0,5 мм до 1,5 мм). На рисунке 1 (а, б) приведены расчеты траекторий в геометриях с неколлимированным и коллимированным электронным пучком, соответственно, с учетом образования фотонов.

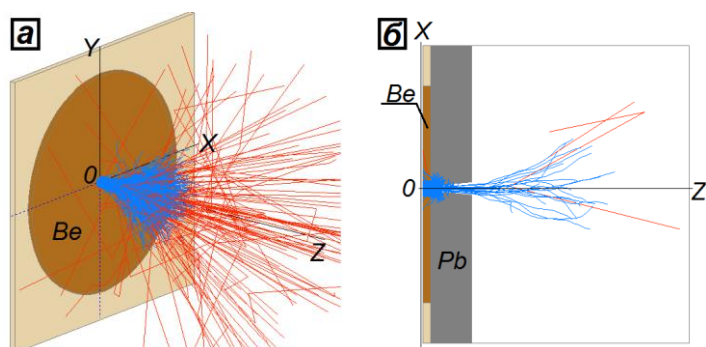


Рис. 1. Расчетные траектории частиц:  
а – неколлимированный пучок электронов;  
б – коллимированный пучок электронов;  
синие линии – траектории электронов;  
красные линии – траектории фотонов

**Результаты.** На рисунке 2 (а, б) приведены результаты моделирования формы и профиля выведенного электронного пучка микротрона ТПУ на расстоянии 2 см от выходного окна без учета и с учетом внутренней расходимости пучка, соответственно. На рисунке 2 (в) приведены результаты моделирования формы и профиля выведенного коллимированного электронного пучка микротрона ТПУ с учетом внутренней расходимости пучка непосредственно после выходного края коллиматора.

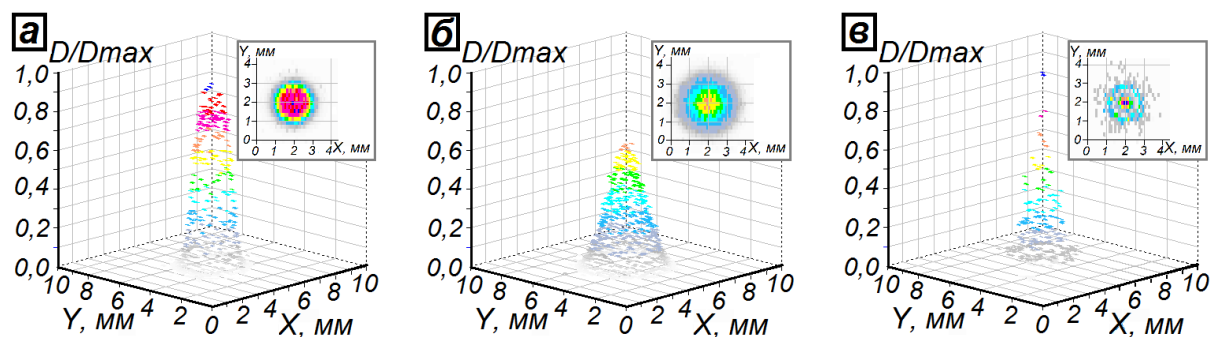


Рис. 2. Форма и профиль выведенного электронного пучка микротрона ТПУ на расстоянии 2 см от выходного окна: а – без учета внутренней расходимости пучка; б – с учетом внутренней расходимости пучка; в – коллимированный электронный пучок с учетом внутренней расходимости



На рисунке 3 (а, б) приведены результаты моделирования глубинного распределения дозы в воздухе выведенного электронного пучка микротрона ТПУ без учета и с учетом внутренней расходимости пучка, соответственно. На рисунке 3 (в) приведены результаты моделирования глубинного распределения дозы в воздухе выведенного коллимированного электронного пучка микротрона ТПУ с учетом внутренней расходимости пучка.

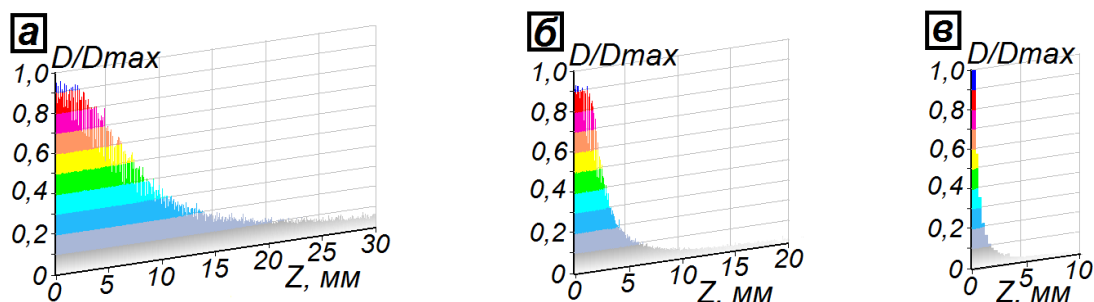


Рис. 3. Глубинное распределение дозы в воздухе выведенного электронного пучка микротрона ТПУ:

а – без учета внутренней расходимости пучка; б – с учетом внутренней расходимости пучка;

в – коллимированный электронный пучок с учетом внутренней расходимости

Полученные расчеты позволяют оценить размеры электронного пучка и распределение мощности дозы на выбранных расстояниях от выходного окна. Глубинное распределение позволяет оценить значение дозы от пучка в направлении распространения электронов.

Такие данные позволят в дальнейшем проводить моделирование коллиматоров для формирования параметров электронного пучка необходимых для конкретных практических задач. Учет расходимости пучка электронов внутри ускорителя, что характерно для реальных установок, существенно влияет на результаты расчетов. Расчеты показывают, что наличие коллиматора влияет не только на поперечные размеры пучка, но и его глубинное распределение.

**Заключение.** В данной работе была рассчитана теоретическая модель выведенного электронного пучка микротрона ТПУ в программе «Компьютерная лаборатория (PCLab)». Полученные результаты показывают пригодность данной программы для анализа реальных пучков электронов, так же для проведения виртуальной модуляции формы пучка с помощью различных коллимирующих устройств.

*Работа частично выполнена за счет средств субсидии в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Интраоперационная электронная и дистанционная гамма-терапия злокачественных новообразований / Под ред. Член-корр. РАМН проф. Е.Л. Чойзонова и проф. Л.И. Мусабаевой. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 216 с.
2. Довбня А.Н., Закутин В.В., Пархоменко А.А., Репихов О.А., Решетняк Н.Г., Волколупов Ю.Я., Красноголовец М.А., Семенец Т.А., Коваленко Т.А. Электронные пучки для радиационных технологий // Вопросы атомной науки и техники. – 2002. – 82. – №6. – С. 152–153
3. Павлов Ю.С., Ершов Б.Г., Фоменко Ю.Л., Поляков А.А. Реализованные и проектируемые электронно-лучевые технологии в ИФХЭ РАН [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.phyche.ac.ru/wp-content/uploads/001.pdf>
4. Беспалов В.И. «Компьютерная лаборатория» (Версия 9.4). – Томск, 2015. – 116 с.



**ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД  
КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ  
ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ Х20АГ20Ф2**

В.А. Москвина, Е.Г. Астафурова\*, Н.К. Гальченко\*

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Г. Астафурова\*

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

\*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: valya\_moskvina@mail.ru

**THE EFFECT OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION BY HIGH-PRESSURE TORSION ON  
STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF HIGH-NITROGEN AUSTENITIC STEEL**

V.A. Moskvina, E.G. Astafurova\*, N.K. Galchenko\*

Scientific supervisor: assistant professor, doctor of sciences (Phys & Math) E.G. Astafurova\*

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

\*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia,

Tomsk, Akademicheskoy pr. 2/4, 634055

E-mail: valya\_moskvina@mail.ru

***Annotation.** We investigate the microstructure and microhardness of high-nitrogen austenitic steel Fe-20Cr-20Mn-2.6V-0.3C-0.8N (in wt. %) after upset and high-pressure torsion (HPT) (6GPa) for 1/4, 1/2, and 1 revolutions at room temperature. As the result of deformation, steel microhardness increases by 1.5 times after HPT. Slip, twinning, formation of localized deformation microbands, and precipitation hardening are the main deformation mechanisms under HPT, and the level of solid solution strengthening of steel remains high after deformation.*

В последние десятилетия активно развивается подход, связанный с достижением в конструкционных материалах высокопрочного ультрамелкозернистого структурного состояния за счет измельчения их структуры методами интенсивной пластической деформации. Данная работа направлена на установление основных закономерностей и механизмов деформации высокоазотистой ванадийсодержащей хромомарганцевой аустенитной стали при интенсивной пластической деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением.

В качестве объекта исследования была выбрана сталь Fe-20Cr-20Mn-2.6V-0.3C-0.8N, мас.% (Х20АГ20Ф2). Исходные заготовки (диаметром 10 мм и толщиной 0,7 мм) закаливали в воду после часовой выдержки при 1200°C. Деформацию заготовок проводили методом кручения под квазигидростатическим давлением (КГД, 6 ГПа) на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре на N=0 (осадка без поворота бойка), N=1/4, N=1/2 и N=1 оборот.

Анализ микроструктуры проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Technai G2 FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы, вырезанные в виде дисков диаметром ≈3мм,

утоняли механически до толщины  $\approx 100$  мкм и далее электролитически струйной полировкой на приборе Tinupol-5 в охлажденном электролите (95% ледяной уксусной ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )+5% хлорной кислоты ( $\text{H}_3\text{ClO}_4$ )) до получения тонких участков, пригодных для электронно-микроскопического анализа. Анализ микроструктуры после КГД проводили на середине радиуса диска.

Микротвердость измеряли по методу Виккерса с использованием микротвердомера Duramin 5 при нагрузке на индентор 200 г. Среднее значение микротвердости вычисляли по измерениям, проведенным на середине радиуса диска. Для анализа однородности структуры стали после КГД также проводили измерение микротвердости вдоль диаметра образцов.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (с монохроматором). В исходном состоянии сталь X20AG20Ф2 имеет структуру преимущественно аустенита со средним размером зерна 100 мкм. Параметр решетки аустенита до деформации составляет 0,3638 нм, что свидетельствует о высокой концентрации атомов азота и углерода в твердом растворе после закалки. Наряду с аустенитом наблюдали крупные частицы кубической формы с длиной грани 5-10 мкм (оптическая металлография), а на электронно-микроскопических изображениях – сферические частицы диаметром 20-30 нм и 100-150 нм. На рентгенограмме, соответствующей исходному состоянию стали X20AG20, также наблюдали рефлексы, отличные от аустенитной фазы, с межплоскостными расстояниями, соответствующими частицам VM ( $M=N$ , C) и параметром решетки 0,41 нм (рис. 1). Рентгеновские линии (200) таких частиц находятся на углах отражения, близких к линии (110) для  $\alpha$ -железа, так что разделить эти фазы сложно. О том, что небольшая доля феррита все-таки присутствует в структуре стали после закалки свидетельствует тот факт, что образцы стали магнитные (из возможных фаз только феррит является ферромагнетиком). Микротвердость стали в исходном состоянии после закалки составляет 4,1 ГПа. Исходно высокие значения микротвердости стали X20AG20Ф2 после закалки обусловлены, в первую очередь, твердорастворным упрочнением, а также дисперсионным твердением.

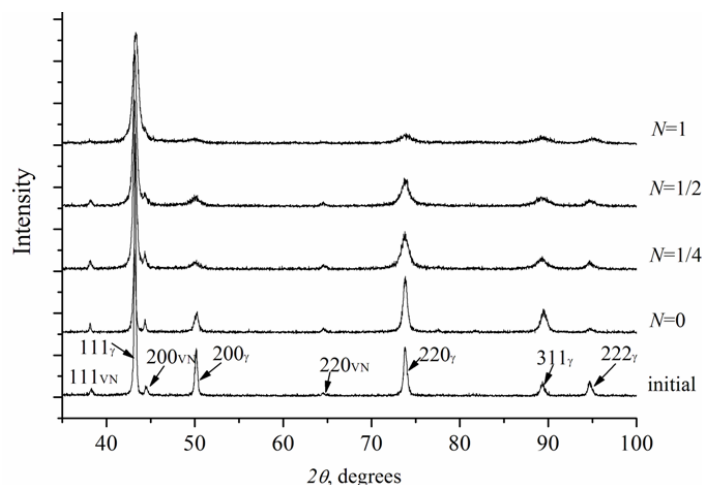


Рис. 1. Рентгенограммы для стали X20AG20Ф2 в исходном состоянии (initial), после осадки ( $N=0$ ), кручения в четверть оборота ( $N=1/4$ ), кручения в половину оборота ( $N=1/2$ ) и кручения на один оборот ( $N=1$ )

Микротвердость стали возрастает с ростом степени пластической деформации от 4,1 ГПа в исходном состоянии до 5,1 ГПа после осадки, до 6,5 ГПа после  $N=1/4$ , до 6,3 ГПа после  $N=1/2$  и до 6,2 ГПа после кручения на один оборот (эти данные соответствуют середине радиуса дисков). Таким образом,

микротвердость стали возросла в 1,5 раза после кручения на один оборот по сравнению с исходным состоянием. После осадки распределение микротвердости неоднородно, наблюдается небольшой «провал» в центре дисков. Это связано с особенностями напряженного состояния образца при осадке с высокими давлениями – в центре заготовки преобладают нормальные напряжения, а на периферии добавляется сдвиг материала в радиальных направлениях. После одного оборота кручением под давлением распределение микротвердости становится квазиоднородным по образцу, что не типично для деформации методом КГД. В низкопрочных металлах и сплавах, часто деформация кручением способствует формированию неоднородного распределения микротвердости и микроструктуры по образцу. Такое поведение обусловлено зависимостью степени деформации от расстояния до центра образца  $e \sim \ln r$ .

Рентгенографически и при электронно-микроскопических исследованиях (центр радиуса образцов) в структуре стали X20AG20F2 не обнаружено заметного количества мартенсита с ОЦК-кристаллической решеткой. Размеры областей когерентного рассеяния становятся меньше с ростом степени деформации и составляют  $\approx 70$  нм после осадки и  $\approx 25$  нм после кручения. Микродеформация кристаллической решетки, напротив, становится высокой после деформационной обработки и составляет  $(2-5) \times 10^{-3}$ . Несмотря на значительное уширение линии после одного оборота кручением, на рентгенограмме по-прежнему можно выделить отражения, соответствующие частицам и  $\alpha$ -фазе, но их параметры сложно определить из-за размытия линий и их низкой интенсивности (рис. 1). Изменение микротвердости стали при пластической деформации вызвано накоплением деформационных дефектов и превращениями в карбидной подсистеме. Высокая микротвердость образцов после кручения определяется активным развитием механического двойникования, образованием полос локализованной деформации, накоплением дислокаций, дисперсионным твердением при сохранении высокого уровня твердорастворного упрочнения. Высокая концентрация азота в твердом растворе аустенита способствует развитию механического двойникования и стабильности структуры к  $\gamma$ - $\alpha$ -превращению.

На основе анализа данных по деформационному упрочнению аустенитной высокоазотистой стали X20AG20F2 при осадке и кручении под квазигидростатическим давлением при комнатной температуре можно сделать следующие выводы:

- в результате деформации микротвердость стали возрастает от 4,1 ГПа в исходном состоянии до 6,2-6,5 ГПа после кручения (на середине радиуса дисков). Распределение микротвердости по диаметру дисков остается квазиоднородным после пластической деформации, и степень однородности увеличивается с ростом степени деформации.
- уровень твердорастворного упрочнения в стали сохраняется высоким после деформационных обработок, при этом основными механизмами, определяющими фрагментацию структуры и деформационное упрочнение стали, являются скольжение, двойникование, образование полос локализованной деформации и дисперсионное твердение. Активное развитие механического двойникования способствует деформационному упрочнению за счет создания высокой плотности высокоугловых специальных границ (двойниковых) и препятствует формированию разориентированной зеренно-субзеренной структуры с границами общего типа и, таким образом, способствует однородности структуры и микротвердости по образцу.

**EBSD-ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг6 ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ  
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОГО РИФЛЕНИЯ  
ПРИ ПРЕССОВАНИИ**

Е.Н.Москвичев

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. В.А. Скрипняк  
Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050  
E-mail: em\_tsu@mail.ru

**EBSD ANALYSIS OF ALUMINIUM ALLOW AMg6 MODIFIED BY GROOVE PRESSING  
TECHNOLOGY**

E.N.Moskvichev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A.Skripnyak  
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050  
E-mail: em\_tsu@mail.ru

***Annotation.** This presents the results of EBSD analysis and mechanical test results AMg6 alloy modified by groove pressing technology. Results obtained during the study make it possible to assess the changes in the microstructure during the modification of the material by severe plastic deformation*

В последнее время интерес к нанотехнологии существенно возрос, так как обнаружилось, что при достижении размера кристаллов ниже определенной пороговой величины происходит существенное изменение свойств. Создании наноструктур может быть осуществлено методами интенсивной пластической деформации (ИПД), позволяющими достичь очень больших пластических деформаций при относительно низких температурах в условиях высоких приложенных давлений. В связи с изменением внутренней структуры в конструкционных материалах реализуется эффект упрочнения, т.е. изменение величин, характеризующих физико-механическое поведение материалов, в сторону увеличения.

Существует ряд методов создания nano- и субмикроструктурной структуры в массивных металлических материалах методами ИПД (кручение под высоким давлением, всесторонняя ковка, циклическая экструзия и т.п.). В последнее время в качестве альтернативного метода используется метод циклического рифления при прессовании. Эта методика позволяет также получать изделия пластинчатой формы с ультрамелкозернистой структурой. Однако, требуется подбор оптимальных параметров пресс-формы и режимов прессования для каждого материала.

Одним из материалов, широко используемым в качестве конструкционного, является алюминиевый сплав АМг6. Этот сплав упрочняется пластической деформацией. В связи с этим представляло научный и практический интерес повысить его прочностные свойства путем интенсивной пластической деформации методом циклического рифления при прессовании. Поэтому целью настоящей работы является исследование механических свойств и развития разориентировок в зеренной и внутризеренной структуре методом дифракции обратно рассеянных электронов (electron backscattered diffraction – EBSD-метод).

Процесс циклического рифления при прессовании состоит из нескольких последовательных фаз (рис. 1):

- деформация образца путем его сжатия между двумя пресс-формами с определенным размером зубцов;
- выпрямление образца путем сжатия между двумя плоскими пресс-формами;
- сдвиг положения образца на заданную величину (ширина одного зубца пресс-формы) вправо или поворот образца на угол  $180^\circ$  относительно оси движения пресс-формы;
- повторное прессование с повторным выпрямлением.

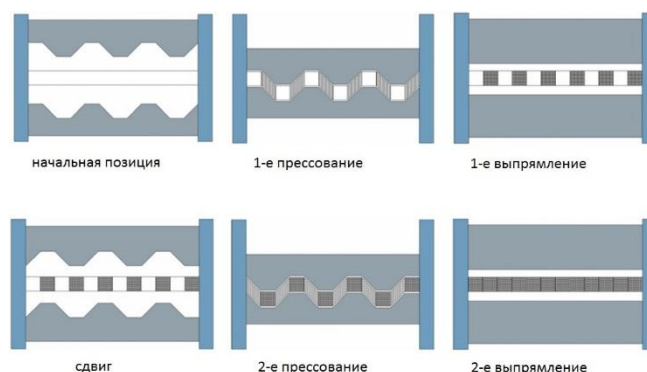


Рис. 1. Схемы этапов циклического рифления при прессовании

Для диагностики упрочнения материала после процесса циклического рифления при прессовании исследовали микротвердость материала в исходном состоянии и после деформации по методу Виккерса в соответствии с ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников». Экспериментальные результаты показали, что среднее значение микротвердости образцов, обработанных методом принудительного рифления прессованием, увеличивается по сравнению с исходным состоянием в 2,8 раза.

Измерения прочностных свойств проводили при осевом растяжении на универсальной испытательной машине Instron 5948. Полученные результаты свидетельствуют о том, что после 4-х кратного рифления при прессовании при комнатной температуре условный квазистатический предел текучести  $\sigma_{0,2}$  и временное сопротивление разрушению  $\sigma_b$  сплава АМгб увеличились в 2,5 раза относительно соответствующих параметров для материала в состоянии поставки. Установлено, что после 4 кратного рифления при прессовании эффект деформационной анизотропии, обусловленный прокатом, уменьшается вплоть до исчезновения. Обнаружено, что эффект упрочнения в результате циклического рифления при прессовании, сопровождается уменьшением предельной деформации до разрушения при растяжении пропорционально возрастанию временного сопротивления разрушению.

Результаты механических испытаний позволяют нам предположить изменение зеренной структуры материала в ходе прессования. Для изучения развития разориентаций в зеренной и субзеренной структурах материала после циклического рифления при прессовании было проведено исследование методом дифракции отраженных электронов на электронном микроскопе Tescan Vega II LMU.

На рис. 2 представлена структура поверхности материала в режиме каналирования электронов в исходном состоянии (рис. 2, а) и после 4-х циклов рифления прессованием (рис. 2, б). Структура

поликристаллического сплава АМг6 в исходном состоянии представлена совокупностью зерен размером 10-50 мкм. Многие зерна вытянуты и имеют неровные границы. На стыках более крупных зерен наблюдаются более мелкие зерна, которые могут свидетельствовать об активизации процесса рекристаллизации при обработке исходной заготовки. После 4-х циклов рифления прессованием внутри зерен исходной структуры прослеживается внутризеренная фрагментация, которая хорошо видна при большем увеличении (рис. 2, б). Средний размер фрагментов составляет 3 мкм. Соседние фрагменты разориентированы на углы несколько градусов, но иногда встречаются границы с углами разориентации 10 и более градусов.

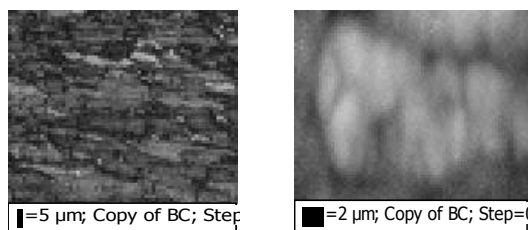


Рис 2. Снимок образца после деформации в режиме каналирования электронов:  
а) общий вид зеренной структуры, б) характер внутризеренной фрагментации.

Вид полюсных фигур также подтверждает наличие внутрикристаллической разориентировки (рис. 3)

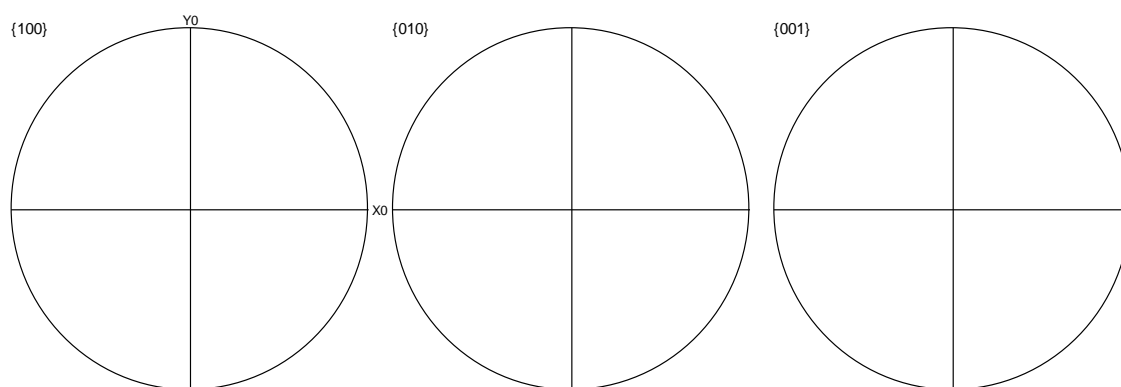


Рис 3. Прямые полюсные фигуры деформированного образца

Проведение 4-х циклов рифления прессованием поликристаллического сплава АМг6 приводит к увеличению прочностных свойств в 2,5...2,8 раза по результатам данных микротвердости и испытаний на растяжение. Увеличение прочности связано с накоплением деформационных дефектов и развитием фрагментации внутри зерен. Накопленная деформация приводит к образованию фрагментов микронного размера. Дальнейшее измельчение микрозернистой структуры требует увеличения числа циклов деформации с контролем размера зерна.

Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» НИИ ТГУ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shirdel, A., Khajeh, A., Moshksar, M.M., 2010. Experimental and finite element investigation of semi-constrained groove pressing process. Mater. Design 31, P. 946–950.
2. G. Ganesh Niranjana, Uday Chakkingal. Deep drawability of commercial purity aluminum sheets processed by groove pressing //Journal of Materials Processing Technology. – 2010. –Volume 210, Issue 11. –P. 1511-1516.

**ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И  
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА ТИТАНА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ  
АЛЮМИНИЯ, В «ПОЛИЗЕРЕННОМ» СОСТОЯНИИ<sup>3</sup>**

А.В. Никоненко<sup>1</sup>, Н.А. Попова<sup>2</sup>, Е.Л. Никоненко<sup>2</sup>, М.П. Калашников<sup>3</sup>

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина И.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск,  
пр. Ленина, 36, 634050;

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск  
пл. Соляная, 2, 634003;

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г. Томск,  
пр. Академический, 2/1, 634021;

E-mail: [kurzina99@mail.ru](mailto:kurzina99@mail.ru)

**STRUCTURAL PHASE STATE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS  
MODIFIED BY ALUMINUM ION IMPLANTATION**

A.V. Nikonenko<sup>1</sup>, N.A. Popova<sup>2</sup>, E.L. Nikonenko<sup>2</sup>, M.P. Kalashnikov<sup>3</sup>

Supervisor: I.A. Kurzina<sup>1</sup>, DSc, Associate Professor

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq. 2, 634003

<sup>3</sup>Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS

E-mail: [kursina99@mail.ru](mailto:kursina99@mail.ru)

***Annotation.** The paper presents TEM analysis of microstructure, phase composition, and mechanical properties of commercially pure titanium. These properties of two types of grains are compared before and after modification of titanium by aluminum ions, namely: large grains (1,4  $\mu\text{m}$ ) and small (0,5  $\mu\text{m}$ ) grains. The analysis shows that ion implantation results in a considerable improvement of mechanical properties of both large and small grains throughout their implantation depth. However, with increase of the grain size, the stress in the ion-modified surface layer decreases while in the subsurface layer it increases.*

Изучение процессов фазообразования, которые протекают при имплантации ионами алюминия титановых материалов, находящихся в различных структурных состояниях (на мезо- и микроуровнях), является актуальной задачей. Можно предположить, что в материалах, характеризующихся неоднородным зерненным состоянием, когда присутствуют как мелкие зерна, соответствующие микроуровню (до 0.5 мкм), так и крупные зерна с размером 0.5-5 мкм (мезоуровень), в условиях ионной имплантации могут протекать физические процессы по другим механизмам, отличным от материалов, однородных по размеру зерна.

Цель настоящей работы – анализ и сравнение результатов исследования микроструктуры, фазового состава и прочностных составляющих, входящих в предел текучести, мишени титана, находящегося в полизеренном состоянии, до и после имплантации ионами алюминия. Под полизеренным состоянием

---

<sup>3</sup> Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки России № 3.295.2014/К



материала мы понимаем одновременное присутствие в образце микрозерен (до 0.5 мкм) и мезозерен (0.5-5 мкм).

**Материал и методика эксперимента.** Объектом исследования являлись образцы технически чистого титана, полученные и имплантированные методом, подробно описанном ранее. Изучение структуры и фазового состава проведено методом в исходном состоянии (до имплантации) и в двух областях модифицированного слоя: область I на глубине 0-150 нм и область II – на глубине ~300 нм от облученной поверхности.

**Результаты и их обсуждение.** Условия приготовления сплава были такими, что в нем сформировались два типа зерен, которые сохраняются и после имплантации. Зерна первого типа имеют размер в интервале 0.1-0.5 мкм (малые зерна – МЗ). Их средний размер – 0.40 мкм. Второй тип зерен имеет размер в интервале 0.5-4.0 мкм (крупные зерна – КрЗ). Их средний размер – 1.40 мкм. Доля МЗ невелика и составляет 10%, и располагаются они преимущественно в тройных стыках КрЗ.

Ранее нами было установлено, что ионная имплантация алюминием приводит к модификации элементного состава поверхностных слоев титана. Известно, что алюминий (легирующая примесь) распределяется не одинаково как по глубине имплантированного слоя, так и относительно мелких и крупных зерен титана. Алюминий первоначально формирует твердый раствор при этом, чем больше Ti-зерно, тем больше концентрация алюминия в твердом растворе. Мелкие зерна обеднены алюминием относительно крупных зерен. В результате неравномерного распределения легирующей примеси по материалу фазовый состав в МЗ и КрЗ различается.

Исследования показали, что в области I имплантированного слоя оба типа зерен не только сохраняются, но доля МЗ даже возрастает до 30%. Средние размеры МЗ и КрЗ уменьшаются. В области II также присутствует два типа зерен. Доля МЗ такая же, что и в материале до имплантации (10%). Средний размер КрЗ также оказывается на уровне исходного состояния, МЗ – такой же, что и в области I.

Имплантация Al в Ti в КрЗ приводит к образованию вторичных фаз  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ , суммарное количество которых в области I составляет 3% от объема материала, а в области II – 10%. При этом формирование фазы  $Ti_3Al$  наблюдается по всему объему ионно-легированного слоя, фазы  $TiAl_3$  – только в середине имплантированного слоя по границам зерен. В МЗ эти фазы не образуются. Окислы  $TiO_2$  образуются во всех зернах и по всему объему ионно-легированного слоя.

Таким образом, КрЗ и МЗ отличаются не только составом фаз, но и их количеством. Установлено, во-первых, чем больше размер зерна, тем больше доля выделяющихся фаз, во-вторых, в области II ионно-легированного слоя титана объемная доля выделяющихся фаз всегда выше и, в-третьих, в каждой области ионно-легированного слоя титана и в каждом типе зерен больше всего выделяется частиц  $TiO_2$ .

В КрЗ и МЗ различен не только качественный и количественный фазовый состав, но и дефектная структура. Различия сохраняются как до, так и после ионной имплантации. До ионной имплантации в материале присутствуют дислокации и дислокационные переплетения. С уменьшением размера зерна титана увеличивается плотность дислокаций. После ионной имплантации в поверхностных слоях наблюдается изменение дислокационной структуры. На поверхности скалярная плотность дислокаций уменьшается, а избыточная увеличивается. Дислокационная структура – в основном сетчатая. По мере удаления от облученной поверхности величина скалярной плотности дислокаций возрастает как в КрЗ, так и в МЗ, но с разной интенсивностью и при этом превышает исходное состояние в обеих областях.

Сформированная дислокационная структура создает внутренние напряжения (напряжения сдвига)  $\sigma$ . Оказалось, что, во-первых, по мере удаления от облученной поверхности величина  $\sigma$  возрастает во всем объеме материала. Во-вторых, зависимости  $\sigma$  от размеров зерен аналогичны зависимостям  $\rho$ . В-третьих, МЗ характеризуются большими напряжениями в сравнении с КрЗ.

Сформированная дислокационная структура, наряду со скалярной плотностью дислокаций, характеризуется высоким значением избыточной плотности дислокаций ( $\rho_{\pm}$ ), которая также вызывает высокие внутренние напряжения – моментные (или локальные) напряжения  $\sigma_{\partial}$ . Амплитуда моментных напряжений в КрЗ и МЗ, а также в среднем по каждой области имплантированного слоя различаются. Имплантация привела к формированию упруго-пластических моментных напряжений, амплитуда которых существенно превышает величину скалывающих напряжений предела текучести.

На основании полученных количественных параметров структуры был выполнен расчет предела текучести отдельно для КрЗ и МЗ:  $\sigma = \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_{me} + \Delta\sigma_z + \Delta\sigma_{op} + \sqrt{(\Delta\sigma_{\partial}^2 + \Delta\sigma_a^2)}$ . Результаты расчета представлены на рисунке. Подчеркнем, что в исходном состоянии независимо от размера зерна

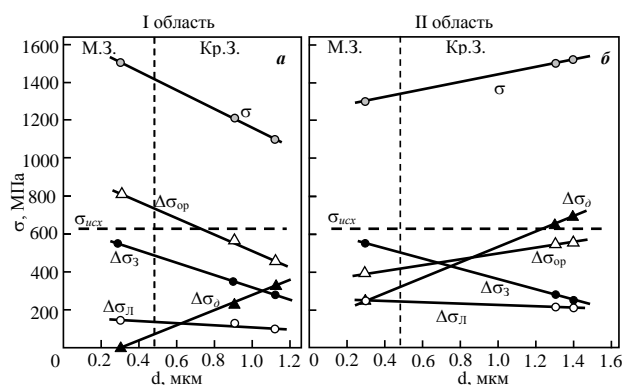


Рис. 1. Зависимость предела текучести  $\sigma$  и вкладов отдельных механизмов упрочнения от размера зерна  $\alpha$ -Ti по глубине ионно-легированного слоя титана: а – I область; б – II область.  $\sigma_{исх}$  – предел текучести исходного материала. Вертикальной пунктирной линией разделены области мелких и крупных зерен

исследуемый сплав является полностью однофазным сплавом –  $\alpha$ -Ti. Поэтому вклад в упрочнение материала, обусловленный наличием вторичных фаз  $\Delta\sigma_{op}$ , отсутствует. Упрочнение дальнедействующими полями напряжений также полностью отсутствует. Составляющие  $\Delta\sigma_n$  (напряжение трения дислокаций в кристаллической решетке  $\alpha$ -Ti) и  $\Delta\sigma_{me}$  (упрочнение твердого раствора на основе  $\alpha$ -Ti атомами легирующих элементов Al, C, O) также вносят в общее упрочнение минимальный вклад, так как, согласно нашим данным ОЖЕ-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, в твердом растворе исходного сплава углерод и кислород отсутствуют. Поэтому упрочнение материала в исходном состоянии будет определяться  $\Delta\sigma_z$  (упрочнение за счет границ зерен) и  $\Delta\sigma_{\partial}$  (упрочнение дислокациями «леса», которые перерезают скользящие дислокации).

Из рисунка, видно, что как в КрЗ, так и в МЗ ионная имплантация приводит к существенному упрочнению по всей толщине имплантированного слоя. Однако влияние размера зерна на величину  $\sigma$  в областях I и II различно. А именно, вблизи поверхности ионно-легированного слоя (в области I) величина  $\sigma$  по мере увеличения размера зерна уменьшается, а в области II – возрастает.

## SETUP FOR CHARACTERIZATION OF INDIRECT CONVERTING X-RAY DETECTORS

A.H. Ozdiev, D.A. Karpov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.Yu. Kryuchkov

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

E-mail: [ozdiev@tpu.ru](mailto:ozdiev@tpu.ru)

## СИСТЕМА ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ НЕПРЯМЫХ ДЕТЕКТОРОВ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.Х.Оздиев, Д.А. Карпов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ю. Крючков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [ozdiev@tpu.ru](mailto:ozdiev@tpu.ru)

***Аннотация.** Современные источники рентгеновского излучения позволяют изучение динамических процессов в таких областях как биология, медицина, материаловедение и тд. Точность процесса измерения напрямую зависит от возможностей системы детектирования. Быстродействующие цифровые камеры являются ключевыми элементами не прямой системы детектирования. Данные камеры обладают набором параметров влияющих на качество получаемых данных. Два основных типа быстродействующих камер, используемых в системах непрямого детектирования, отличаются только архитектурой сенсора: ПЗС и КМОП сенсоры. В настоящей работе мы представляем установку для получения характеристик данных сенсоров Visible Light Setup (VLS), разработанную в Институте Синхротронного Излучения Технологического Института Карлсруэ. Собранный установка позволяет проводить оценку таких характеристик камер, как: неоднородности сенсора, дефектные пиксели, линейность, шумовые характеристики, спектральная чувствительность и тд. Результаты работы позволяют точную оценку параметров камеры непосредственно перед проведением эксперимента на станциях синхротронного излучения благодаря дополнительно произведенной автоматизации процесса оценки и обработки данных.*

Current state of X-ray radiation sources allows investigation of dynamic processes. Dynamic processes studied at synchrotron radiation sources require fast frame rate from the detector system and its ability to keep with high flux imposed by the source of radiation. This can be realized by using Indirect converting X-ray detectors. The main component of indirect converting detector is an integrating camera. Majority of integrating cameras are based on either CCD or CMOS sensor architecture. One of the main characteristics of available CCD and CMOS cameras are linearity, noise, sensor non-uniformities, and spectral response. Camera manufacturer provides specifications of the cameras with the required characteristics. However the specifications are given for the product line and not for each individual camera. Extracting the parameters from individual devices will allow better experimental planning and better understanding of the final results. Moreover indirect

converting detector system poses a modular system which can be finely configured for the demand of a particular experiment. Knowing the specifications of the system components allows construction of the mathematical model for the system and it's tuning for the experiment needs.

There are two different approaches for the cameras comparison. One can perform straightforward side-by-side test of different cameras. The side-by-side approach is time consuming and generally not quantitative and reproducible. Another possible solution is a standardized test procedure based on qualitative and quantitative measurements. Photon transfer method (PTM) is the method that allows cameras comparison according to the measurements of their most critical parameters. In the PTM the camera is considered as a black box and all the parameters are derived based on utilization of system theory approach.

The mathematical model of camera sensor can be described as following:

$$S_y^2 = K^2 S_d^2 + S_q^2 + K(m_y - m_{y, \text{dark}}),$$

$$m_y = m_{y, \text{dark}} + R m_p$$

where  $\sigma_y^2$  is variance of the noise,  $\sigma_d^2$  is dark noise variance,  $\sigma_q^2$  is quantization noise,  $\mu_y$  is mean gray value,  $\mu_{y, \text{dark}}$  is mean dark value,  $R$  is responsivity, and  $K$  is overall system gain [1]. The equation above is based on a physical sensor model and essentially shows the process where a number of photons incident on a sensor surface are converted into digital electronic signal with noise characteristics influencing the signal quality. The basic idea of PTM is to measure input signal on the camera sensor and while varying it investigate the response characteristics of the sensor by evaluating the output signal under certain assumptions.

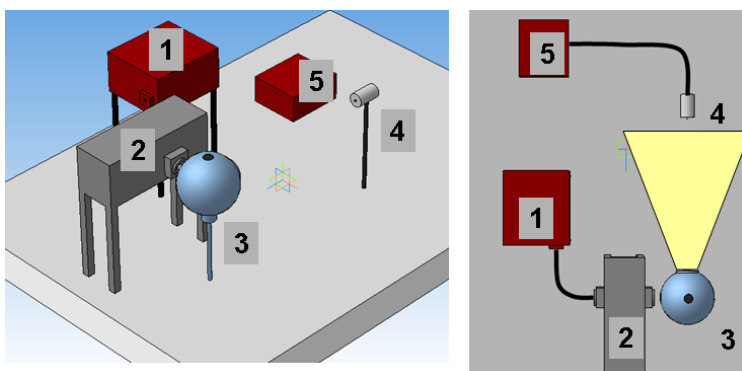


Fig. 1. Scheme of the VLS setup

To implement the measuring principles of PTM a Visible Light Setup (VLS) was designed and assembled at the Detector Laboratory of ANKA synchrotron light source. Figure 1 shows the arrangement of the setup. As a source of visible light the halogen light source (1) was selected due to the simplicity of utilization and broad wavelength spectrum. The narrow wavelength range is then selected by monochromator (2) and directed into the integrating sphere (3). The purpose of integrating sphere is to remove spatial characteristics of light beam and to produce uniform illumination of the calibrated photodiode (4), which is used to evaluate amount of photons per unit area at a given distance. Entering the integrating sphere light undergoes multiple reflections from highly diffusing surface which results in vanished spacial characteristics of light and the distribution of photons can be assumed to be Poisson-like.

Two important calibration procedures were performed to assure the high precision of the system. The first measurement performed was to evaluate time stability of the system and homogeneity of radiation over area at which sensor under test will be then characterized. Results of the measurements show temporal instability of

0.61 % [2] and the inhomogeneity of illumination over 4 cm by 4 cm area was measured to be 3%. Which lies within reasonable range according to the standard for camera specifications produced by European Machine Vision Association (EMVA) [3].

Another important calibration was the estimation of photodiode linearity. The measurement was performed by varying the distance between output of integrating sphere and a sensor of the photodiode. The evaluation was then carried out by fitting how close is the intensity distribution to a reciprocal law of light intensity decay. The results show high linearity of the photodiode used in the system [4].

To ensure high reproducibility of the measurement results and to reduce complexity of operation for the end-users the automation of the setup was performed based on the standardized hierarchy of classes and API which allows independent access to the device components. We've used Concert Control System [5] to integrate setup components and to write algorithms for automatic measurement and evaluation procedures.

Two identical models of PCO cameras were used to show system performance. We have used high-end PCO.edge cameras which are one of the best available cameras according to the dynamic range and noise properties. The measurement results are shown in the Table 1.

The results for camera characterization show that the specifications differ from the real camera performance. Knowing the camera characteristics allows better detectors and experiment tuning especially at the measurements of dynamic processes performed at the edge of system capabilities. Designed setup allows characterization of the cameras directly before the beamline measurements since the automation procedure allows the test run and evaluation to be carried out within 1.5 hour timeframe. Further development of the system will include detector optics tests and modeling of the experiment parameters.

Table 1

Measurement results for PCO.edge cameras

	Parameter	Specifications	Camera 1	Camera 2
1	Quantum efficiency, $\eta$	54 %	59.8 %	64.9 %
2	Sensitivity threshold, $\mu_{p,min}$	Not Specified	2.86 photons	2.62 photons
3	Dynamic range, DR	27 000	18 198	18 365
4	Full-well capacity, $\mu_{e,sat}$	Not Specified	31 124 e <sup>-</sup>	31 228 e <sup>-</sup>
5	Dark current noise, $\sigma_d$	1.1 e <sup>-</sup>	2.26 e <sup>-</sup>	2.29 e <sup>-</sup>

## REFERENCES

1. James R. Janesick Scientific Charged-Coupled Devices. – SPIE Publications, 2001. – 920 pp.
2. Karpov D.A., T. dos Santos Rolo, Design of a visible light setup for the characterization of indirect conversion X-ray detector components, Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук", Томск 24-27 апреля 2012 г.
3. Standard for characterization of image sensors and cameras. 29 November 2010. Release number 3.0
4. Karpov D.A., T. dos Santos Rolo, Evaluation of a visible light setup for the characterization of indirect conversion X-ray detector components, Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых ученых "Перспективы развития фундаментальных наук", Томск 24-27 апреля 2012 г.
5. Concert light-weight experiment control system, <https://github.com/ufo-kit/concert>

**ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ПОД СЖИМАЮЩЕЙ НАГРУЗКОЙ НА РАЗВИТИЕ ТЕРМОУПРУГИХ  
B2-R-B19' МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В <111>-МОНОКРИСТАЛЛАХ  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$**

К.С. Осипович, Н.Г. Ветошкина

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко; профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [osipovich\\_k@mail.ru](mailto:osipovich_k@mail.ru)

**THE EFFECT OF STRESS-ASSISTED AGING ON THE B2-R-B19' THERMOELASTIC  
MARTENSITIC TRANSFORMATIONS IN <111>-ORIENTED  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  SINGLE CRYSTALS**

K.S.Osipovich, N.G. Vetoshkina

Scientific Supervisor: Assistant professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences E.Y. Panchenko;

Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences Y.I. Chumlyakov

National Research Tomsk State University

Lenina Str., 36, Tomsk, Russia, 634050

E-mail: [osipovich\\_k@mail.ru](mailto:osipovich_k@mail.ru)

***Annotation.** In the present study the effects of stress-assisted aging of  $[111]$ -oriented  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  single crystals on the stress-induced B2-R-B19' thermoelastic martensitic transformations are investigated. It is experimentally established that aging at 823 K for 1h in a free condition results in precipitation of four variants of  $Ti_3Ni_4$  particles of  $350(\pm 30)$  nm in size oriented along four crystallographically equivalent  $\{111\}$  planes. Upon aging under compression stress of 150 MPa along  $[111]$  direction only one variant of  $Ti_3Ni_4$  grows located perpendicularly to the deformation axis. Precipitation of one variant of  $Ti_3Ni_4$  particles in the stress-assisted aged  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  single crystals leads to appearance of homogeneous long-range internal stress field and defines the main features of stress-induced B2-R-B19' transformation and observation the two-way shape memory effect.*

Известно [1,2], что в широко используемых богатых никелем сплавах TiNi ( $C_{Ni} \geq 50.6$  ат. %) управлять температурами термоупругих B2-R-B19' мартенситных превращений (МП), прочностными свойствами высокотемпературной B2-фазы и функциональными свойствами – эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичностью (СЭ) возможно за счет выделения дисперсных частиц  $Ti_3Ni_4$  размером от 10 до 500 нм при старении в интервале температур 623÷823 К. Дисперсные частицы  $Ti_3Ni_4$  имеют линзовидную форму с нормалью к плоскости габитуса  $\{111\}_{B2}$ . Если старение проводить при отсутствии внешних напряжений, то происходит выделение четырех кристаллографически эквивалентных вариантов частиц. Кристаллографические варианты частиц  $Ti_3Ni_4$ , эквивалентные при старении кристалла без нагрузки, под действием растягивающей/сжимающей внешней нагрузки будут обладать разной упругой энергией. В работе [3] показано, что старение под сжимающей нагрузкой  $[111]$  кристаллов будет приводить к росту одного варианта частиц. Систематических исследований влияния числа кристаллографических вариантов частиц  $Ti_3Ni_4$  различного размера и объемной доли на развитие термоупругих МП при охлаждении/нагреве и под нагрузкой на монокристаллах сплавов Ti-Ni ранее не проводилось. В



настоящей работе ставилась задача на  $[\bar{1}11]$ -монокристаллах  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ , состаренных при 823 К, 1 ч. в свободном состоянии и под сжимающей нагрузкой 150 МПа, исследовать развитие термоупругих В2- $R$ -В19' МП под нагрузкой в зависимости от числа вариантов дисперсных частиц  $Ti_3Ni_4$ . Такие исследования представляют интерес как для дальнейшего развития теории термоупругих МП в структурно-неоднородных материалах, так для практического использования при выборе структурного состояния для разработки сплавов  $TiNi$  с заданными свойствами. Подробно методика эксперимента представлена в [2].

Методами просвечивающей электронной микроскопии показано, что в кристаллах, состаренных в свободном состоянии, образуются четыре варианта частиц  $Ti_3Ni_4$  размером в длину  $350 \pm 30$  нм с плоскостями габитуса типа  $\{111\}$  (рис.1 а). В кристаллах, состаренных под нагрузкой, растет один вариант частиц с нормалью к плоскости габитуса частицы параллельной направлению сжатия  $[\bar{1}11]$  (рис.1 б).

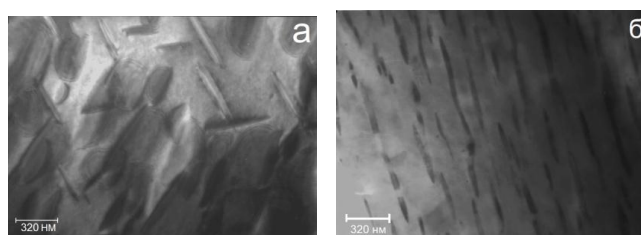


Рис. 1. Микроструктура монокристаллов  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$ , состаренных при 823 К, 1 ч в свободном состоянии (а) и под сжимающей нагрузкой 150 МПа вдоль  $[\bar{1}11]$ -направления (б)

Результаты исследования влияния числа вариантов частиц на развитие термоупругих В2- $R$ -В19' МП под нагрузкой, СЭ представлены на рис. 2-4. Экспериментально установлено, что характеристические температуры МП ( $M_s$ ,  $M_f$  - температуры начала и конца прямого  $R$ -В19' МП и  $A_s$ ,  $A_f$  - температуры начала и конца обратного В19'- $R$  МП), критические напряжения образования мартенсита определяются числом вариантов дисперсных частиц  $Ti_3Ni_4$ . На кривых  $\sigma(\epsilon)$  для кристаллов  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  с одним вариантом частиц обнаружено два предела текучести: первый предел текучести  $\sigma_{cr1}$  при  $M_s < T < T_R$  ( $T_R \sim 325$  К - температура начала В2- $R$  МП) связан с переориентацией кристаллов  $R$ -мартенсита под нагрузкой и слабо уменьшается с ростом температуры испытания. В исследуемых кристаллах при  $\sigma < \sigma_{cr2}$  после снятия нагрузки деформация  $\sim 0,5\%$ , возникающая за счет переориентации  $R$ -фазы, является необратимой в отличие от состаренных при 673 К кристаллов  $Ti_{49,2}Ni_{50,8}$  с одним вариантом частиц размером 30-40 нм [2]. Второй предел текучести  $\sigma_{cr}^2$  характеризуется более высокими значениями напряжений и при  $T > M_s$  линейно возрастает с ростом температуры в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса [1], что связано с развитием  $R$ -В19' МП под нагрузкой (рис.3). В кристаллах, состаренных без нагрузки, первый предел текучести  $\sigma_{cr1}$  в температурном интервале  $M_s < T < T_R$  четко не проявляется (рис.2).

Как видно из рис.3, в кристаллах с 1 вариантом частиц температура начала  $R$ -В19' МП под нагрузкой  $M_{S2}$ , которая соответствует температуре минимума на зависимости  $\sigma_{cr}(T)$ , на 18 К больше, чем для кристаллов с 4 вариантами частиц  $M_{S1}$ . Уровень напряжений  $\sigma_{cr}(M_s)$  уменьшается в кристаллах с 1 вариантом частиц  $\sigma_{cr}(M_{S2}) = 43(\pm 5)$  МПа по сравнению с 4 вариантами  $\sigma_{cr}(M_{S1}) = 53(\pm 5)$  МПа, что обусловлено уменьшением сил сопротивления при развитии МП под нагрузкой.



Сверхэластичность, полная обратимость заданной деформации при  $T > A_f$  при снятии нагрузки, обусловлена развитием R-B19' МП под нагрузкой и в кристаллах с 1 вариантом частиц начинается при более высоких температурах в соответствии с увеличением  $A_f$  по сравнению с кристаллами с 4 вариантами (рис.2). Температурный интервал СЭ составляет 30 К не зависимо от количества вариантов дисперсных частиц.

Старение в свободном состоянии приводит к образованию 4-х вариантов полукогерентных частиц  $Ti_3Ni_4$  и локальные поля напряжений, возникающие из-за различия атомных параметров решеток частицы и матрицы, от соседних частиц компенсируют друг друга. Старение под действием сжимающей нагрузки приводит к существованию в материале внутренних дальнodelствующих полей напряжений, образующихся за счет суммирования локальных полей напряжений от 1 варианта частиц. Внутренние дальнodelствующие поля напряжений в состаренных под нагрузкой монокристаллах  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  способствуют, во-первых, увеличению характеристических температур МП аналогично действию внешних напряжений в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса [1]. Во-вторых, при охлаждении в свободном состоянии в кристаллах с 1 вариантом частиц образуется ориентированный в соответствии с внутренними полями напряжений R-мартенсит, который переориентируется при приложении внешних растягивающих напряжений, достигающих критических напряжений  $\sigma_{cr1}$ . В-третьих, рост ориентированного мартенсита при охлаждении в свободном состоянии кристаллов  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$  с 1 вариантом частиц подтверждается наблюдением в них двустороннего ЭПФ (рис. 4). Образец при охлаждении самопроизвольно испытывает деформацию  $\sim 2,3\%$ , которая является полностью обратимой при нагреве.

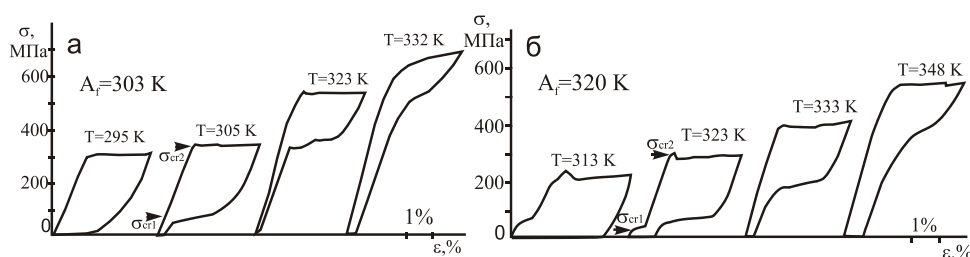


Рис.2. Кривые  $\sigma(\epsilon)$  в зависимости от температуры испытания  $T$  при растяжении  $\langle 111 \rangle$ -кристаллов  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ , состаренных при 823 K/1 ч без нагрузки (а) и под сжимающей нагрузкой (б)

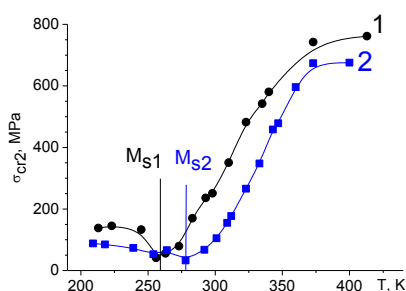


Рис. 3. Температурная зависимость  $\sigma_{cr2}$  для  $\langle 111 \rangle$ -монокристаллов  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ , состаренных при 823 K, 1 ч: кривая 1 - в свободном состоянии; кривая 2 - под сжимающей нагрузкой.

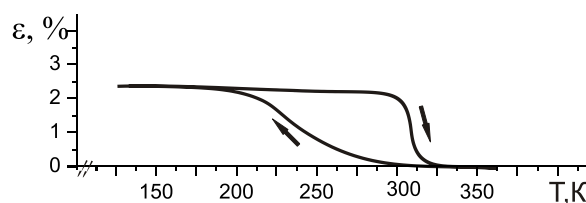


Рис. 4. Двусторонний эффект памяти формы в  $\langle 111 \rangle$ -монокристаллов  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ , состаренных при 823 K, 1 ч под сжимающей нагрузкой.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 16.1346.2014/К

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys.// Progress in Materials Science. – 2005. – V. 50. – С. 511–678.
2. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю. и др. Ориентационная зависимость эффектов памяти формы и сверхэластичности в монокристаллах CoNiGa, NiMnGa, CoNiAl, FeNiCoTi, TiNi// Известия ВУЗов. Физика.- 2004.- Т. 47.– С. 4-20.
3. Chen L.Q., Li D.Y. Selective variant growth of coherent  $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$  precipitate in a TiNi alloy under applied stresses // Acta Mater. – 1997. – V. 45. – P. 471–479.

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА В УСКОРИТЕЛЕ  
ТЕМП-4М**

В.Г. Пак, И.П. Хайлов

Научный руководитель: проф., д. ф-м. н.А.И. Пушкарёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [nitro-guy@mail.ru](mailto:nitro-guy@mail.ru)

**STABILITY OF ENERGY DENSITY DISTRIBUTION OVER THE CROSS SECTION IN THE MIP  
SERIES OF PULSES**

V.G. Pak I.P. Khaylov,

Scientific supervisor: Prof., Dr. A.I. Pushkarev

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

E-mail: [nitro-guy@mail.ru](mailto:nitro-guy@mail.ru)

***Annotation.** The paper presents the results of a study of stability of energy density distribution over the cross section in the mip series of pulses. The experiments were carried out with the TEMP-4M ion accelerator, which consist of a capacitive storage - Marx generator, a water Blumlein pulse forming line and a diode with self magnetic insulation. We have found that when the primary spark gap, and in a controlled manner when starting pulse of negative polarity energy density distribution in the cross section IPI varies from pulse to pulse in the pulse series marginally.*

Наиболее важными параметрами генератора пучка заряженных частиц, определяющие возможность его технологического применения, являются ресурс непрерывной работы и стабильность параметров в серии импульсов. Анализ стабильности ускоряющего напряжения, плотности энергии МИП в ускорителе ТЕМП-4М [1] мы проводили при работе на согласованную резистивную нагрузку (4.7 – 5 Ом) и при работе на диод с магнитной самоизоляции электронов. Анализ выполнен по сериям измерений по 50 импульсов в каждой серии. Интервал между импульсами 10 секунд, интервал между сериями (5–10) минут.

Основным фактором, определяющим изменение свойств изделия при воздействии на мишень импульсных ионных пучков гигаватной мощности, является тепловое воздействие, а не имплантация ионов. Поэтому для оптимизации режима обработки изделий таким пучком важен прежде всего контроль плотности энергии пучка и его распределения по сечению МИП.

Основная часть исследований стабильности плотности энергии выполнена на полосковом фокусирующем диоде. Для улучшения фокусировки пучка на заземленный электрод диода установлен сплошной экран, выполненный из нержавеющей стали толщиной 1 мм [2]. На Рис.1 показана фотография полоскового фокусирующего диода и распределение плотности энергии пучка в поперечном сечении.

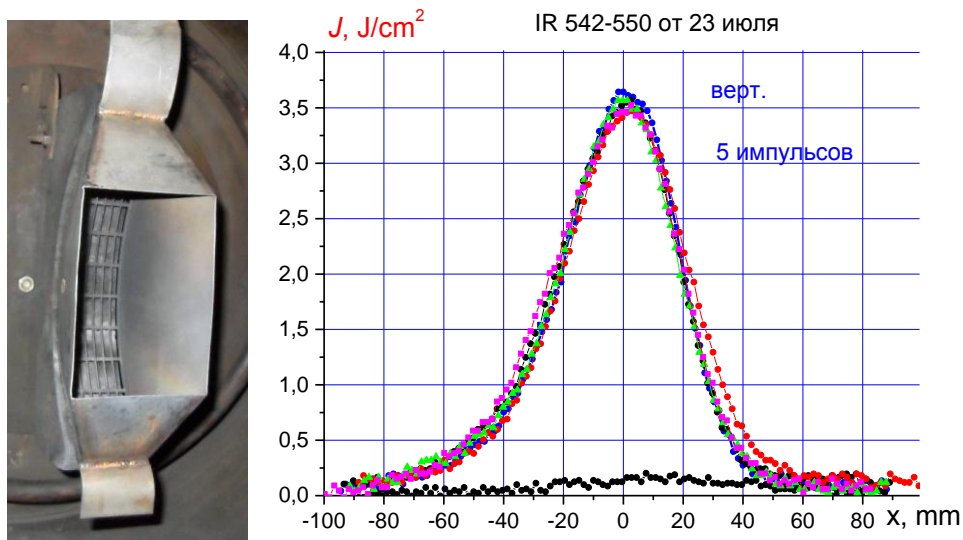


Рис.1 – Фотография фокусирующего диода с экраном и распределение плотности энергии пучка по сечению в фокусной плоскости в вертикальном сечении (5 последовательных импульсов)

Результаты статистического анализа полной энергии и плотности энергии МИП, формируемого фокусирующим полосковым диодом при работе с интервалом 120 секунд сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Стабильность генерации МИП в серии импульсов

	Среднее значение в серии и sd			
	$U$ , kV	$I$ , kA	$Q$ , Дж	$q$ , Дж/см <sup>2</sup>
Серия 1	244 кВ $\pm$ 9%	68 кА $\pm$ 8%	103 Дж $\pm$ 11%	4,2 Дж/см <sup>2</sup> $\pm$ 8%
Серия 2	-	66 кА $\pm$ 5%	100 Дж $\pm$ 8%	3,8 Дж/см <sup>2</sup> $\pm$ 10%
Серия 3	-	56 кА $\pm$ 4%	83 Дж $\pm$ 10%	3,8 Дж/см <sup>2</sup> $\pm$ 9%
Серия 4	255 кВ $\pm$ 5%	59 кА $\pm$ 5%	66 Дж $\pm$ 9%	2,7 Дж/см <sup>2</sup> $\pm$ 11%

Стандартная девиация плотности ионного тока в фокусирующем диоде в двухимпульсном режиме составляет (18-20)% в серии импульсов при нестабильности параметров ускорителя ТЕМП-4М не более 10 %. Но стабильность плотности энергии в серии импульсов оказалась значительно выше.

Управляемый режим работы основного разрядника повысил стабильность работы ионного диода. На Рис.212 показана фотография полоскового фокусирующего диода и распределение плотности энергии в поперечном сечении ионного пучка, формируемого фокусирующим полосковым диодом.

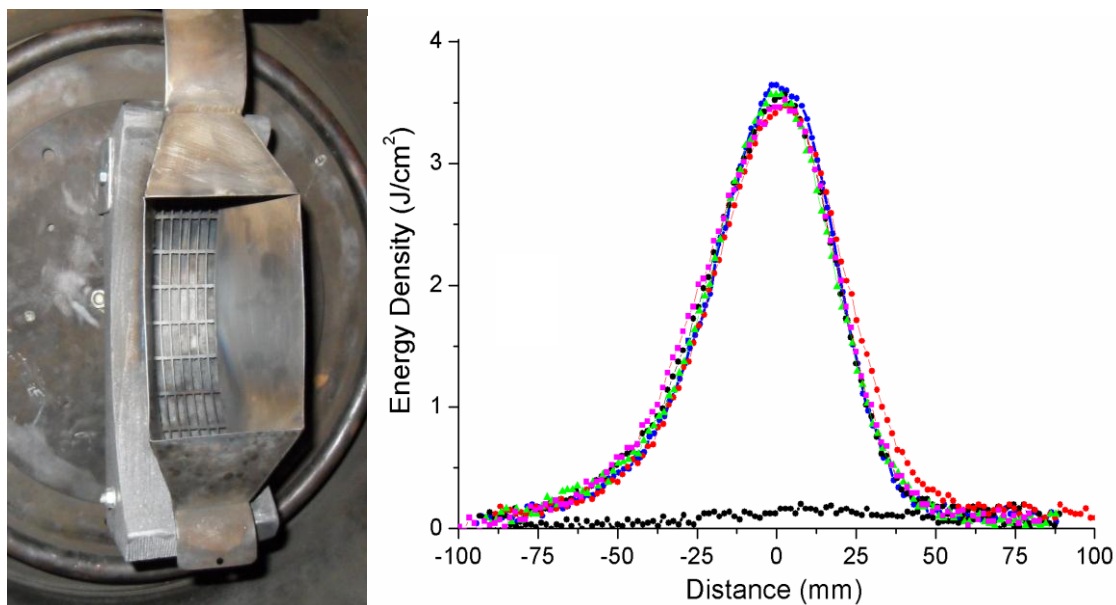


Рис.21 – Фото фокусирующего диода и распределение в вертикальном сечении плотности энергии МИП.  
Пять последовательных импульсов

Выполненные исследования показали, что при работе основного разрядника в управляемом режиме и при запуске импульсом отрицательной полярности[3, 4] распределение плотности энергии в поперечном сечении МИП меняется от импульса к импульсу незначительно в серии импульсов. . Использование управляемого режима работы основного разрядника позволило снизить напряжение зарядки ДФЛ до величины, составляющей 0.9-0.95 от напряжения самопробоя основного разрядника, а энергию в ГИН - до 2.5 кДж при той же энергии, запасаемой в ДФЛ. Это также повысило стабильность работы ускорителя и его ресурс.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Pushkarev A.I., Isakova Yu.I., Khailov I.P. // Laser and particle beams (2013), volume 31, issue 03, pp. 493-501.
3. Ковальчук Б.М., Кремнев В.В., Поталицын Ю.Ф. Сильноточные наносекундные коммутаторы.— Новосибирск: Наука, 1979. 175 с.
4. Бойко Н.И., Евдошенко Л.С., Зароченцев А.И., Иванов В.М. Развитие представлений о механизмах срабатывания триггеров и их рациональной конструкции (обзор) // Електротехніка і Електромеханіка. 2009. №5, с. 49 – 55.

**ТЕРМОУПРУГИЕ  $\gamma$ - $\alpha'$  МАРТЕНСИТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ  
И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ FeNiCoAlNb(B)**

М.Ю. Панченко, О.А. Куц

Научные руководители: гл. н. с., д.ф.-м.н. И.В. Киреева, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков  
Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36  
E-mail: [bolga@sibmail.com](mailto:bolga@sibmail.com)

**THERMOELASTIC  $\gamma$ - $\alpha'$  MARTENSITIC TRANSFORMATION WITH SHAPE MEMORY EFFECT  
AND SUPERELASTICITY IN SINGLE CRYSTALS OF ALLOYS FeNiCoAlNb(B)**

M.U. Panchenko, O.A. Kuts

Scientific Supervisors: chief researcher, Dr. I.V. Kireeva, Prof., Dr. Yu.I. Chumlaykov  
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Str.36, 634050  
E-mail: [bolga@sibmail.com](mailto:bolga@sibmail.com)

**Annotation.** *The dependence of the shape memory effect and superelasticity at tension are investigated on [001] single crystals alloys aged at  $T=973$  K, 5 hours. It is shown that at aging at  $T=973$  K, 5 hours the single crystals FeNiCoAlNb(B) alloys possess superelasticity, temperature range its depends on the composition of the alloy: FeNiCoAlNb alloy  $\Delta T_{SE}=216$  K, the FeNiCoAlNbB alloy  $\Delta T_{SE}=161$  K. It was found that alloying alloys by boron leads to a reduction of the start temperature  $M_s$  martensitic transformation during cooling and an increase of the thermal and mechanical hysteresis.*

В последнее время идет интенсивная разработка новых сплавов на основе железа с высокими прочностными и функциональными (эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичностью (СЭ)) свойствами для использования их в качестве сенсоров, датчиков и актюаторов. Известно [1, 2], что при наблюдении ЭПФ и СЭ в сплавах на основе железа важную роль играет не только выделение упорядоченной  $\gamma'$ -фазы, но и химический состав сплавов [1, 2]. Так, в поликристаллах сплава FeNiCoAlTaB с острой текстурой  $\{035\}\langle 100 \rangle$  при деформации растяжением обнаружены аномально большие значения СЭ до 13%, чего не наблюдается в поликристаллах сплава FeNiCoAlTa без бора. Это связано с тем, что бор подавляет прерывистый распад и выделение хрупкой  $\beta$ -фазы по границам зерен.

В настоящей работе представлены результаты исследования развития термоупругих  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП ( $\gamma$  – ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка,  $\alpha'$  – ОЦТ – тетрагональная объемноцентрированная решетка) под нагрузкой в [001] монокристаллах сплавов Fe-28Ni-17Co-11,5Al-2,5Nb(B) (ат.%), состаренных при  $T = 973$  К, 5 ч при деформации растяжением. Эксперименты на монокристаллах позволяют выяснить влияние легирования бором на ЭПФ, СЭ, температурный и механический гистерезис при отсутствии границ зерен. Для исследования была выбрана [001] ориентация, поскольку монокристаллы данной ориентации обладают максимальным теоретическим значением деформации решетки при  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП  $\varepsilon_d^{[001]}=8,7\%$  [1].

На рис. 1 представлены результаты исследований температурной зависимости осевых напряжений  $\sigma_{0,1}$  для [001] монокристаллов сплавов FeNiCoAlNb(B), состаренных при  $T = 973$  К, 5 ч при деформации растяжением. Видно, что зависимость  $\sigma_{0,1}$  для сплавов FeNiCoAlNb(B) в температурном интервале 77 –

550 К имеет две стадии, характерные для сплавов, которые испытывают МП под нагрузкой. На первой

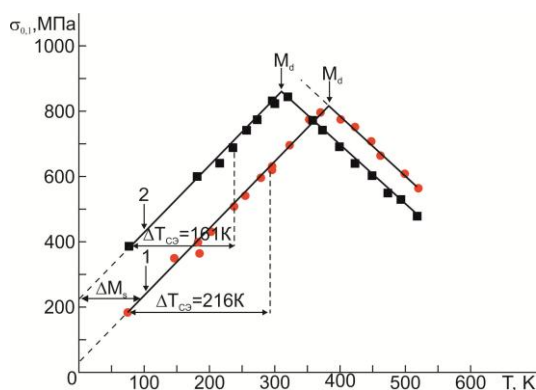


Рис. 1. Температурная зависимость напряжений  $\sigma_{0,1}$  для [001] монокристаллов сплава 1) FeNiCoAlNb; 2) FeNiCoAlNbB, состаренных при  $T = 973$  К, 5 ч при деформации растяжением

стадии при  $77 \text{ К} < T < M_d$  ( $M_d$  – температура, при которой напряжения образования мартенсита под нагрузкой равны напряжениям течения высокотемпературной фазы) происходит увеличение  $\sigma_{0,1}$  с ростом температуры, которое описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса [1]:

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} \quad (1)$$

Здесь  $\Delta H$  – изменение энтальпии при  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП;  $\varepsilon_0$  – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла;  $T_0$  – температура химического равновесия  $\gamma$ -и  $\alpha'$ -фаз. Анализ рис. 1 показывает, во-первых, что легирование бором характеризуется понижением температуры начала МП  $M_s$  (экстраполирование на  $\sigma_{0,1}=0$  кривых  $\sigma_{0,1}(T)$ ) при охлаждении, и температуры

$M_d$ , следовательно, бор приводит к стабилизации высокотемпературной фазы. Во-вторых, легирование бором повышает уровень исходной фазы. Величина  $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$  при этом в кристаллах с бором и без бора оказывается одинаковой и равной  $\alpha_{Nb} = \alpha_{NbB} = 2,05$  МПа/К. Вторая стадия характеризуется нормальной зависимостью  $\sigma_{0,1}(T)$ , которая обычно наблюдается при деформации скольжением в ГЦК-кристаллах.

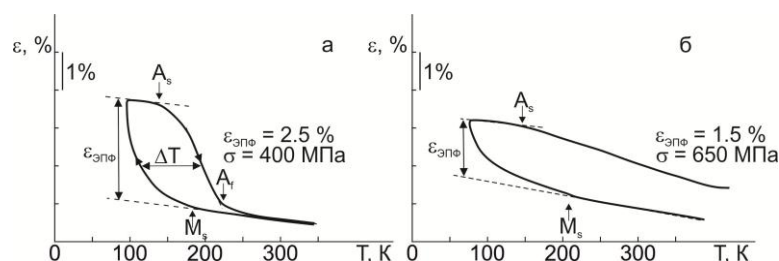


Рис. 2. Исследование величины эффекта памяти формы  $\varepsilon_{ЭПФ}$  под растягивающей постоянной нагрузкой  $\sigma$  в сплавах а) FeNiCoAlNb при  $\sigma = 400$  МПа; б) FeNiCoAlNbB при  $\sigma = 650$  МПа

На рис.2 показаны результаты исследования величины ЭПФ сплавов FeNiCoAlNb(B) при охлаждении/нагреве под постоянной растягивающей нагрузкой. Видно, что в монокристаллах данных сплавов реализуется одностадийное  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП. В сплаве FeNiCoAlNb МП является обратимым, значит, наблюдается ЭПФ. При нагрузке

$\sigma = 400$  МПа петли характеризуются узким температурным гистерезисом  $\Delta T = 75$  К, величина ЭПФ составляет  $\varepsilon_{ЭПФ} = 2,5\%$ , что в 3 раза меньше теоретически рассчитанной величины деформации решетки  $\varepsilon_0^{[001]} = 8,7\%$  [1]. В сплавах FeNiCoAlNbB реализуется МП, которое при нагреве оказывается необратимым, поскольку температура  $A_f^\sigma$  не достигается, таким образом, ЭПФ не наблюдается. При снятии нагрузки и последующем выдерживании образца при комнатной температуре необратимая деформация после первого цикла не исчезает и на поверхности образца наблюдается остаточный мартенсит, образец при этом увеличивается в размерах. Так как температура под нагрузкой  $A_f^\sigma$  не достигается, то можно утверждать, что гистерезис в монокристаллах FeNiCoAlNbB сплава  $\Delta T > 200$  К. Значит, легирование бором приводит к увеличению температурного гистерезиса.



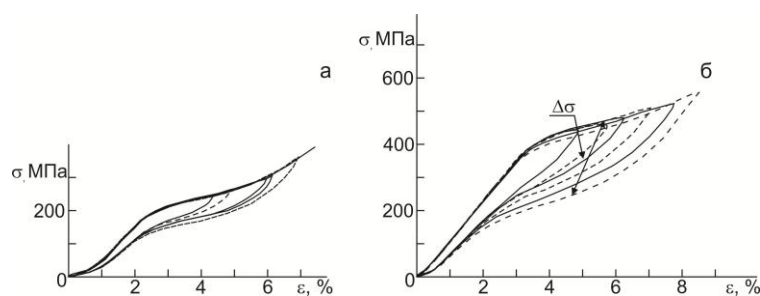


Рис. 3. « $\sigma$ - $\epsilon$ » кривые [001] монокристаллов сплава а) FeNiCoAlNb и б) FeNiCoAlNbB, состаренных при 973 K 5 ч при деформации растяжением при температуре испытания  $T=77$  K

состаренных при 973 K, 5 ч, при минимальной температуре  $T=77$  K при деформации растяжением. Видно, что максимальная величина СЭ при  $T=77$  K в сплавах FeNiCoAlNb(B) равна  $\epsilon_{СЭ}=5$  % (рис. 3), что в 2 раза меньше теоретически рассчитанной величины деформации решетки  $\epsilon_0^{[001]}=8,7\%$  [1]. Физическая причина уменьшения величины СЭ связана с уменьшением объема матрицы, испытывающей МП, при выделении частиц, которые сами не испытывают МП. Из рис. 3 видно, что в сплаве FeNiCoAlNb  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП начинается при напряжениях  $\sigma_{0,1}=180$  МПа и « $\sigma$ - $\epsilon$ » кривая характеризуется двумя стадиями: первая стадия с коэффициентом деформационного упрочнения  $\Theta=d\sigma/d\epsilon=0$ , и ее величина  $\epsilon=3,5$  %, при  $\epsilon>3,5$  % наблюдается вторая стадия с высоким  $\Theta$ . При этом петля СЭ характеризуется узким механическим гистерезисом  $\Delta\sigma=50$  МПа. В кристаллах с бором  $\gamma$ - $\alpha'$ -МП развивается при  $\sigma_{0,1}=380$  МПа, которые в 2 раза выше, чем в кристаллах без бора и на « $\sigma$ - $\epsilon$ » кривой наблюдается одна стадия с  $\Theta\neq 0$ . Величина  $\Delta\sigma$  оказывается в 4 раза выше, чем в кристаллах без бора. Физическая причина увеличения величины механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  связана с влиянием легирования бором на уровень напряжений высокотемпературной фазы и, соответственно, на увеличение сопротивления для движения межфазных и двойниковых границ мартенсита под нагрузкой.

Таким образом, экспериментально установлено, что в монокристаллах сплавов FeNiCoAlNb(B) наблюдается СЭ, величина которой составляет  $\epsilon_{СЭ}=5$  %. Легирование монокристаллов сплава FeNiCoAlNb бором приводит к понижению температур МП и увеличению температурного и механического гистерезиса.

*Работа выполнена при финансовой поддержки гранта РНФ 14-29-00012.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity // Science. – 2010. – V. 327. – N. 3. – P. 1488-1490.
2. Чумляков Ю. И., Киреева И. В., Крестина И. В., Кейних К. С., Куц О.А., Кириллов В.А., Караман И., Майер Г. Эффект памяти формы и сверхэластичность в [001] монокристаллах сплава FeNiCoAlTa с  $\gamma$ - $\alpha'$ -термоупругими мартенситными превращениями // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 66-74.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ДИЭЛЕКТРИКОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ**

А.А. Перминов, А.В. Чернявский

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.В. Чернявский

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: [19antoon93@mail.ru](mailto:19antoon93@mail.ru)

**DEPTH PROFILES OF IMPURITY IONS IN THE SURFACE LAYERS OF DIELECTRICS  
MODIFIED BY ION BEAMS**

A.A. Perminov, A.V. Chernyavskii

Scientific Supervisor: Ph.D. A.V. Chernyavskii

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

E-mail: [19antoon93@mail.ru](mailto:19antoon93@mail.ru)

***Annotation.** The results of studies of impurity ions distribution in surface layers of dielectric modified by ion beams are presented. Depth profiles were measured by secondary ion mass spectrometry method. Computer simulations of the expected ion depth profile were carried out using the TRIM program. The alumina ceramic implanted with Ti ions at energy 50 keV and zirconium ceramic implanted with Al ions at energy 78 keV were investigated in our work.*

Имплантация металлических ионов в диэлектрические материалы является эффективным способом модификации поверхностных слоев обрабатываемых материалов. В результате имплантации изменяются оптические, механические и электрические свойства поверхностных слоев диэлектрических материалов. Результаты исследований изменения этих свойств можно найти в работах [1-4]. Для интерпретации и объяснения полученных результатов необходимы данные о распределении и концентрации имплантированных ионов по глубине обрабатываемых образцов, которые могут быть получены методом вторично-ионной масс-спектропии.

В связи с этим целью данной работы являлось измерение профилей распределения имплантированных ионов титана в поликристаллический оксид алюминия и ионов алюминия в циркониевую керамику методом вторично-ионной масс-спектрометрии.

Для имплантации образцов использовалась установка на базе источника ионов металлов Mevva-5.RU, описание которой можно найти в [5]. Источник ионов предназначен для получения широкоапертурных пучков ионов металлов, сплавов для их использования в технологиях модификации поверхностных свойств материалов функционального назначения. Принцип действия устройства основан на генерации и последующем отборе ионов из плазмы вакуумного дугового разряда с катодным пятном. Такой разряд функционирует исключительно в парах материала катода. Поэтому разрядная плазма состоит из ионов металла материала катода. При этом источник ионов характеризуется снижением загрязнения ионного пучка продуктами эрозии катододержателя и электродов системы извлечения. В наших экспериментах для имплантации ионов титана в образцы оксида алюминия использовалось ускоряющее напряжение

50 кВ, доза облучения составляла  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Имплантация ионов алюминия в оксид циркония была проведена при ускоряющем напряжении 60 кВ и дозе облучения  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, плотность ионного тока в импульсе 4 мА/см<sup>2</sup>, длительность импульса 250 микросекунд, частота следования импульсов 5 Гц.

Для измерения профилей распределения использовалась установка вторично-ионной масс-спектрометрии PHI 6300 (Perkin-Elmer PHI 6300 Ion Microprobe, USA), которая ранее использовалась для измерения профилей распределения имплантированных ионов углерода в оксид циркония в работе [6]. Для травления образцов использовался источник первичных ионов Cs<sup>+</sup> с энергией 7 кэВ и ионов O<sup>+</sup> с энергией 5 кэВ. Поверхность образцов сканировалась пучком сфокусированных первичных ионов с размерами сторон области сканирования 500 мкм. С целью исключения краевого эффекта кратера для анализа собирались вторичные ионы, приходящие с центральной части кратера травления (25% от общей площади кратера травления). После проведения измерений с помощью профилометра определялась глубина кратера травления, и затем были построены зависимости интенсивности сигнала вторичных ионов примеси от глубины травления. По этим зависимостям можно судить о концентрации и распределении имплантированных ионов по глубине образца, поскольку в наших условиях эксперимента интенсивность сигнала вторичных ионов прямо пропорциональна концентрации интересующих элементов в образце.

Результаты экспериментальных измерений и численных вычислений с помощью программы TRIM профилей распределения имплантированных ионов приведены на рис. 1, 2.

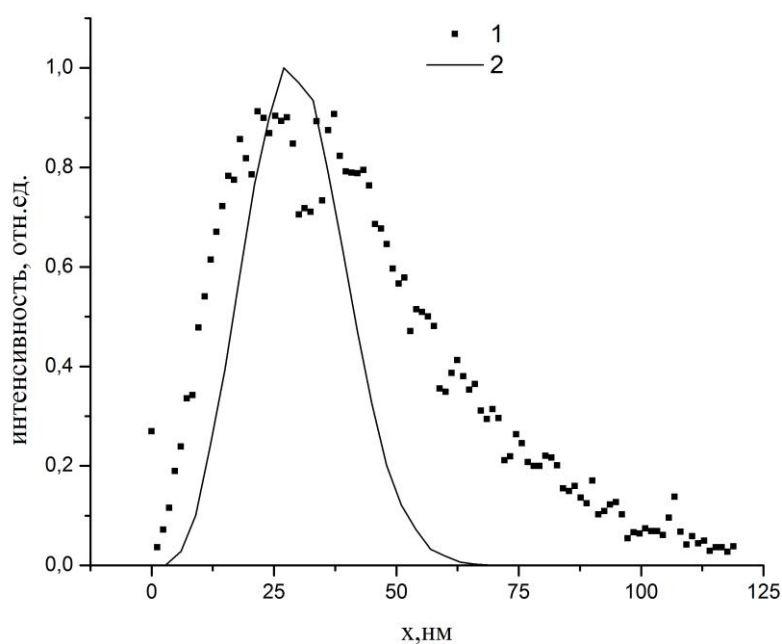


Рис. 1. Профиль распределения ионов Ti в образце Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
1 – экспериментальные данные; 2 – численный расчет

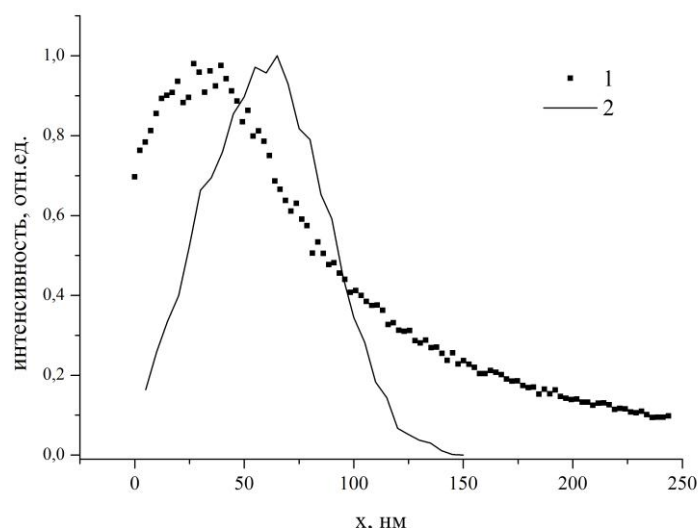


Рис. 2. Профиль распределения ионов Al в образце  $ZrO_2$ :

1 – экспериментальные данные; 2 – численный расчет

Из представленных результатов можно отметить удовлетворительное соответствие расчетов и эксперимента для имплантации ионов титана в оксид алюминия, и некоторое расхождение экспериментальных и численных данных для имплантации ионов алюминия в оксид циркония. Причины этого несоответствия на данный момент затруднительно указать, и поэтому требуется проведение дальнейших исследований.

*Работы выполнена в рамках научно-исследовательских работ по Госзаданию «Наука».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pichugin V.F., Frangulian T.S., Kryuchkov Yu.Yu., Feodorov A.N., Riabchikov A.I. Formation of conductive layers on dielectric substrates by ion bombardment // Nucl. Instrum. Methods B – 1993. – Vol. 80–81. – Part 2. – P. 1203–1206.
2. Kabyshev A.V., Konusov F.V., Kurakov A.G., Lopatin V.V. Properties of oxide and nitride ceramics after ion-heat modification // Nucl. Instrum. Methods B – 2000. – Vol. 166–167. – P. 92–97.
3. Salvadori M. C., Teixeira F. S., Cattani M., Nikolaev A., Savkin K. P., Oks E. M., Park H.-K., Phillips L., Yu K. M., Brown I. G. On the electrical conductivity of Ti-implanted alumina // Journal of Applied Physics – 2012. – Vol. 111. – 063714.
4. Liu F., Dickinson M.R., MacGill R.A., Anders A., Monteiro O.R., Brown I.G., Phillips L., Biallas G., Siggins, T. Surface resistivity tailoring of ceramics by metal ion implantation // Surf. Coat. Technol. – 1998. – Vol. 103–104. – P. 46–51.
5. Nikolaev A.G., Oks E.M., Savkin K.P., Yushkov G.Yu., Brown I.G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // Rev. Sci. Instrum. – 2012. – Vol. 83. – 02A501
6. Ghyngazov S. A., Vasil'ev I. P., Surzhikov A. P., Frangulyan T. S., Chernyavskii A. V. Ion processing of zirconium ceramics by high-power pulsed beams // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60 – N 1. – P. 128–132.

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ НА ДИНАМИКУ РАСШИРЕНИЯ ЗОНЫ  
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СДВИГА ПО ВИНТОВОЙ ОРИЕНТАЦИИ В АЛЮМИНИИ**

Ю.П. Петелина<sup>1</sup>, К.А. Полосухин<sup>2</sup>, А.Е. Петелин<sup>1</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Колупаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050,

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [ksn58@ya.ru](mailto:ksn58@ya.ru), [aepetelin@gmail.ru](mailto:aepetelin@gmail.ru)

**INFLUENCE OF DISLOCATION DENSITY ON DYNAMICS EXPANSION OF ZONE OF  
CRYSTALLOGRAPHIC SHEAR ON SCREW ORIENTATION IN ALUMINUM**

Yu.P. Petelina<sup>1</sup>, K.A. Polosukhin<sup>2</sup>, A.E. Petelin<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kolupaeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,

<sup>2</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: [ksn58@ya.ru](mailto:ksn58@ya.ru), [aepetelin@gmail.ru](mailto:aepetelin@gmail.ru)

***Annotation.** Created by the authors mathematical model for the study of the formation of zone of crystallographic shear used to analysis different factors depending on the density of dislocations in aluminum. Computational experiments shown significant dependence of energy, time and another characteristics of the expansion of screw dislocation and formations of shear zone on the density of dislocations in aluminum.*

Кристаллографическое скольжение является одним из основных механизмов генерации и распространения деформационных дефектов в металлах. Деформация скольжения состоит из элементарных кристаллографических скольжений длиной от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. Макроскопическое формоизменение кристалла связано с распространением большого числа элементарных скольжений по различным кристаллографическим плоскостям и направлениям. Для изучения кристаллографического скольжения наряду с экспериментальными методами все чаще применяются методы имитационного и математического моделирования с использованием компьютерных экспериментов [1–3].

В настоящей работе проведено исследование влияния плотности дислокаций в алюминии на динамику расширения зоны кристаллографического сдвига по винтовой ориентации с использованием математической модели формирования зоны кристаллографического сдвига [4]. В используемой модели учтены силы Пича–Кёлера и диссипативные силы, обусловленные: решеточным, примесным и дислокационным трением; линейным натяжением; вязким торможением; генерацией точечных дефектов за порогами на дислокации, а также силы упругого взаимодействия испущенных дислокационным источником дислокаций. В математической модели [4] предполагается, что дислокационная петля в начальной конфигурации имеет форму окружности и сохраняет её при расширении. Линейное натяжение

считается одинаковым по всей длине петли, а напряжение, связанное с генерацией точечных дефектов за порогами на дислокации, равномерно распределенной по всей длине петли. Вычислительные эксперименты проведены при значениях параметров математической модели [4], характерных для алюминия при комнатной температуре [5, 6]. Для расчетов использован разработанный авторами комплекс программ Dislocation Dynamics of Crystallographic Slip [7].

В результате проведенного исследования показано, что текущий радиус дислокационной петли увеличивается нелинейно, быстро возрастая на начальном пробеге и незначительно при дальнейшем движении дислокации до её остановки (рис. 1, а). Значение текущей скорости и кинетической энергии единицы длины винтовой дислокации после испускания дислокационным источником довольно быстро достигают максимального значения, после чего продолжительное время (по сравнению с начальным пробегом) убывают (рис. 1, б).

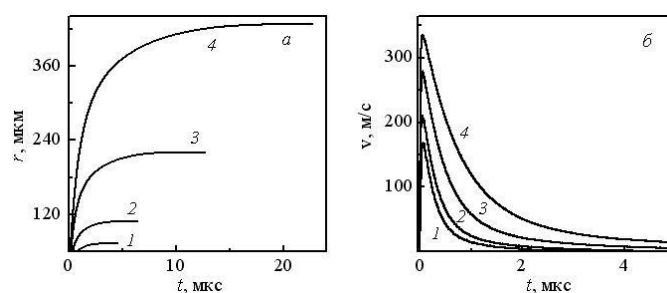


Рис. 1. Зависимость текущего радиуса (а) и скорости (б) первой испущенной дислокационным источником дислокационной петли по винтовой ориентации от времени её пробега при различной плотности дислокаций в алюминии,  $\text{м}^{-2}$ : 1 –  $10^{12}$ , 2 –  $8 \cdot 10^{11}$ , 3 –  $5 \cdot 10^{11}$ , 4 –  $3 \cdot 10^{11}$

Показано, что от плотности дислокаций в материале длина и время пробега винтовой дислокации зависят нелинейно (рис. 2). При увеличении плотности дислокаций с  $3 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$  до  $10^{12} \text{ м}^{-2}$  практически в 5 раз уменьшается время пробега дислокации, примерно в 6 раз уменьшается длина пробега дислокации.

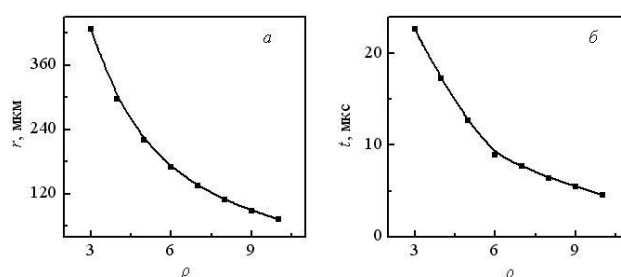


Рис. 2. Зависимость длины пробега (а) и времени скольжения (б) винтовой дислокации от плотности дислокаций в алюминии

Зависимость максимальной скорости и максимального значения кинетической энергии винтовой дислокации от плотности дислокаций в алюминии имеет квазилинейный характер. Увеличение плотности дислокаций с  $3 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$  до  $10^{12} \text{ м}^{-2}$  приводит к уменьшению максимальной скорости первой испущенной дислокационным источником дислокационной петли по винтовой ориентации примерно в 2 раза, а максимального значения кинетической энергии винтовой дислокации примерно в 4 раза (рис. 3).

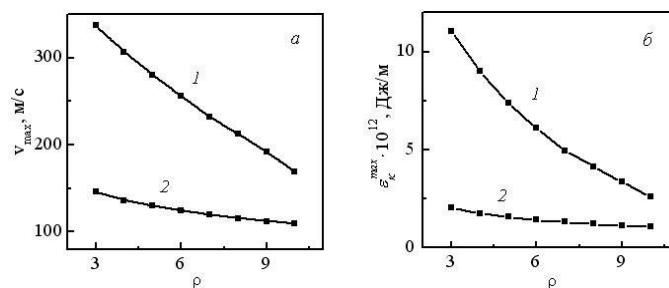


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости расширения (а) и максимального значения кинетической энергии (б) винтовой дислокации от плотности дислокаций в алюминии, 1 – первая испущенная дислокационным источником дислокация, 2 – последняя испущенная дислокационным источником дислокация

Для последней испущенной дислокационным источником винтовой дислокации максимальное значение скорости и кинетической энергии изменяются менее значительно, чем для первой испущенной дислокации (для приведенного выше примера примерно в 1,5 раза). Объясняется это существенным изменением количества дислокационных петель, образованных одним дислокационным источником. Так, при плотности дислокаций в алюминии  $10^{12} \text{ м}^{-2}$  количество дислокаций в зоне кристаллографического сдвига 19 шт., то при плотности дислокаций  $3 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$  – 282 шт.

Таким образом, в результате проведенного исследования показана существенная зависимость от плотности дислокаций энергетических, масштабных, временных и количественных характеристик расширения винтовой дислокации и формирования зоны кристаллографического сдвига в алюминии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слободской М.И., Матющенко А.В. Эволюция дислокационной петли от источника в поле случайно расположенных препятствий с дискретным спектром прочностей // Известия вузов. Физика. – 1997. – № 7. – С. 113–118.
2. Попов Л.Е., Слободской М.И., Колупаева С.Н. Моделирование элементарного скольжения в гцк-металлах // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т. 49 – № 1. – С. 57–68.
3. Колупаева С.Н., Петелин А.Е. Моделирование формирования зоны кристаллографического сдвига в меди с учетом ориентационной зависимости // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2012. – № 4. – С. 20–32.
4. Петелин А.Е., Самохина С.И., Колупаева С.Н. Учет упругого взаимодействия дислокаций в математической модели формирования зоны кристаллографического сдвига в ГЦК-металлах // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 95–100.
5. Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир. – 1967. – 644 с.
6. Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Сафонов И.В. Термодинамический подход к описанию металлических твердых тел // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76. – Вып. 2. – С. 69–78.
7. Колупаева С.Н., Петелин А.Е. Программная поддержка математического моделирования пластической деформации в кристаллических материалах // Вестник ТГАСУ. – 2011. – № 3. – С. 159–163.



## ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА

К.Г. Пиунова, А.Г. Каренгин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

[piunova93@mail.ru](mailto:piunova93@mail.ru)

## PLASMA THERMAL ENERGY FROM KRAFT LIGNIN

K.G. Piunova, A.G. Karengin

Associate Professor, candidate of physico-mathematical sciences A.G. Karengin

National Research Tomsk Polytechnic University,

634050, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30.

[piunova93@mail.ru](mailto:piunova93@mail.ru)

**Annotation.** *This article shows an overview and analysis of the literature on methods of using sludge lignin. This product obtained after treatment of pulp. As a result of calculating the optimum composition of water, organic materials with mechanical impurities from the adiabatic combustion temperature of about 1200 K were determined. Using the obtained results of experimental studies have been carried out in a plasma reactor of the catalytic reactor and has been optimized. The obtained results can be used to create industrial enterprises based on plasma catalytic reactors for waste sludge lignin for the purpose of obtaining heat.*

Лигнин как составная часть древесины, образующийся в значительных количествах при переработке древесины, наиболее трудноутилизируемый отход [1]. По данным Международного института лигнина (International Lignin Institute) ежегодно в мире получают около 70 млн. т. технических лигнинов, но используется на промышленные, сельскохозяйственные и другие цели не более 2%. Остальное сжигается в энергетических установках или захоранивается в могильниках [2].

Сульфатный лигнин (СФЛ) образуется на целлюлозных и целлюлозно-бумажных предприятиях при сульфатной варке древесины в количествах 30÷35% от исходного сырья и имеет достаточно постоянный состав [3]: зола 1,0÷2,5%; кислоты в расчете на серную – 0,1–0,3%; водорастворимые соединения – 9÷11%; смолистые соединения 0,3÷0,4%; лигнин Класона – 85%, а также сера, массовое содержание которой составляет 2,0–2,5%, в том числе несвязанной – 0,4÷0,9%.

СФЛ чаще всего оно используется как котельное топливо там же, где и было получено. Теплотворная способность абсолютно сухого лигнина составляет 5500÷6500 ккал/кг, 18-25% влажности – 4400÷4800 ккал/кг, а у лигнина влажностью 65% – 1500÷1650 ккал/кг. [3].

Однако, сжигание СФЛ в качестве котельного топлива в обычных энергетических установках является экологически небезопасным и приводит к образованию различных вредных и токсичных веществ [4].

В данной работе показана возможность и эффективность получения тепловой энергии в процессе плазменной утилизации СФЛ в воздушной плазме в виде оптимальных горючих водно-органических композиций (ВОК), обеспечивающих его энергоэффективную и экологически безопасную переработку.

На первом этапе проведен расчет показателей горения различных по составу ВОК на основе СФЛ. На рисунке 1 показано влияние содержания СФЛ и механических примесей (зола) на адиабатическую температуру горения этих композиций (Тад).

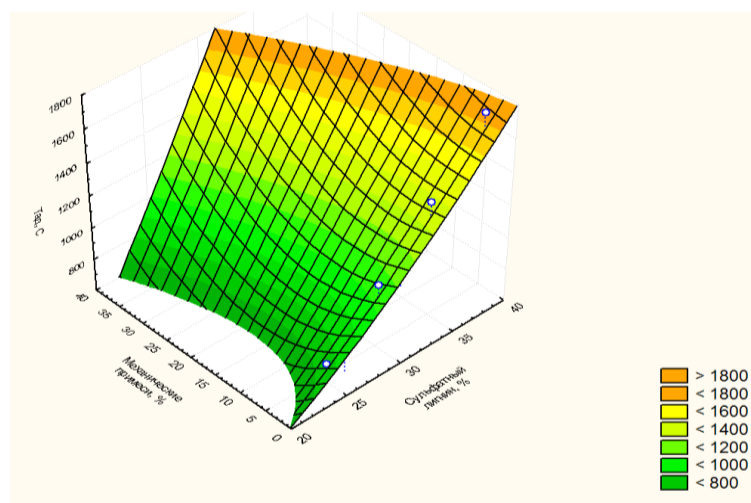


Рис. 1. Влияние содержания сульфитного лигнина и механических примесей на адиабатическую температуру горения водно-органических композиций

По результатам проведенных расчётов определена оптимальная горючая ВОК с максимальным содержанием СФЛ (30% СФЛ: 70% Вода), имеющая  $T_{ад} \approx 1200$  °C и теплоту сгорания 6,4 МДж/кг, позволяющую получать при утилизации 1 тонны отходов до 1,8 МВт·ч (1,5 Гкал) тепловой энергии.

Затем были проведены расчёты равновесных составов газообразных и конденсированных продуктов плазменной утилизации СФЛ в воздушной плазме в виде оптимальной горючей ВОК. Для расчётов использовалась лицензионная программа TERRA. Расчёты проведены при атмосферном давлении (0,1 МПа), в широком диапазоне температур (300÷4000) К и для различных массовых долей воздушного плазменного теплоносителя (10÷95) %.

На рисунке 2 представлены характерные равновесные составы газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной утилизации СФЛ в виде оптимальной горючей ВОК при массовой доле воздушного теплоносителя 66%.

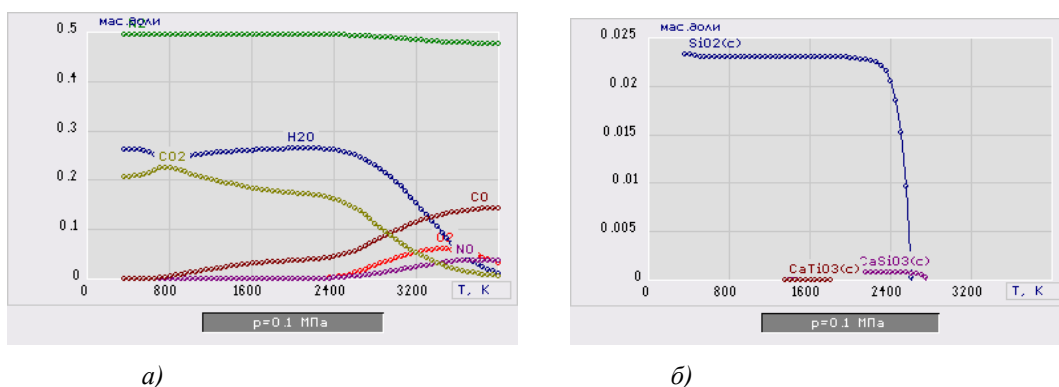


Рис. 2 Равновесный состав газообразных (а) и конденсированных (б) продуктов плазменной утилизации ВОК на основе СФЛ в воздушной плазме (66% Воздух : 34% ВОК)

Из анализа равновесных составов следует, что при массовой доле воздушного теплоносителя (66%) и температурах до 2000 К образуются в газовой фазе, в основном,  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ , а в конденсированной фазе –  $SiO_2(c)$ . Отсутствие сажи  $C(s)$  и низкое содержание  $CO$  указывают на то, что процесс плазменной утилизации СФЛ в воздушной плазме в виде оптимальной горючей ВОК идёт в экологически безопасном режиме.

С учетом полученных результатов могут быть рекомендованы для практической реализации исследуемого процесса следующие оптимальные режимы:

- состав горючей ВОК: (30% СФЛ : 70% Вода);
- массовое отношение фаз: (66% Воздух : 34% ВОК);
- интервал рабочих температур  $(1200 \pm 100) ^\circ C$ .

На рисунке 3 представлена схема плазменного стенда на базе ВЧФ-плазмотрона, на котором проведены экспериментальные исследования процесса плазменной утилизации СФЛ в воздушной неравновесной плазме ВЧФ-разряда в виде диспергированных горючих ВОК.

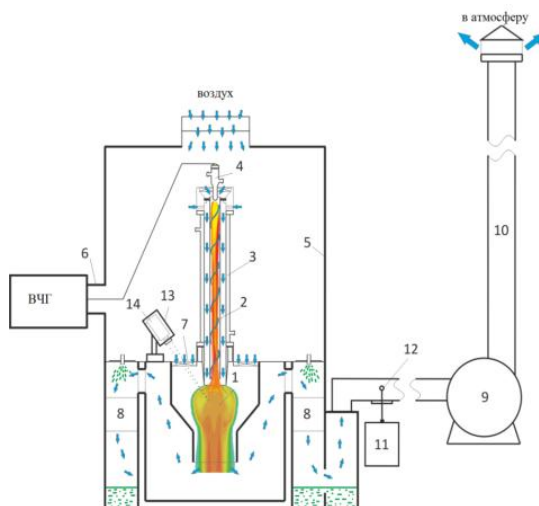


Рис. 3. Схема плазменного стенда на базе ВЧФ-плазмотрона:

1 – диспергатор, 2 – ВЧФ-разряд, 3 – ВЧФ-плазмотрон; 4 – электрод, 5 – корпус; 6 – высокочастотный генератор ВЧГ8-60/13-01; 7 – импеллер реактора; 8 – узел «мокрой» очистки отходящих газов; 9 – вытяжной вентилятор, 10 – воздуховод, 11 – газоанализатор «Quintox» КМ 9106, 12 – пробоотборник; 13 – защитный кожух пирометра, 14 – пирометр IPE 140/45

Проведенные на данной установке исследования процесса плазменной утилизации СФЛ в виде диспергированных горючих ВОК подтвердили рекомендованные режимы для исследуемого процесса.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании промышленных установок для плазменной утилизации сульфатных лигнинов, а также других горючих отходов предприятий целлюлозной и целлюлозно-бумажной промышленности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сарканена К.В., Людвиг К.Х. Лигнины. – М.: «Лесная промышленность», 1975. – 632 с.
2. Богданов А.В., Русецкая Г.Д., Миронов А.П., Иванова М.А. Комплексная переработка отходов производств целлюлозно-бумажной промышленности. – Иркутск: Издательство ИрГТУ, 2000.- 227 с.
3. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. – М: «Лесная промышленность», 1989.- 480 с..
4. Пестова Н.Ф. Сопродукты целлюлозно-бумажного производства. – Сыктывкар: СЛИ, 2013, -77 с.

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ТЕМПЕРАТУРЫ МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭФФЕКТ  
ПАМЯТИ ФОРМЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА TiNiFe**

Ю.Н. Платонова<sup>1</sup>

Научные руководители: гл.н.с., д.ф.-м.н. И.В.Киреева<sup>2</sup>, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>2</sup> Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,

Россия, г. Томск, пл. Новособорная, 1, 634050

E-mail: [lesoto@sibmail.com](mailto:lesoto@sibmail.com)

**THE INFLUENCE OF HYDROGEN ON TEMPERATURES OF MARTENSITIC  
TRANSFORMATION AND SHAPE MEMORY EFFECT IN TiNiFe SINGLE CRYSTALS**

Yu.N. Platonova<sup>1</sup>

Scientific supervisors: Chief Scientist., Dr. I.V. Kireeva<sup>2</sup>, Prof., Dr. Yu.I. Chumlyakov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenina Ave., 634050

<sup>2</sup> Siberian Physical-Technical Institute at Tomsk State University, Russia, Tomsk, sq. Novosobornaya, 1, 634050

E-mail: [lesoto@sibmail.com](mailto:lesoto@sibmail.com)

***Annotation.** On  $[\bar{1}23]$  single crystals Ti-49Ni-1Fe alloy investigated the influence of hydrogen on thermoelastic martensitic transformations. It is shown, that hydrogen increases the temperatures of direct martensitic transformation, does not affect the temperature of the reverse transformation, reduces the value of the shape memory effect under tensile.*

Сплавы на основе никелида титана используются в промышленности и медицине благодаря их уникальным функциональным свойствам, таким как эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ). Известно, что титан и никель являются гидридообразующими материалами. Кроме того концентрация водорода в материале зависит от фазы, в которую он входит. А именно, мартенситная фаза поглощает водород в меньших количествах, чем высокотемпературная [1].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния насыщения водородом на температуры мартенситного превращения (МП) и ЭПФ для монокристаллов сплава Ti-49%Ni-1%Fe (ат.%), ориентированных вдоль  $[\bar{1}23]$  направления, которые при комнатной температуре находятся в мартенситном состоянии.

Монокристаллы сплава Fe-49%Ni-1%Fe (ат.%) получены методом Бриджмена в среде инертного газа. Монокристаллические образцы гомогенизировали при  $T=1223\text{K}$  в гелии в течение времени 0,5 ч с последующей закалкой в воду при комнатной температуре. Наводороживание осуществлялось в 1М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 295K и плотности тока  $1400\text{ A/m}^2$ .

На рис.1 представлены кривые зависимости электросопротивления от температуры  $\rho(T)$ , на рис.2 – термические гистерезисы в координатах «объемная доля мартенсита-температура» для кристаллов Ti-49Ni-1Fe в состоянии без водорода и после насыщения водородом. Количественные изменения температур МП и величин, характеризующих термический гистерезис, представлены в таблице 1.

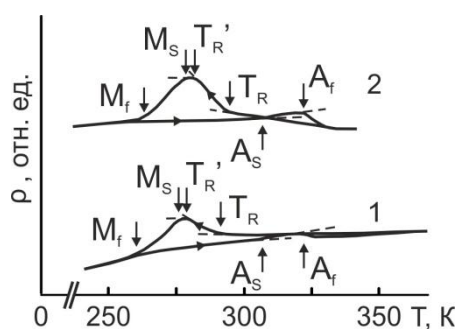


Рис. 1. Зависимость электросопротивления от температуры для  $[112]$  монокристаллов Ti-49Ni-1Fe: 1 – без водорода; 2 – после наводороживания в течение 2 ч. в  $H_2SO_4$  при  $T=295K$  и  $j=1400 A/m^2$

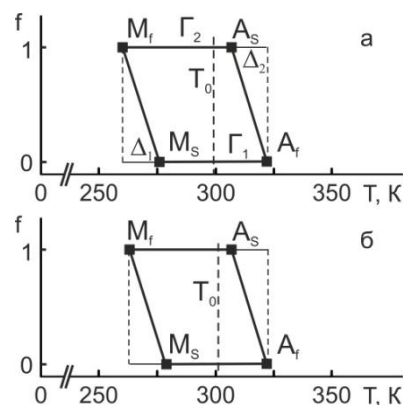


Рис. 2. Термические гистерезисы для  $[112]$  монокристаллов Ti-49Ni-1Fe: 1 – без водорода; 2 – после наводороживания в течение 2 ч. в  $H_2SO_4$  при  $T=295K$  и  $j=1400 A/m^2$

Таблица 1

Температуры мартенситного превращения для монокристаллов сплава Ti-49Ni-1Fe

	$T_R$ , K	$T_{R'}$ , K	$M_s$ , K	$M_f$ , K	$A_s$ , K	$A_f$ , K	$T_0$ , K	$\Delta_1$ , K	$\Delta_2$ , K	$\Gamma_1$ , K	$\Gamma_2$ , K
Кристалл без $H_2$	292	279	276	260	307	322	299	16	15	46	47
+2ч $H_2$	295	282	280	264	307	322	301	16	15	42	43

Из рис.1 видно, что в исследуемом сплаве в состоянии с водородом и без водорода при охлаждении наблюдается двухстадийное МП через промежуточную R-фазу: B2-R-B19' МП. При нагреве обратное превращение не разделяется, и наблюдается общий большой переход B19'-B2. Наводороживание в течение 2 часов приводит к повышению температур прямого МП ( $M_s$ ,  $M_f$ ) на 4K, в то время как температуры обратного МП ( $A_s$ ,  $A_f$ ) водород не изменяет. Аналогичное влияние водорода на температуры МП в TiNi получено в работе [2], где водород вводили при комнатной температуре в аустенитную фазу. После насыщения водородом пики переходов становятся более выраженными по отношению к кривым в состоянии без водорода. Резкое падение электросопротивления после температуры  $A_f$  не относится к обратному R-B19' переходу, поскольку R-фаза обладает узким температурным гистерезисом, а связано, согласно [2], с влиянием водорода на образование новой фазы.

В состоянии без водорода значения переохлаждения  $\Delta_1=M_f-M_s$  и перегрева  $\Delta_2=A_s-A_f$ , равны, соответственно, 16K и 15K, и свидетельствуют о накоплении упругой энергии при прямом МП и её снятии при обратном переходе. Величины термического гистерезиса  $\Gamma_1=A_f-M_s$  и  $\Gamma_2=A_s-M_f$  в исходном состоянии оказываются близкими друг другу, в результате гистерезис имеет симметричный вид:  $\Delta_1/\Delta_2 = 1,06$ ,  $\Gamma_1/\Gamma_2 = 0,98$ . После насыщения водородом симметричность не изменяется, но термический гистерезис становится меньше из-за повышения  $M_s$  при наводороживании, то есть водород способствует облегчению зарождения мартенсита. При введении водорода в аустенитную фазу сплава TiNi при B2-B19' МП [2], напротив, наблюдается значительное понижение температур МП, и гистерезис становится

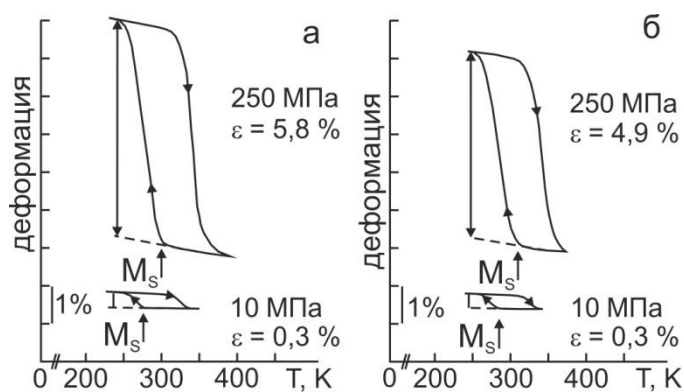


Рис.3. Кривые зависимости величины ЭПФ от уровня приложенных внешних напряжений для  $[\bar{1}23]$  монокристаллов Ti-49Ni-1Fe при деформации растяжением: а - без водорода, б - после наводороживания в течение 2 ч. в  $H_2SO_4$  при  $T=295K$  и  $j=1400 A/m^2$

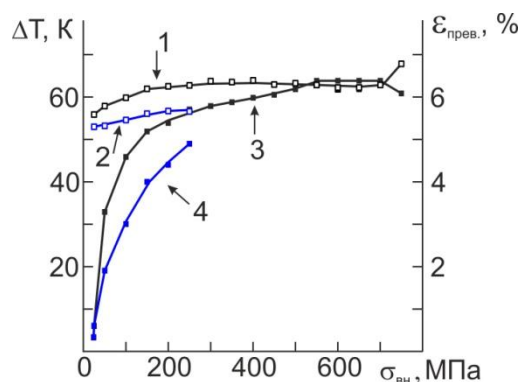


Рис.4. Зависимость термического гистерезиса (1,2) и величины ЭПФ (3,4) от уровня приложенных внешних напряжений для  $[\bar{1}23]$  монокристаллов Ti-49Ni-1Fe при деформации растяжением: 1,3- без водорода, 2,4 - после наводороживания в течение 2ч. в  $H_2SO_4$  при  $T=295K$  и  $j=1400 A/m^2$

несимметричным. Таким образом, изменение температур МП при насыщении водородом чувствительно к тому, в какой фазе находится кристалл во время наводороживания.

На рис.3 и рис.4 представлены исследования ЭПФ под нагрузкой, которые позволяют определить влияние внешних напряжений  $\sigma_{вн.}$  и концентрации водорода не только на температуры МП, термический гистерезис  $\Delta T$ , но и на величину деформации превращения  $\epsilon_{прев.}$ .

Видно, что в кристаллах в обоих состояниях наблюдается ЭПФ. При минимальных напряжениях  $\sigma=10MPa$  ( $\epsilon_{прев.}<1\%$ ) МП связан с превращением R-фазы, на которое водород не оказывает влияния. При  $\sigma_{вн.}>30MPa$  реализуется B2-R-B19' МП, которое в исходном состоянии при  $\sigma_{вн.}=550MPa$  достигает максимума в 6,4%, а в кристаллах с водородом – 4,9% наблюдается при  $\sigma_{вн.}=250MPa$ . При этом температурный гистерезис в наводороженных образцах остается симметричным, но становится меньше по отношению к исходным, что согласуется с данными, полученными при исследовании зависимости  $\rho(T)$  (рис.1,2). В случае насыщения водородом аустенитной фазы, гистерезис становится несимметричным [2]. Такое различие может быть связано с разной концентрацией водорода, вводимого в мартенситную или аустенитную фазу, а также с влиянием водорода на структуру мартенсита.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ, грант 16.1346.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спивак Л.В. Синергетические эффекты деформационного отклика в термодинамических открытых системах металл-водород // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178. – № 9. – С. 897–922.
2. Чумляков Ю.И., Киреева И.В., Панченко Е.Ю., Кириллов В.А., Тимофеева Е.Е., Крестина И.В., Данильсон Ю.Н., Karaman I., Maier H., Cesari E. Термоупругие мартенситные превращения в монокристаллах, содержащих дисперсные частицы // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т. 54. – №8. – С. 96–108.



ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ  
СПЛАВА FeNiCoAlTi

В.В. Поклонов

Научный руководитель: гл.н.с., д.ф.-м.н. И.В. Киреева, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [poklonov\\_vyacheslav@mail.ru](mailto:poklonov_vyacheslav@mail.ru)

THE ORIENTATION DEPENDENCE OF SHAPE MEMORY EFFECT IN SINGLE CRYSTALS OF  
FeNiCoAlTi ALLOY

V.V. Poklonov

Scientific Supervisors: chief researcher, Dr. I.V. Kireeva, professor, Dr. Yu.I. Chumlaykov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [poklonov\\_vyacheslav@mail.ru](mailto:poklonov_vyacheslav@mail.ru)

**Annotation.** On [001] and [011] single crystals of ferromagnetic alloys FeNiCoAlTi, aged at the temperature  $T=973\text{K}$ , 7h experimentally found out the orientation dependence of the values  $\alpha=d\sigma_{0,1}/dT$ , the shape memory effect and temperature hysteresis. In the [001] orientation is observed maximum value of reversible deformation  $\varepsilon_{SME}=3,5\%$ .

Авторами работ [1-3] было обнаружено, что в сплавах на основе железа FeNiCoTi можно наблюдать не только эффект памяти формы (ЭПФ), но и сверхэластичность (СЭ). Условия для появления ЭПФ и СЭ реализуются за счет выделения дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы атомноупорядоченной по типу  $L1_2$ . Исследований зависимости свойств ЭПФ от ориентации монокристаллов сплавов на основе железа в литературе нет. Поэтому целью настоящей работы является изучение влияния ориентации на величину ЭПФ  $\varepsilon_{ЭПФ}$  в монокристаллах сплава FeNiCoAlTi, которые испытывают  $\gamma-\alpha'$  мартенситные превращения (МП) при деформации растяжением. Для этого были выбраны монокристаллы, ориентированные вдоль направлений [001] и [011], отличающиеся величиной деформации решетки. В ориентации [001] теоретическое значение величины деформации решетки максимально и составляет  $\varepsilon_0=8,7\%$ , а в ориентации [011]  $\varepsilon_0$  оказывается в 2 раза меньше, чем в [001] кристаллах и составляет 4,1% [2]. Исследования влияния ориентации кристалла на величину ЭПФ проводили после старения 973 К, 7 часов.

Экспериментально показано, что при исследовании зависимости электрического сопротивления  $\rho(T)$  в температурном интервале  $T=77-300\text{ К}$   $\gamma-\alpha'$  МП не наблюдается. Это говорит о том, что характеристические точки перехода лежат ниже температуры жидкого азота 77 К. Для выяснения возможности развития обратимого  $\gamma-\alpha'$  МП под нагрузкой была исследована температурная зависимость критических напряжений  $\sigma_{0,1}$  в температурном интервале от 77 К до 400 К, которая представлена на рис.1. Видно, что на зависимости  $\sigma_{0,1}(T)$  наблюдается две стадии, характерные для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой. На первой стадии  $77\text{ К}<T<M_d$  ( $M_d$  – температура, при которой



напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжению, необходимому для образования мартенсита под нагрузкой)  $\sigma_{0,1}$  возрастают с увеличением температуры испытания, и она оказывается близкой к линейной зависимости и описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса (1):

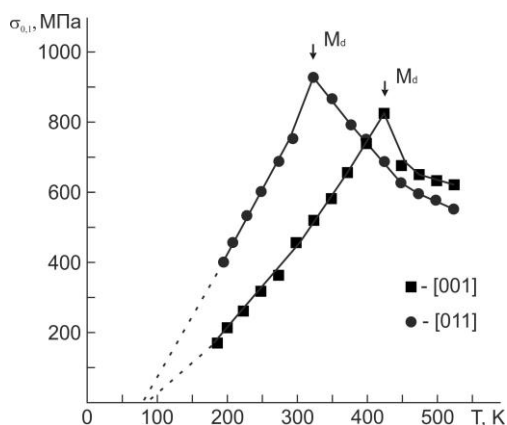


Рис. 1. Температурная зависимость критических напряжений  $\sigma_{0,1}$  для [001] и [011] монокристаллов сплава FeNiCoAlTi

влияет на величину  $\alpha = d\sigma_{0,1}/dT$ : в ориентации [001]  $\alpha_1 = 3,1$  МПа/К, в ориентации [011]  $\alpha_2 = 3,9$  МПа/К. Во-вторых, температура  $T(M_d)$  и уровень напряжений  $\sigma_{0,1}(M_d)$  зависят от ориентации: в [001] монокристаллах  $T(M_d) = 430$  К и  $\sigma_{0,1}(M_d) = 825$  МПа, а в [011] кристаллах  $T(M_d) = 330$  К, а  $\sigma_{0,1}(M_d) = 925$  МПа. При  $T > M_d$  наблюдается вторая стадия, связанная с деформацией высокотемпературной фазы, на которой напряжения  $\sigma_{0,1}$  падают с ростом температуры и данная динамика характерна для материалов с ГЦК решеткой при деформации скольжением.

На рис. 2 представлены данные по измерению величины деформации превращения в [001] и [011] монокристаллах сплава FeNiCoAlTi в эксперименте при охлаждении/нагреве под постоянной внешней растягивающей нагрузкой  $\sigma_{\text{внеш}}$ . На рис.3 показаны зависимости величин температурного гистерезиса  $\Delta T$  и величины деформации превращения  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$  от внешней растягивающей нагрузки.

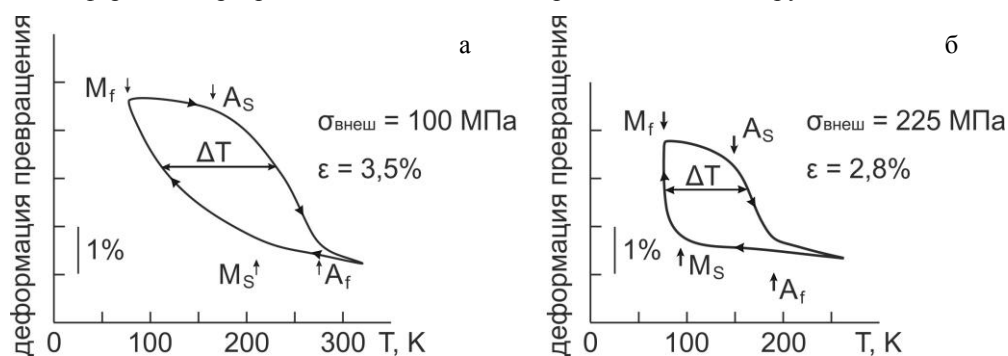


Рис. 2.  $\varepsilon(T)$  кривые, полученные при охлаждении/нагреве под постоянной растягивающей нагрузкой для [001] (а) и [011] (б) монокристаллов сплава FeNiCoAlTi

Видно, что при охлаждении/нагреве под нагрузкой в кристаллах наблюдается одностадийное  $\gamma-\alpha'$  МП, которое является полностью обратимым. Следовательно, наблюдается ЭПФ, величина которого зависит от ориентации кристалла. В ориентации [001] ЭПФ реализуется при минимальных напряжениях  $\sigma_{\text{внеш}} = 50$  МПа и его величина равна  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 3\%$ , а при  $\sigma_{\text{внеш}} = 100$  МПа достигается

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = - \frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} \quad (1)$$

Здесь  $\Delta H$  – изменение энтальпии при  $\gamma-\alpha'$  МП;  $\varepsilon_0$  – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла;  $T_0$  – температура химического равновесия  $\gamma$ - и  $\alpha'$ -фаз. Экстраполяция кривых  $\sigma_{0,1}(T)$  на  $\sigma_{0,1} = 0$  МПа показывает, что температура в точке их пересечения, которая является температурой  $M_s$ , лежит ниже температуры жидкого азота  $T = 77$  К, что согласуется с данными по изучению зависимости  $\rho(T)$ . Анализ температурной зависимости критических напряжений показал, что ориентация монокристалла, во-первых,

максимальная величина обратимой деформации, равная 3,5%. При дальнейшем увеличении  $\sigma_{\text{внеш}}$  величина обратимой деформации меняется незначительно. При  $\sigma_{\text{внеш}}=175$  МПа кристалл разрушается.

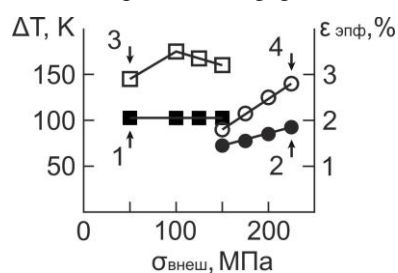


Рис. 3. Зависимости величин температурного гистерезиса (кривая 1- [001] ориентация, кривая 2- [011] ориентация) и эффекта памяти формы (кривая 3- [001] ориентация, кривая 4- [011] ориентация) от внешней растягивающей нагрузки для монокристаллов сплава FeNiCoAlTi

В монокристаллах, ориентированных вдоль [011] направления, деформация превращения  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}=2\%$  реализуется при минимальных напряжениях  $\sigma_{\text{внеш}}=150$  МПа, которые в 3 раза превышают уровень напряжений для развития МП под нагрузкой в [001] ориентации. Максимальная величина обратимой деформации, равная 2,8%, достигается при  $\sigma_{\text{внеш}}=225$  МПа. При дальнейшем увеличении внешней нагрузки кристалл разрушается. Значение  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$  в обеих ориентациях не достигают теоретической величины деформации решетки  $\varepsilon_0$  при  $\gamma\text{-}\alpha'$  МП для соответствующей ориентации. Это связано, во-первых, с уменьшением объема матрицы, испытывающей  $\gamma\text{-}\alpha'$  МП при выделении частиц  $\gamma'$ -фазы, которые сами не испытывают МП, а деформируются только упруго и, во-вторых, из-за наличия крупных частиц карбида титана TiC, которые возникают в процессе выплавки и роста монокристаллов. Обнаруженная ориентационная

зависимость величины  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$  объясняет ориентационную зависимость величины  $\alpha=d\sigma_{0,1}/dT$ . Это находится в полном согласии с соотношением (1). А именно, большему значению  $\alpha_2$  в [011] кристаллах соответствует меньшее значение  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ , а в [001] кристаллах, напротив, меньшему значению  $\alpha_1$  соответствует большее значение  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ . Из рис.3 видно, что от ориентации кристалла зависит не только величина  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$ , но и величина температурного гистерезиса  $\Delta T$ . В [001] кристаллах при  $\sigma_{\text{внеш}}=50$  МПа  $\Delta T=105$  К и с увеличением приложенной нагрузки не изменяется, тогда как в [011] ориентации при минимальных  $\sigma_{\text{внеш}}=150$  МПа  $\Delta T=70$  К и с ростом  $\sigma_{\text{внеш}}$  увеличивается до  $\Delta T=95$  К.

Итак, экспериментально на монокристаллах сплава FeNiCoAlTi при деформации растяжением установлено, что величины  $\alpha=d\sigma_{0,1}/dT$ , ЭПФ и температурного гистерезиса зависят от ориентации кристалла. Ориентационная зависимость величины  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$  объясняет ориентационную зависимость величины  $\alpha$  в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-08-00092а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокорин, В.В. Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах / В.В. Кокорин. – Киев: Наук, думка, 1987. – 168 с.
2. Sehitoglu, Zhang X.Y., Kotil T., Canadic D., Chumlyakov Yu.I., Maier H.J.. Shape memory behavior of FeNiCoTi single and polycrystals//Metallurgical and Materials Transactions A, 2002.-V. 33A - P. 3661-3672
3. Chumlyakov Yu.I., Kireeva I.V., Panchenko E.Yu. at all. Effect of shape memory and superelasticity in FeNiCoTi single crystals with  $\gamma\text{-}\alpha'$  thermoelastic martensitic transformation. Doklady Akademii Nauk, 2004-V. 394 - N1-P.54-57

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ  
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

А.И. Попеляев, Л.В. Яворович, П.И. Федотов

Научный руководитель: к.ф.-м.н., в.н.с. А.А. Беспалько

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [Lusi@tpu.ru](mailto:Lusi@tpu.ru)

**USING INTEGRAL CHARACTERISTIC OF DYNAMIC SERIES OF ELECTROMAGNETIC  
EMISSION FOR CONTROL OF DIELECTRIC MATERIALS DEFORMATION AND DESTRUCTION**

A.I. Popelyaev, L.V. Yavorovich, P.I. Fedotov

Scientific Supervisor: PhD. A.A. Bespal'ko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, 634050

E-mail: [Lusi@tpu.ru](mailto:Lusi@tpu.ru)

***Annotation.** Processing algorithm for calculating of dynamic series integral characteristics of electromagnetic emission amplitude and intensity obtained from experiments is suggested. It is possible to interpret the deformation properties by changes in the integral characteristics and use the algorithm for working out a method of predestruction control.*

Электромагнитная эмиссия, возникающая вследствие механоэлектрических преобразований в диэлектрических материалах, включая горные породы, является предметом исследований в течение ряда лет. В настоящее время ведутся работы по обнаружению предвестников разрушения диэлектрических материалов, включая горные породы, по характеристикам их электромагнитной эмиссии (ЭМЭ). В основе таких исследований лежит экспериментально доказанное увеличение электромагнитной активности на этапе предразрушения исследуемых образцов, что соответствует нагрузке  $0,8-0,9 P_{\text{пред}}$  [1]. Однако, при изменении напряженно-деформированного состояния, как для диэлектрических образцов, так и для горных пород, процесс механоэлектрических преобразований происходит на всех этапах деформирования, начиная с зарождения микротрещин и заканчивая разрушением. В зависимости от этапа деформирования в характеристиках ЭМЭ присутствуют свои особенности [2]. Одним из способов выявления основных закономерностей механоэлектрических преобразований в горных породах является физическое моделирование в лабораторных условиях. Физическое моделирование механоэлектрических преобразований в лабораторных условиях проводится на прессе ИП-500 путем одноосного сжатия образцов горных пород до разрушения ( $P_{\text{пред}}$ ). Характеристики ЭМЭ в процессе нагружения измеряются с использованием прибора РЕМС1 (регистратор электромагнитных сигналов), разработанного в ТПУ. Объектом исследования служили образцы горной породы.

Для анализа процессов деформирования и разрушения исследуемых образцов использовали интегральные характеристики временных рядов, полученные на основе амплитуды ЭМЭ в широкой

полосе частот  $x^{III}(t)$  и интенсивности ЭМЭ  $x^{CЧЕТ}(t)$  Временные ряды можно записать в виде множеств:

$$X^{III} = \{x_i^{III}\}, \quad (1)$$

$$X^{CЧЕТ} = \{x_i^{CЧЕТ}\}, \quad (2)$$

где  $i = 1 \dots N$ ,  $N$  - целое вещественное число,  $N = \frac{T}{\Delta t}$ ,  $T$  - интервал времени от приложения нагрузки

до разрушения лабораторного образца,  $\Delta t$  - промежуток времени опроса информационных сигналов датчиков ( $\Delta t = 1$  с).

С целью получения гладких функций  $f^{III}(t)$  и  $f^{CЧЕТ}(t)$ , отражающих основные особенности дискретных временных рядов  $X^{III}$  и  $X^{CЧЕТ}$ , используем кубический сплайн вида [3]:

$$S_i(t) = M_i \frac{(t_{i+1} - t)^3}{6h_i} + M_{i+1} \frac{(t - t_i)^3}{6h_i} + \left(x_i - M_i \frac{h_i^2}{6}\right) \frac{t_{i+1} - t}{h_i} + \left(x_{i+1} - M_{i+1} \frac{h_i^2}{6}\right) \frac{t - t_i}{h_i}, \quad (3)$$

где  $h_i = t_{i+1} - t_i, i = 1, \dots, N - 1$ .

Введем понятие удельного значения амплитуды ЭМЭ  $\bar{e}(t)$ , равное отношению амплитуды ЭМЭ для широкой полосы к количеству импульсов в любой текущий момент времени  $t$ :

$$\bar{e}(t) = \frac{f^{III}(t)}{f^{CЧЕТ}(t)} \quad (4)$$

Одним из качественных признаков изменения состояния процесса разрушения является скорость изменения  $\bar{e}(t)$  или изменение модуля первой производной  $\bar{e}(t)$ :

$$e_1(t) = \left| \frac{d\bar{e}(t)}{dt} \right| \quad (5)$$

Используя (5), можно вычислить интегральные характеристики временных рядов, по изменениям которых можно интерпретировать свойства процесса деформирования и разрушения.

Интегральную характеристику, пропорциональную изменению энергетике процесса подготовки разрушения и самого факта разрушения исследуемого образца определяли по выражению:

$$y_3(s) = \int_0^s e_1(t) \cdot dt \quad (6)$$

Прочность образцов на сжатие  $P_{пред}$  составила: для образца №18 – 185 кН, для образца №9 – 295 кН. По величине  $P_{пред}$  эти образцы вошли в разные группы прочности: образец №18 - среднечрезвычайный, образец №9 – высокопрочный. На рис. 1 видно, что этапы изменения напряженно-деформированного состояния образцов, на которых происходит формирование трещин и деструктивных зон отчетливо прослеживаются. Так для образца №18 этап формирования очага разрушения приходится на нагрузку от 0,3 до 0,5  $P_{пред}$ , а для образца №9 - на нагрузку от 0,6 до 0,8  $P_{пред}$ .

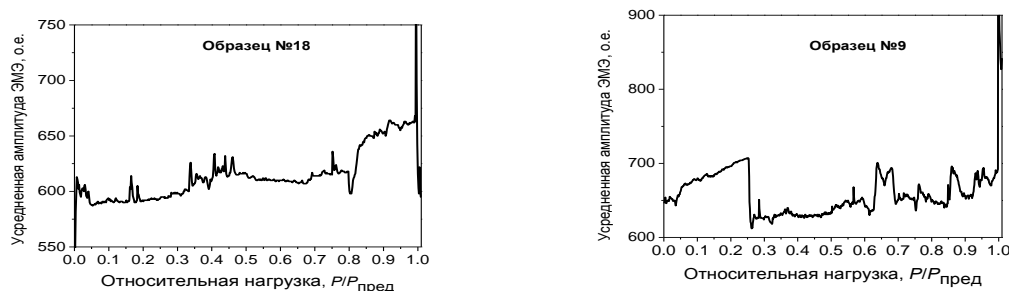


Рис. 1. Зависимость усредненной амплитуды ЭМЭ в полосе частот 1-100 кГц от нагрузки при одноосном сжатии образцов горной породы различной прочности

На рис. 2 приведены результаты обработки экспериментальных наблюдений усредненных значений амплитуды и интенсивности электромагнитной эмиссии по приведенному выше алгоритму. На зависимости, полученной по формуле (6), наблюдаются отклонения от линейного тренда в процессе подготовки разрушения образца. Сравнение экспериментальных и расчетных данных показало, что эти

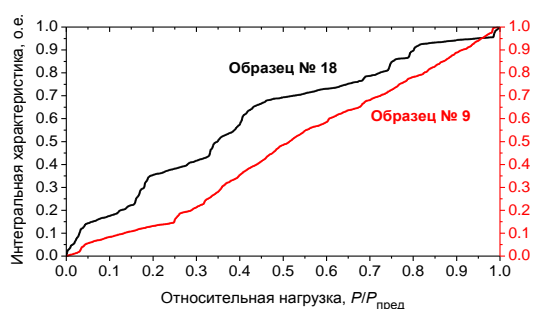


Рис.2. Расчетные значения интегральной характеристики для образцов горных пород №18 и №9

отклонения соответствуют этапам подготовки разрушения образца.

Таким образом, предложенный алгоритм обработки позволяет вычислить интегральные характеристики полученных экспериментально временных рядов амплитуды и интенсивности электромагнитной эмиссии, по изменениям которых можно интерпретировать свойства процесса деформирования и разрушения, и может быть использован при разработке метода контроля процесса подготовки разрушения и прогноза

удароопасности по параметрам механоэлектрических преобразований в горных породах.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности и гранта РФФИ № 14-08-00395**

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беспалько А.А., Гольд Р.М., Яворович Л.В. Дацко Д.И. Влияние текстурных особенностей образцов алевролита на параметры электромагнитного сигнала при акустическом возбуждении // ФТПРПИ.- 2002.- № 2.- С.27-31.
2. Беспалько А.А., Яворович Л.В., Гольд Р.М., Дацко Д.И. Возбуждение электромагнитного излучения в слоистых горных породах при акустическом воздействии // ФТПРПИ.- 2003.- №2.- С.8-14.
3. Квасов Б.И. Методы изогометрической аппроксимации сплайнами. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2006. – 461 с.

**ЭВОЛЮЦИЯ ЭНТРОПИИ ДИСЛОКАЦИОННЫХ СТРУКТУР  
С ДЕФОРМАЦИЕЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ CU-AL**

С.А. Поробова, Л.И. Тришкина, Ю.А. Абзаев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.А. Клопотов

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: porobova.sveta@yandex.ru

**EVOLUTION OF THE ENTROPY OF DISLOCATION STRUCTURES  
WITH STRAIN IN SOLID CU-AL-BASED SOLUTIONS**

S.A. Porobova, L.I. Trishkina, Y.A. Abzaev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A Klopotov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: porobova.sveta@yandex.ru

**Annotation.** *The study on the evolution of the dislocation structure (DS) parameters with strain of solid solutions of Cu- 0.5at.% Al, Cu- 5at. % Al at different test temperatures has been carried out. Calculations of the density of configurational and vibrational entropy of the distance between dislocations, in which a fraction of different types of dislocation substructures is taken into account, have been carried out. It has been shown that in substructures with a disordered type of DS (disorder), the disordered mixtures with non-disoriented cells, as well as mixtures of non-disoriented and disoriented cellular structures, the entropy density increases with strain. During the transition from the disorder to cells, as well as transitions from the “mixture” of non-disoriented and disoriented cells to the DS with disoriented cells, a sharp decrease in the entropy density has been detected and self-organization of the DS has been observed. It has been shown that formation of the cellular substructure corresponds to a diffuse kinetic phase transition of the 1st kind in the DS.*

Дислокационная структура (ДСС) в твердых растворах Cu-Al реализуется большим числом способов распределения дислокаций в зависимости от степени деформации. В литературе отсутствуют работы, посвященные экспериментальному изучению конфигурационной и колебательной энтропий ДСС. Закономерности эволюции ДСС с деформацией в направлении хаоса, или самоорганизации представляется актуальным. В работе исследовались ДСС твердых растворов Cu-Al с различными концентрациями атомов Al. Целью настоящей работы является анализ энтропии плотности дислокационных субструктур в сплавах Cu-Al в зависимости от степени деформации и при разных температурах испытания. Значительный интерес представляет также изучение связанной энергии дислокационных структур.

**Материал и методики эксперимента и расчета.** В работе исследовались поликристаллические твердые растворы Cu-Al двух составов: Cu - 0.5 ат. % Al и Cu - 5 ат.% Al. Средний размер зерен в сплавах был равным 60 мкм. Методика приготовления образцов и проведения механических испытаний приведены в работе [1]. Деформация образцов размером 100x60x10 мм осуществлялась растяжением при температурах  $T = 293$  и  $523$  К со скоростью  $\dot{\epsilon} = 0,02 \text{ сек}^{-1}$  на машине типа Instron. Дислокационные



структуры изучались на электронном микроскопе ЭМВ-100АК при степенях деформации  $\varepsilon = 5; 10; 15; 20; 40 \%$  и  $\varepsilon = 5; 10; 15; 20; 50 \%$  при  $T = 293 \text{ К}$  и  $573 \text{ К}$  соответственно. Методом секущей определялись расстояние между дислокациями и плотность дислокаций. Для каждой степени деформации проводилась идентификация формирующихся дислокационных субструктур и определялась их объемная доля [1].

В статистической энтропии Больцмана ( $S_B = \ln W$ ) величина  $W$  – это термодинамическая вероятность. При статистическом обосновании тепловой энтропии  $S_B$  описывает различные микросостояния. Статистическая энтропия Больцмана  $S_B$  отличается от тепловой энтропии аддитивной добавкой, которая не влияет на физическое содержание  $S_B$  и которая определяется разностью энтропий исследуемого параметра. С учетом  $N \approx \rho^{3/2} [1/\text{м}^3]$  можно получить соотношение

$$S_B \approx N S_{\text{ш}} \approx -\rho^{3/2} \sum_i p_i \ln p_i \quad (1)$$

Присутствие дислокаций в твердом растворе Cu-Al приводит к потере трансляционной симметрии, а также изменению колебательного спектра атомов вблизи ядра дислокаций. Колебательная энтропия дислокаций может быть оценена в рамках струнной модели [2] с учетом  $N \approx \rho^{3/2}$  плотность колебательной энтропии равна.

$$S_k = -k\rho^{3/2} \sum_{i=1}^M \left[ \ln(e^{\frac{ia}{M}} - 1) - \frac{iae^{\frac{ia}{M}}}{M(e^{\frac{ia}{M}} - 1)} \right] - k(\rho/b) \left[ \frac{ae^{\frac{ia}{M}}}{e^{\frac{ia}{M}} - 1} - \ln(e^{\frac{ia}{M}} - 1) \right]. \quad (2)$$

В расчетах энтропии можно выделить долю различных типов дислокационных субструктур, которые образуются с ростом степени деформации. Энтропия является аддитивной величиной, тогда  $V\bar{S} = \sum_i V_i S_i$  где  $V$  – объем, приходящийся на дислокационную субструктуру (ДС),  $V_i$  – объем ДС с  $i$  –

типом субструктуры. Тогда средняя плотность энтропии  $\bar{S}$  равна

$$\bar{S} = \sum_i P_{Vi} S_i, \quad (3)$$

где  $P_{Vi}$  – объемная доля  $i$  – го типа субструктуры. С помощью (3) была определена средняя плотность конфигурационной и колебательной энтропий ДС при разных степенях деформации.

**Результаты исследования и их обсуждение.** В работе [1] приведены данные по эволюции ДСС с деформацией в твердых сплавах на основе Cu-Al. На основе анализа ДСС установлено, что в исследуемых сплавах наблюдается последовательность дислокационных превращений: хаос, клубки и сплетения дислокаций  $\rightarrow$  без разориентированные ячеистые структуры  $\rightarrow$  разориентированные ячеистые субструктуры  $\rightarrow$  фрагментированные ДСС (рис. 1). Характерные типы ДСС и указанная цепочка превращений наблюдалась в широком интервале температур от 293 К до 573 К. Показано, что при каждой степени деформации наблюдаются, как правило, два типа дислокационных субструктур: «новая» развивающаяся и «старая» исчезающая. При повышенных температурах доля неразориентированных ячеек в ДСС достигает максимального значения при меньших деформациях (рис. 1). В работе [1] приведены данные по эволюции ДСС с деформацией в твердых сплавах на основе Cu-Al. В сплаве Cu – 5 ат. % Al доля разориентированных ячеек существенно возрастает, начиная с 10% деформации.



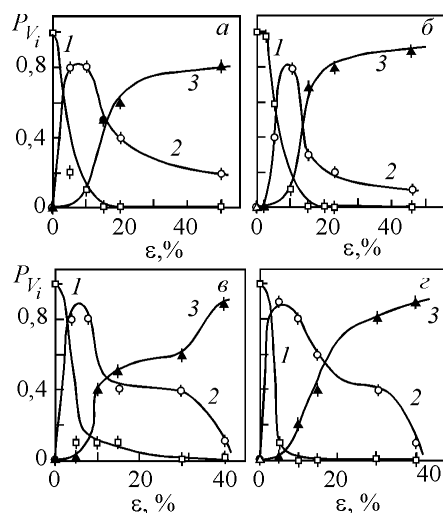


Рис. 1. Доля различных типов  
дислокационных субструктур Cu - 0,5  
ат. % Al (а, в) и Cu - 5 ат. % Al (б, г) при  
различных температурах испытания:  
 $T = 293\text{ K}$  (а, б);  $T = 573\text{ K}$  (в) и  $T = 523\text{ K}$  (г):  
(1) – хаос, (2) – ячеистая  
неразориентированная субструктура, (3) –  
ячеистая разориентированная субструктура  
(1-3) с учетом доли соответствующих типов ДСС.

В результате была установлена зависимость конфигурационной энтропии расстояний между дислокациями в сплавах Cu–0,5 ат. %Al и Cu–5 ат. %Al от энтропии Шеннона с учетом плотности дислокаций. Показано, что с деформацией плотность энтропии возрастает и это соответствует хаотическому типу и субструктуре со смесью разориентированных и неразориентированных ячеек. При переходе от указанной смеси к структурам, содержащим только разориентированные ячейки средняя плотность энтропии ДС уменьшается, что свидетельствует об упорядочении в распределении дислокаций с ростом деформации. На начальных стадиях формирования ячеистых ДСС обнаруживается скачкообразное уменьшение плотности энтропии. Это дополнительно подтверждает предположение, что процессы перехода от одной ДС к другой могут быть описаны при помощи представлений о фазовых превращениях. Увеличение энергии дефекта упаковки приводит к возрастанию подвижности дислокаций, и, как следствие, росту энтропии. Данный эффект проявляется в большей степени с повышением температуры испытания.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.295.2014/К.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Э. В., Тришкина Л.И., Конева Н. А. Закономерности развития разориентированной ячеистой субструктуры в медноалюминиевых и медномарганцевых сплавах. // ФММ. – 1992. – № 11. – С. 148 – 151.
2. Schock G. Moving dislocations. Ed: Nabarro F.R.N. North – Holland Publishing Company. – 1980. – V.3. Chapter 10. –P. 65-163.

В сплаве Cu - 0.5 ат. % Al при  $T = 573\text{ K}$  значительный рост их доли наблюдается с 30%. Закономерности развития типов ДСС с деформацией авторами детально изучалось в [2]. Установлено, что превращения между неразориентированными и разориентированными ДСС в процессе деформации осуществляются в форме кинетического фазового перехода 1-го рода, параметром которого является избыточная плотность дислокаций  $\rho_{\pm} = (\rho_{+} - \rho_{-})$ , где  $\rho_{+}$  и  $\rho_{-}$  – плотность дислокаций разного знака. В работе были определены расстояния между дислокациями для исследуемых степеней деформации, соответствующих различным типам ДС твердых растворов. Измерения проводились для хаоса, в стенках и внутри ячеек. Было установлено, что эмпирические распределения расстояний подчиняются нормальному закону с надежностью 0,90. По данным об эмпирических распределениях, плотности дислокаций были определены плотности конфигурационной и колебательной энтропий различных ДСС по формулам

**ЭФФЕКТ ПАМЯТИ ФОРМЫ И СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТЬ В МОНОКРИСТАЛЛАХ  
ФЕРРОМАГНИТНОГО СПЛАВА FeNiCoAlTa**

К.А. Реунова, З.В. Победенная

Научный руководитель: гл. н. с., д.ф.-м.н., И.В. Киреева, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [pobedennaya\\_zina@mail.ru](mailto:pobedennaya_zina@mail.ru)

**SHAPE MEMORY EFFECT AND SUPERELASTICITY IN SINGLE CRYSTALS OF FeNiCoAlTa  
FERROMAGNETIC ALLOY**

K.A. Reynova, Z.V. Pobedennaya

Scientific Supervisor: chief researcher, Dr., I.V. Kireeva, professor, Dr. Yu.I. Chumlyakov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050

E-mail: [pobedennaya\\_zina@mail.ru](mailto:pobedennaya_zina@mail.ru)

***Annotation.** The shape memory effect (SME) and superelasticity (SE) related to the thermoelastic martensitic transformation (MT) were studied on [001] single crystals of Fe-28%Ni-17%Co-11,5%Al-2,5%Ta (at.%), under tension. It is shown that the heat treatment for 30 min and 3 h at 973 K leads to the development of SME and SE. Various aging time results in a change of axial stress  $\sigma_{0,1}$ , of value of thermal hysteresis  $\Delta T$  in the study of the SME, of value of stress hysteresis  $\Delta\sigma$  in the study of the SE, and also a dependence of value of SE at one time of aging.*

Известно, что ЭПФ и СЭ связаны с термоупругими МП. Но сплавы на основе железа, как правило, проявляют нетермоупругий характер МП. В неупорядоченных сплавах на основе железа, таких как FeMnSi, FeNiCoTi, FeMnNiAl, FePt условия для термоупругих МП создаются за счет выделения наноразмерных дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы атомноупорядоченной по типу  $L1_2$ , которые сами не испытывают МП [1, 2]. Эти материалы, как сообщается в ряде исследований, обладают обратимыми деформациями превращения до 2–4 %, и, следовательно, имеют большой интерес с точки зрения их практического применения, в первую очередь, из-за низкой стоимости самого материала и его обработки по сравнению с NiTi. Но все же этих обратимых деформаций не достаточно для широкого применения данных материалов. Поэтому поиск новых материалов с большими обратимыми деформациями остается актуальным. Одним из таких материалов является сплав FeNiCoAlTa. В [1] представлены результаты исследования СЭ в поликристаллических образцах FeNiCoAlTa, в которых величина СЭ достигает 13 %.

Целью данной работы является исследование влияния термической обработки на термоупругие МП, а также ЭПФ и СЭ в монокристаллах сплава Fe-28%Ni-17%Co-11,5%Al-2,5%Ta (ат. %) при деформации растяжением в зависимости от температуры испытания и уровня внешних приложенных напряжений. Исследования на монокристаллах необходимы для выяснения роли границ зерен в развитии  $\gamma$ - $\alpha'$  МП ( $\gamma$  – ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка,  $\alpha'$  – ОЦТ – объемноцентрированная тетрагональная решетка) под нагрузкой, а также позволяют путем выбора ориентации оси кристалла достичь

максимальной величины ЭПФ и СЭ. Для исследования были выбраны кристаллы с осью растяжения вдоль  $[001]$  направления, т.к. именно в этой ориентации достигается максимальная величина деформации решетки  $\varepsilon_0 = 8,7\%$  при растяжении для  $\gamma$ - $\alpha'$  МП. Монокристаллы сплава Fe-28%Ni-17%Co-11,5%Al-2,5%Ta (ат. %) были выращены методом Бриджмена в среде инертного газа, старение проводили при  $T = 973\text{ K}$  в течение 30 мин (кристалл 1) и 3 ч (кристалл 2) в атмосфере He с последующей закалкой в воду.

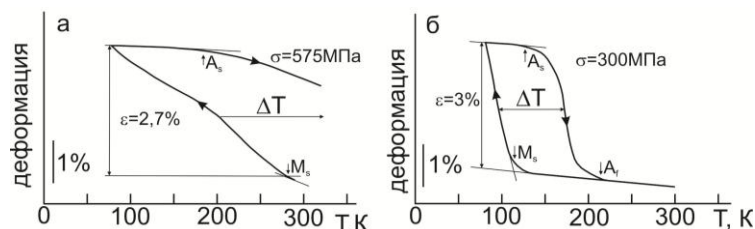


Рис. 1. Величина эффекта памяти формы под постоянной растягивающей нагрузкой для  $[001]$  монокристаллов сплава FeNiCoAlTa: а – кристалл 1; б – кристалл 2

кристалле 1 (рис. 1, а), и обратимым в кристалле 2 (рис. 1, б). В кристалле 1 МП является необратимым, т.к. температура конца обратного МП при нагреве  $A_f$  под нагрузкой из-за ограничения нагрева до высоких температур на установке не достигается, следовательно,  $\gamma$ - $\alpha'$  МП характеризуется широким температурным гистерезисом  $\Delta T > 150\text{ K}$ . Величина деформации превращения под растягивающей нагрузкой  $\sigma = 575\text{ MPa}$   $\varepsilon_{\text{ЭПФ}} = 2,7\%$ , что оказывается меньше теоретической величины  $\varepsilon_0 = 8,7\%$ . Тогда как в кристалле 2 петля термического гистерезиса имеет замкнутый вид и  $\Delta T = 75\text{ K}$ , а величина деформации превращения оказывается близкой к  $\varepsilon_{\text{ЭПФ}}$  в кристалле 1 и равна  $3\%$ , следовательно величина ЭПФ не зависит от обработки. Экспериментально установлено, что данные термообработки приводят к появлению не только ЭПФ, но и СЭ.

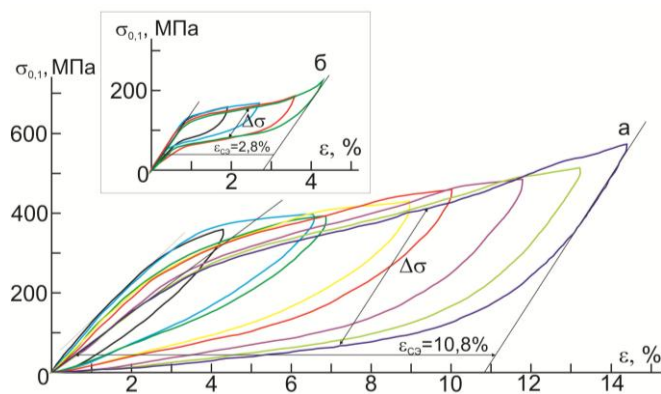


Рис. 2. Сверхэластичность в  $[001]$  монокристаллах сплава FeNiCoAlTa при  $T = 77\text{ K}$ : а – кристалл 1; б – кристалл 2

МПа. В кристалле 2 (рис. 2, б) величина СЭ оказывается в 4 раза меньше, чем в кристалле 1, и, при максимально заданной деформации  $4\%$ ,  $\varepsilon_{\text{СЭ}} = 2,8\%$  и равна величине ЭПФ. Из рис. 2 видно, что не зависимо от термической обработки происходит деградация свойств материала, т.е. при увеличении заданной деформации в новом цикле напряжения  $\sigma_{0,1}$  уменьшаются, при меньшем времени старения  $\sigma_{0,1}$  изменяются достаточно сильно и  $\Delta\sigma_{0,1} = 92\text{ MPa}$  (рис. 2, а), тогда как при старении в течении 3 ч (рис. 2, б)  $\Delta\sigma_{0,1} = 22\text{ MPa}$ . Таким образом, экспериментально установлено, что значения  $\varepsilon_{\text{СЭ}}$ ,  $\Delta\sigma$  и  $\Delta\sigma_{0,1}$  зависят от

На рис. 1 представлены результаты исследования величины ЭПФ при охлаждении/нагреве под постоянной растягивающей нагрузкой для кристаллов 1 и 2. Видно, что в исследованных кристаллах реализуется одностадийное  $\gamma$ - $\alpha'$  МП, которое оказывается необратимым в

На рис. 2 представлены результаты по циклированию СЭ при  $T = 77\text{ K}$ . Видно, что время старения влияет на величину СЭ и механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ . В кристалле 1 (рис. 2, а) максимально заданная деформация  $\varepsilon_{\text{зад}} = 14,3\%$  оказывается полностью обратимой и  $\varepsilon_{\text{СЭ}} = 10,8\%$ , которая превышает величину деформации решетки  $\varepsilon_0 = 8,7\%$ . Петля СЭ характеризуется широким механическим гистерезисом  $\Delta\sigma = 290$

времени старения при одной температуре  $T = 973$  К. Известно, что  $\varepsilon_{СЭ}$ ,  $\Delta\sigma$  и  $\Delta\sigma_{0,1}$  зависят от уровня напряжений высокотемпературной фазы, чем выше  $\sigma_{0,1}$  в  $M_d$  ( $M_d$  – температура, при которой напряжения высокотемпературной фазы оказываются равными напряжению необходимому для образования мартенсита под нагрузкой), тем меньше  $\Delta\sigma$ ,  $\varepsilon_{СЭ}$  и выше стабильность прочностных свойств. Поэтому в работе была исследована температурная зависимость осевых напряжений  $\sigma_{0,1}$  в температурном интервале  $T = 77\text{--}523$  К, которая представлена на рис. 3.

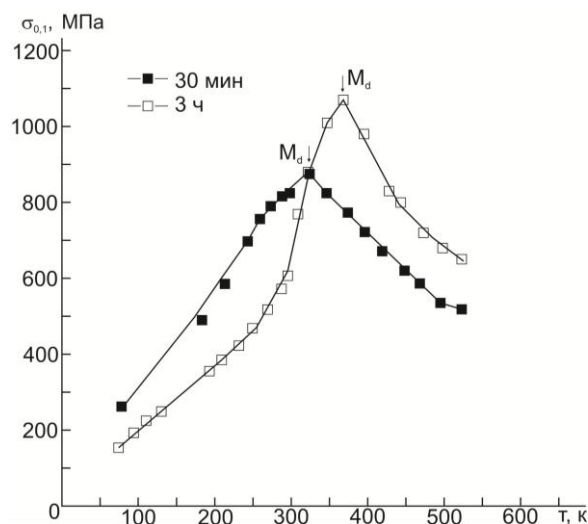


Рис. 3. Температурная зависимость осевых напряжений  $\sigma_{0,1}$  для  $[001]$  монокристаллов сплава FeNiCoAlTa после старения при  $T = 973$  К в течение 30 мин и 3 ч

Как видно из рис. 3, зависимость  $\sigma_{0,1}(T)$  имеет вид характерный для сплавов, испытывающих МП под нагрузкой, и на ней можно выделить две стадии. На первой стадии в температурном интервале  $77\text{ К} < T < M_d$  напряжения  $\sigma_{0,1}$  увеличиваются с ростом температур, и эта зависимость описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{d\sigma_{0,1}}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0}, \quad (1)$$

здесь  $\Delta H$  – изменение энтальпии при  $\gamma$ - $\alpha'$  МП;  $\varepsilon_0$  – деформация решетки, которая зависит от ориентации кристалла;  $T_0$  – температура химического равновесия  $\gamma$ - и  $\alpha'$ -фаз. Вторая стадия при  $T > M_d$  связана с пластической деформацией высокотемпературной фазы и характеризуется

падением напряжений  $\sigma_{0,1}$  с ростом температуры. Анализ данных  $\sigma_{0,1}(T)$  (рис. 3) показывает, что максимальные значения  $\sigma_{0,1}$  наблюдаются при  $T = M_d$ , и при старении в течение 3 ч оказываются выше на 200 МПа, что объясняет уменьшение величины  $\varepsilon_{СЭ}$  и  $\Delta\sigma$  и стабильность свойств при данном времени старения. Зависимость величины  $\varepsilon_{СЭ}$  от времени старения определяется уменьшением объема матрицы при выделении частиц  $\gamma'$ -фазы и их различным механизмом взаимодействия с мартенситом.

Итак, экспериментально установлено, что выделение частиц  $\gamma'$ -фазы в монокристаллах сплава FeNiCoAlTa приводит к развитию термоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$  МП с ЭПФ и СЭ. Показано, что величина термического гистерезиса  $\Delta T$  при исследовании ЭПФ, величины СЭ и  $\Delta\sigma$ , а также  $\sigma_{0,1}$  при  $T = M_d$  и значение  $M_d$  зависят от времени старения при одной температуре  $T = 973$  К.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 14-29-00012.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R., Sutou Y., Omori T., Ishida K. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity // Science. – 2010. – V. 327. – N 3. – p. 1488-1490
2. Чумляков Ю.И., Киреева И.В. и др. Эффект памяти формы и сверхэластичность в  $[001]$  монокристаллах сплава FeNiCoAlTa с  $\gamma$ - $\alpha'$ -термоупругими мартенситными превращениями // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 8. – с. 66–74.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ  
ТИТАН–ВОДОРОД С ВАКАНСИЕЙ**

Син Синхао, Л.А. Святкин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [465888645@qq.com](mailto:465888645@qq.com)

**VALENCE ELECTRON DISTRIBUTION IN THE TITANIUM–HYDROGEN SYSTEM  
WITH VACANCY**

Xing Xinghao, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: [465888645@qq.com](mailto:465888645@qq.com)

***Annotation.** The results of first-principle calculations of valence electron distribution in the titanium–hydrogen system with vacancy have been presented. The formation of the hydrogen-vacancy subsystems in the Ti-H leads to strongly anisotropic redistribution of the metal charge density. It is shown that the location of hydrogen in the interstitial near the vacancy is characterized by strong chemical binding of hydrogen with titanium.*

Изучение системы титан-водород представляет интерес, поскольку сплавы титана используются в качестве конструкционных материалов в авиакосмической промышленности и подвергаются в процессе эксплуатации негативному воздействию со стороны водорода – так называемому водородному охрупчиванию [1]. Для решения проблем, вызванных водородным охрупчиванием, необходимо понимание процессов, происходящих в системе титан-водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем титан-водород является исследование их атомной и электронной структур. Поскольку в термодинамическом равновесии в решетке любого металла существует равновесная концентрация вакансий, то особый интерес представляет изучение взаимодействия водорода с вакансиями. Целью настоящего исследования явилось теоретическое изучение из первых принципов влияния примеси водорода вблизи вакансий на распределение валентной зарядовой плотности  $\alpha$ -Ti при концентрациях водорода ~ 7 и 13%.

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [2], реализованном в пакете программ FLEUR [3], проведены самосогласованные расчеты распределения зарядовой плотности в системе титан–водород–вакансия (Ti-H-Vac) при различной координации атома водорода относительно вакансии. Обменно-корреляционные эффекты рассмотрены с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [4]. Радиусы МТ-сфер атомов металла и водорода были выбраны равными 1,058 и 0,529 Å, соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрических междоузлиях кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью



валентных электронов становилось меньше  $10^{-3}$  электронов/Å<sup>3</sup>, что соответствует сходимости полной энергии не хуже 0,02 мэВ.

В результате оптимизации атомной структуры бездефектного твердого раствора Ti<sub>16</sub>H с ГПУ решеткой с разной координацией атома водорода было получено, что атому Н энергетически более выгодно размещаться в тетраэдрическом междоузлии решетки титана. В результате для изучения влияния водорода на распределение зарядовой плотности α-Ti с вакансиями рассмотрены следующие системы: дефектный кристалл α-Ti с концентрацией вакансий ~6% (Ti<sub>15</sub>-Vac); твердый раствор Ti<sub>15</sub>H, в котором атом Н размещается в вакансии (Ti<sub>15</sub>H<sup>Vac</sup>) и в ближайшем к ней тетраэдрическом междоузлии (Ti<sub>15</sub>H-Vac); твердый раствор Ti<sub>15</sub>H<sub>2</sub>, в котором атомы Н размещаются в двух ближайших к вакансии тетраэдрических междоузлиях (Ti<sub>15</sub>H<sub>2</sub>-Vac). Для всех рассмотренных систем была проведена полная оптимизация параметров решетки, а также релаксация положений атомов в расчетной ячейке. Релаксация считалась достигнутой, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше 25 мэВ/Å.

На рис. 1 представлены распределения валентной зарядовой плотности чистого бездефектного (α-Ti) и с точечными дефектами (Ti<sub>15</sub>-Vac) титана, а также твердых растворов Ti<sub>15</sub>H<sup>Vac</sup>, Ti<sub>15</sub>H-Vac и Ti<sub>15</sub>H<sub>2</sub>-Vac в плоскости (11-½0), перпендикулярной базальной кристаллографической плоскости (0001) ГПУ решетки и проходящей через атомы титана и водорода. Из анализа рис. 1 следует, что водород, растворенный в тетраэдрическом междоузлии титана, формирует сильную химическую связь с ближайшими атомами металла, о чем свидетельствует большое количество изолиний, охватывающих атомы Ti и Н (рис. 1, з и д) и значительный уровень плотности валентного заряда между ними. Стоит отметить, что как видно из рис. 1, д между атомами водорода образование химической связи через вакансию не происходит: отсутствуют общие изолинии в этой области кристалла. В случае твердого раствора Ti<sub>15</sub>H<sup>Vac</sup> (рис. 1, в), когда водород находится в вакансии, химическая связь между примесью и ближайшими атомами металла не формируется: общего контура изолиний для этих атомов не наблюдается. Таким образом, растворение водорода в междоузлии титана вблизи вакансии приводит к повышению степени ковалентности связей в металле, и как следствие к увеличению хрупкости материала,

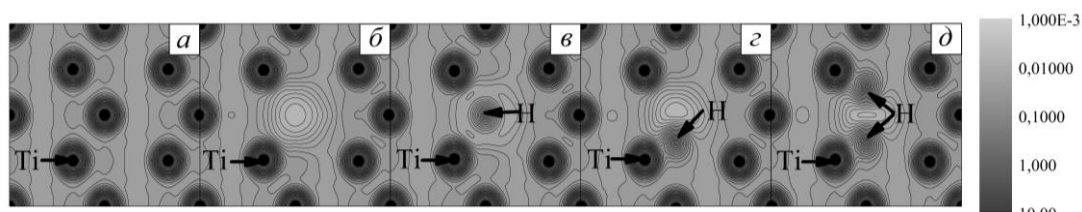


Рис. 1. Распределение плотностей валентного заряда α-Ti (а), системы Ti<sub>15</sub>-Vac (б) и твердых растворов Ti<sub>15</sub>H<sup>Vac</sup> (в), Ti<sub>15</sub>H-Vac (г) и Ti<sub>15</sub>H<sub>2</sub>-Vac (д). Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Стрелками указаны положения атомов

Для анализа перераспределения зарядовой плотности α-Ti с вакансиями, обусловленного присутствием примеси, на рис. 2, а-в и г-е показаны, соответственно, отрицательные и положительные значения разности плотностей  $\rho(r)$  рассматриваемых систем и их компонентов. Для системы Ti-H-Vac эта величина определялась по формуле

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Ti-H-Vac}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Ti-Vac}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{H}}(\mathbf{r}),$$

где  $\rho_{\text{Ti-H-Vac}}(\mathbf{r})$ ,  $\rho_{\text{Ti-Vac}}(\mathbf{r})$  и  $\rho_{\text{H}}(\mathbf{r})$ , – зарядовая плотность системы Ti-H-Vac, дефектного чистого  $\alpha$ -Ti и изолированного атома водорода, соответственно. Таким образом, на рис. 1, *a–в* можно видеть области кристалла Ti, из которых валентный заряд уходит, а на рис. 1, *г–е* – области, куда он приходит в результате образования вакансии и последующего растворения примесей.

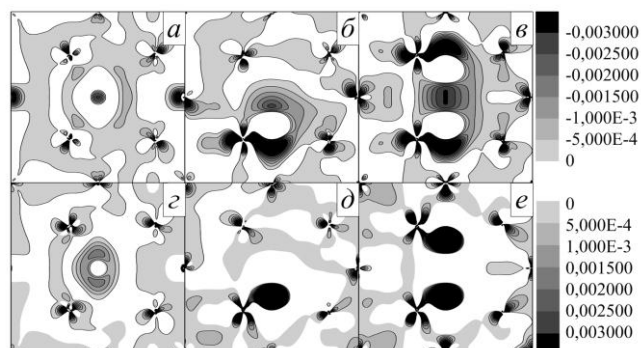


Рис.2. Перераспределение плотности валентного заряда в твердых растворах  $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$ ,  $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$  и  $\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$ : *a, б, в* – отрицательные; *г, д, е* – положительные значения разности плотностей  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ , соответственно. Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>

Из рис. 2, *a* и *г* разности плотностей  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  видно, размещение атома водорода в вакансии приводит к уменьшению зарядовой плотности в центре и ее увеличению на периферии вакансии в результате экранирования ядра атома водорода валентными электронами Ti в данной области. Расчеты показали, что МТ-сфера изолированного атома водорода содержит электронный заряд 0,290e, а в системе  $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$  этот заряд увеличивается до 0,296e, что говорит о незначительном переносе заряда из межатомной области металла в МТ-сферу водорода. Анализ рис. 2, *б, в* и *д, е* показал, что растворение водорода вблизи вакансии, напротив, приводит к увеличению зарядовой плотности в занимаемой им междоузлии и ее уменьшению в вакансии и межатомной области атомов Ti первой координационной сферы. Согласно результатам расчетов в МТ-сферах атомов водорода содержится электронный заряд 0,469e ( $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$ ), 0,537e ( $\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$ ). Сравнивая эти значения с зарядом в МТ-сфере изолированного атома H, можно утверждать о значительном переносе электронной плотности из межатомной области металла в МТ-сферу водорода. Отметим что в случае размещения двух атомов водорода вблизи вакансии электронный заряд в их МТ-сфере выше на 0,068e, чем в случае с одним атомом водорода ( $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$ ), что может косвенно свидетельствовать о наличии взаимодействия атомов примеси между собой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys // International journal of hydrogen energy. – 2009. – V. 34. – P.5976–5980.
2. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – V. 31. – P. 85–129.
3. The Juelich FLEUR project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.flapw.de>. – 01.02.15.
4. Perdew J.P., Burke K., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 77. – № 19 – P. 3865–3868.



**ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ ТИТАН–ВОДОРОД  
С ВАКАНСИЕЙ**

Син Синхао, Л.А. Святкин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [465888645@qq.com](mailto:465888645@qq.com)

**DENSITY OF ELECTRON STATES IN THE TITANIUM–HYDROGEN SYSTEM  
WITH VACANCY**

Xing Xinghao, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: [465888645@qq.com](mailto:465888645@qq.com)

***Annotation.** The first-principle calculations of electron state density in the titanium–hydrogen system with vacancy have been carried out. It was shown that the dissolution of hydrogen in the interstitial site near the vacancy leads to the formation of hybridized metal-hydrogen states. In the case of the hydrogen location in the vacancy these states do not appear.*

Влияние водорода на механические свойства таких легких и пластичных конструкционных материалов как титан является темой многочисленных исследований в связи с технологическими проблемами, обусловленными их водородным охрупчиванием [1]. Для решения проблем, вызванных водородным охрупчиванием, необходимо понимание процессов, происходящих в системе титан–водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем титан–водород является исследование их атомной и электронной структур при различных концентрациях водорода. Особый интерес представляет изучение взаимодействия водорода с точечными дефектами – вакансиями. Целью настоящего исследования явилось теоретическое изучение из первых принципов влияния комплексов водород–вакансия на плотность электронных состояний  $\alpha$ -Ti при концентрациях водорода  $\sim 7$  и  $13\%$ .

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн [3], реализованном в пакете программ FLEUR [4], проведены расчеты плотности электронных состояний (ПЭС) систем титан–водород–вакансия (Ti-H-Vac) при различной координации атома водорода относительно вакансии. Обменно-корреляционные эффекты рассмотрены с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю–Бурке–Эрнцерхофа (PBE) [5]. Радиусы МТ-сфер атомов металла и водорода были выбраны равными  $1,058$  и  $0,529$  Å, соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрических междоузлиях кристаллической решетки  $\alpha$ -Ti. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью валентных электронов становилось меньше  $10^{-3}$  электронов/Å<sup>3</sup>, что соответствует сходимости полной энергии не хуже  $0,02$  мэВ. ПЭС рассчитывались

линейным методом тетраэдронов на сетке из 54 k-точек в неприводимой части зоны Бриллюэна ГПУ решетки. Сглаживание ПЭС осуществлялось гауссианами со среднеквадратичной шириной 0,14 эВ.

В результате оптимизации атомной структуры бездефектного твердого раствора  $\text{Ti}_{16}\text{H}$  с ГПУ решеткой с разной координацией атома водорода получено, что атому Н энергетически более выгодно размещаться в тетраэдрическом междоузлии решетки циркония. Поэтому для изучения влияния водорода на ПЭС  $\alpha\text{-Ti}$  с вакансиями рассмотрены следующие системы: дефектный кристалл  $\alpha\text{-Ti}$  с концентрацией вакансий  $\sim 6\%$  ( $\text{Ti}_{15}\text{-Vac}$ ); твердый раствор  $\text{Ti}_{15}\text{H}$ , в котором атом Н размещается в вакансии ( $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$ ) и в тетраэдрическом междоузлии вблизи нее ( $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$ ); твердый раствор  $\text{Ti}_{15}\text{H}_2$ , в котором атомы Н размещаются в двух тетраэдрических междоузлиях ближайших к вакансии и лежащих на одном и том же ребре расчетной ячейки ( $\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$ ). Для всех рассмотренных систем была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений атомов в ячейке. Релаксация считалась достигнутой, при достижении сил, действующих на каждый атом расчетной ячейки, меньше 25 мЭВ/Å.

На рис. 1 представлены рассчитанные в работе кривые ПЭС чистого циркония без вакансий ( $\alpha\text{-Ti}$ ) и с ними ( $\text{Ti}_{15}\text{-Vac}$ ), а также твердых растворов  $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$ ,  $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$  и  $\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$ . Анализ полной (нижняя панель) и парциальных (верхние три панели) ПЭС, представленных на рис. 1, а и б, можно видеть, что образование вакансии, приводит преимущественно к понижению ПЭС металла, слабо изменяя форму зависимости. В частности, ПЭС на уровне Ферми понижается на 6,29 состояний/эВ/ячейка, а ширина валентной зоны металла уменьшается на 0,12 эВ.

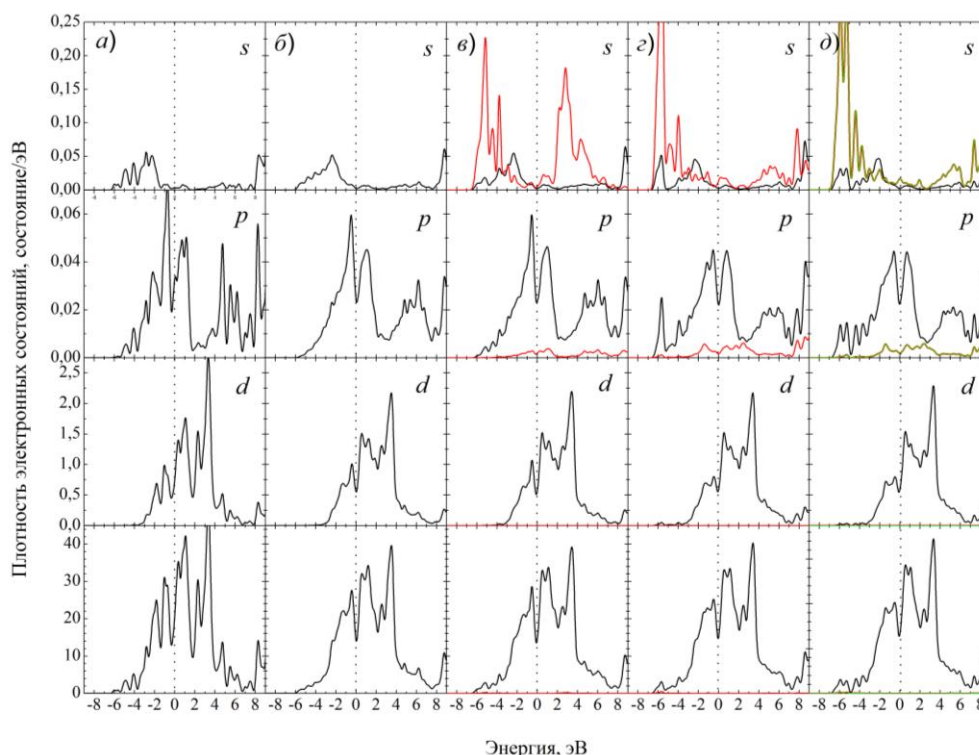


Рис. 1. Плотность электронных состояний чистого  $\alpha\text{-Ti}$  (а) и системы  $\text{Ti}_{15}\text{-Vac}$  (б) и твердых растворов  $\text{Ti}_{15}\text{H}^{\text{Vac}}$  (в),  $\text{Ti}_{15}\text{H-Vac}$  (г),  $\text{Ti}_{15}\text{H}_2\text{-Vac}$  (д). В трех верхних панелях показаны локальные ПЭС состояний s-, p- и d-типа в МТ-сферах атома Н (красная или зеленая линия) и атома Ti из первой координационной сферы атома водорода. В нижней панели показана полная ПЭС в расчетной ячейке. Энергия отсчитывается относительно уровня Ферми.

Размещение атома водорода в вакансии слабо изменяет ПЭС дефектного металла. На верхней панели парциальных ПЭС в твердом растворе  $Ti_{15}H^{Vac}$  (рис. 1, в) наблюдаются две сильно «размытые» зоны в области энергий от -6,5 до -2 эВ и от 1,5 до 6 эВ, соответствующие  $1s$  и  $2s$  состояниям водорода, не образующим гибридинизованные металл-водородные состояния. «Размытие» этих зон свидетельствует о слабом не химическом взаимодействии  $s$ -состояний водорода с состояниями металла. Растворение водорода в вакансии приводит к повышению ПЭС на уровне Ферми на 0,26 состояний/эВ/ячейка и увеличению ширины зоны проводимости на 0,43 эВ относительно соответствующих значения для дефектного кристалла  $\alpha$ -Ti.

При междоузельной координации атома водорода (рис. 1, г) вблизи дна валентной зоны Ti в области энергий -5,7 эВ относительно уровня Ферми наблюдается значительный пик шириной  $\sim 1,5$  эВ, соответствующий гибридинизованным металл-водородным состояниям. Об этом свидетельствует наличие перекрытия ПЭС водорода и металла в данной области энергий. При этом зона, соответствующая  $1s$  состояниям водорода в занятой части спектра, имеет примерно такую же ширину, как и в твердом растворе  $Ti_{15}H^{Vac}$ , а зона, соответствующая  $2s$  состояниям водорода в незанятой части спектра, находится в области более высоких энергий (более 3 эВ). Растворение атома водорода в ближайшем к вакансии междоузлии приводит к повышению ПЭС на уровне Ферми на 0,81 состояний/эВ/ячейка и увеличению ширины зоны проводимости на 0,53 эВ относительно соответствующих значения для дефектного кристалла  $\alpha$ -Ti.

В случае твердого раствора  $Ti_{15}H-Vac$  пик, соответствующий гибридинизованным металл-водородным состояниям, расщепляется: его максимумы находятся в области энергий -5,9 эВ и -5,3 эВ относительно уровня Ферми, а ширина составляет  $\sim 2$  эВ. Отметим, что расщепление пика, соответствующего  $1s$ -состояниям водорода, свидетельствует о перекрытии электронных состояний разных атомов водорода в области вакансии и, как результат, о слабом взаимодействии атомов водорода друг с другом. Ширина зон, соответствующая  $1s$  и  $2s$  состояниям каждого атома водорода, имеет примерно такую же ширину, как и в твердом растворе  $Ti_{15}H-Vac$ . Размещение вблизи вакансии двух атомов водорода приводит к повышению ПЭС на уровне Ферми на 1,6 состояний/эВ/ячейка и уменьшению ширины валентной зоны металла на 1,77 эВ относительно соответствующих значения для дефектного кристалла  $\alpha$ -Ti. Отметим, что повышение ПЭС на уровне Ферми свидетельствует о более высокой степени металличности рассмотренных твердых растворов по сравнению с дефектным  $\alpha$ -Ti без примесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys // International journal of hydrogen energy. – 2009. – V. 34. – P.5976–5980.
2. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – V. 31. – P. 85–129.
3. The Juelich FLEUR project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.flapw.de>. – 01.02.15.
4. Perdew J.P., Burke K., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 77. – № 19 – P. 3865–3868.

**ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ СПЛАВА СИСТЕМЫ  
V–Cr–Zr–W В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТЯЖЕНИЯ**

И.В. Смирнов, К.В. Гриняев

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. И.А. Дитенберг

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

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова, Россия, Томск, пр. Ленина, 67, 634050

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

E-mail: [smirnov\\_iv@bk.ru](mailto:smirnov_iv@bk.ru)

**FEATURES OF PLASTIC DEFORMATION AND FRACTURE OF V-Cr-Zr-W SYSTEM  
ALLOYS SUBJECT TO TENSION TEMPERATURE**

I.V. Smirnov, K.V. Grinyaev

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.A. Ditenberg

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634021

Siberian Physical-Technical Institute, Russia, Tomsk, Lenin str., 67, 634050

E-mail: [smirnov\\_iv@bk.ru](mailto:smirnov_iv@bk.ru)

***Annotation.** The features of plastic deformation of V-Cr-Zr-W system alloy after chemical- heat treatment are depending on temperature of stretching. It was found that plastic deformation occurs mainly in the grain volume at room temperature, when at high temperature deformation processes mainly affect the grain boundaries due to their weakening.*

Актуальной задачей современного физического материаловедения в области атомной энергетики является создание новых конструкционных материалов [1, 2]. При этом одной из важных характеристик для этих материалов является жаропрочность. На сегодняшний день одним из перспективных направлений решения данной задачи является разработка малоактивируемых ванадиевых сплавов [1, 2]. Для контролируемого получения материалов с высокой термической стабильностью механических свойств необходимо изучение особенностей изменения структуры и свойств как в зависимости от температуры, так и от степени деформации. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния температуры на особенности пластической деформации и разрушения сплава V–4.23 Cr–1.69 Zr–7.56 W (вес. %) после комплексной термомеханической плюс химико-термической обработки. Термомеханическая обработка включает несколько циклов «деформация прокаткой плюс отжиг» [3]. Химико-термическая обработка проводилась по типу низкотемпературного внутреннего окисления до концентрации кислорода ~ 2.1 ат. % [4]. Механические испытания образцов активным растяжением проведены при температурах 20 °С, 800 °С, 900 °С и 1000 °С. Направление растяжения совпадает с направлением прокатки (НП).

Установлено, что при комнатной температуре пластическая деформация характеризуется как хрупким, так и вязким типом разрушения (рис. 1 а). При высоких температурах (800 – 1000 °С) преобладает вязкое разрушение (рис. 1 б). Отличительной особенностью при этом является формирование трещин, вязко раскрывающихся в направлении растяжения (рис. 1 в).



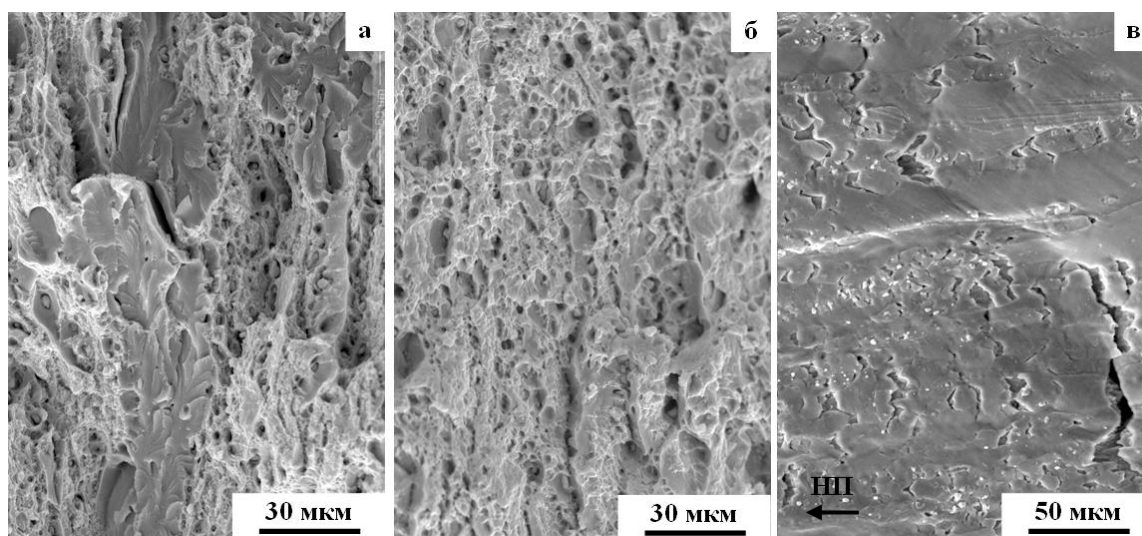


Рис. 1. Поверхности разрушения (а, б) и деформационный рельеф боковой поверхности (в) при температуре растяжения 20 °С (а) и 800 °С (б, в)

В результате анализа карт ориентации, полученных с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов, установлено, что микроструктура недеформированной части образцов представлена вытянутыми в направлении прокатки крупными зернами (длиной до 200 мкм и шириной до 20 мкм), разделенными прослойками из мелких (длиной 2 – 20 мкм и шириной 2 – 6 мкм) кристаллитов. Объемные доли крупных и мелких зерен приблизительно равны (рис. 2 а). Микроструктура в областях однородной деформации образцов после испытаний при 20 °С, 800 °С и 900 °С качественно подобна микроструктуре в недеформированной части. Увеличение температуры деформации до 1000 °С приводит к уменьшению доли крупных зерен в области однородного удлинения до 30 % (рис. 2 б).

В области локализации деформации, в зависимости от температуры испытаний, выявлены следующие особенности фрагментации зеренной структуры:

- при 20 °С и 800 °С наблюдается частичное сохранение исходных крупных зерен, примерно 70 % объема материала занимают мелкие зерна, длиной до 10 мкм и шириной 1 – 4 мкм, внутри большей части как крупных, так и мелких зерен формируется высокая плотность малоугловых границ с разориентировками непрерывного и дискретного типа (рис. 3 а);

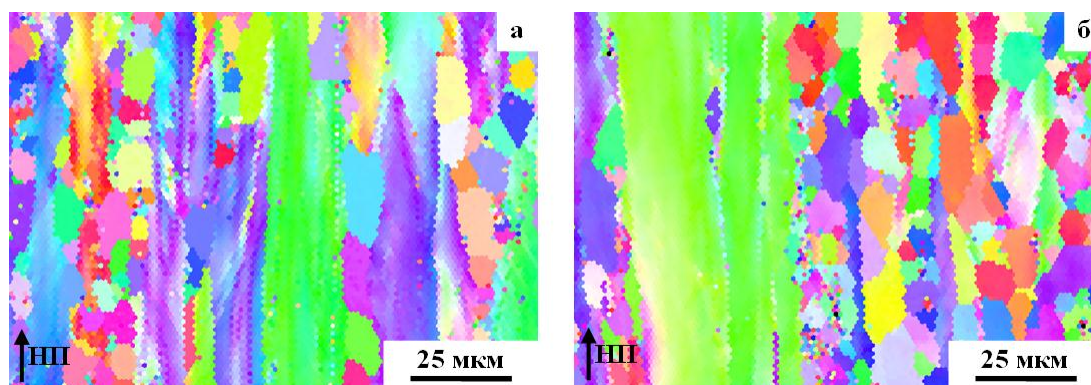


Рис. 2. Карты ориентации, полученные из недеформированной области образца (а) и области однородной деформации растяжением при температуре 1000 °С (б)

– при повышении температуры испытания до 900 °С объемная доля исходных крупных зерен уменьшается до 20 % и основной объем материала при этом представлен мелкими зернами, длиной 10 – 20 мкм и шириной до 5 мкм, в объеме кристаллитов практически не наблюдается формирования малоугловых границ (рис. 3 б);

– увеличение температуры до 1000 °С приводит только к уменьшению объемной доли крупных зерен до 7 %.

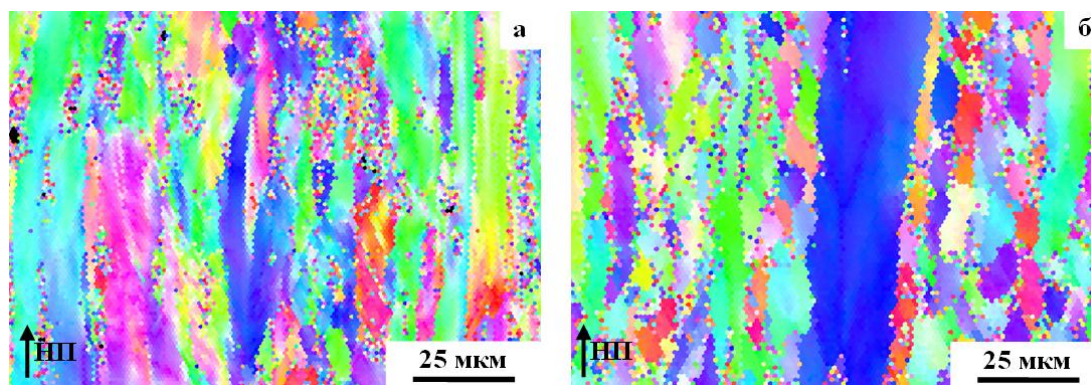


Рис. 3. Карты ориентации, полученные с области локализации деформации после растяжения при температуре 20 °С (а) и 900 (б)

Таким образом, значительные изменения структуры в зависимости от температуры наблюдаются только в области локализации деформации. При 20 – 800 °С происходит интенсивная фрагментация зеренной структуры с формированием высокой плотности малоугловых границ внутри зерен. При повышении до 900 – 1000 °С, в основном, фрагментируются исходные крупные зерна, в объеме зерен практически не присутствуют малоугловые границы, локализация пластической деформации наблюдается преимущественно вдоль границ кристаллитов.

*Исследования проведены с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shyrovkov V.V., Vasylyv Ch.B., Shyrovkov O.V. Ways of improving the high-temperature work service of vanadium and some alloys used in reactors // Journal of Nuclear Materials – 2009. – V. 394. – P. 114–122.
2. Miroga T., Chen J.M., Chernov V.M. et al. Present status of vanadium alloys for fusion applications // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – V. 455. – P. 263–268
3. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Гриняев К.В. и т.д. Влияние режимов термомеханических обработок на микроструктуру и механические свойства сплавов системы V—Me(Cr, W)—Zr—C // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез – 2014. – Т. 37. – вып. 1. – С. 18–26.
4. Тюменцев А.Н., Овчинников С.В., Дитенберг И.А. и т.д. Микроструктура и механические свойства сплавов V—Me(Cr, W)—Zr—(C, N, O) в зависимости от режимов химико-термической обработки // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез – 2014. – Т. 37. – вып. 1. – С. 27–33.

## ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ МЕТОДАМИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Т.И. Спиридонова<sup>1</sup>, А.В. Бакулин<sup>2,3</sup>, С.Е. Кулькова<sup>2,3</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. С.Е. Кулькова

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: [tistpu@mail.ru](mailto:tistpu@mail.ru)

## FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION OF HYDROGEN DIFFUSION IN TITANIUM

T.I. Spiridonova, A.V. Bakulin, S.E. Kulkova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskyst., 2/4, 634055

<sup>3</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [tistpu@mail.ru](mailto:tistpu@mail.ru)

**Annotation.** Diffusion of hydrogen in Ti with hexagonal structure was investigated by projector augmented-wave method within the density functional theory formalism. The energy barriers for H diffusion along six trajectories were estimated. The diffusion of hydrogen between tetrahedral sites is found to be most preferred in comparison with its diffusion between octahedral sites. It was shown that doping of Ti by simple metals leads to increase of energy barrier between O-sites whereas d-metals with not fully occupied d-band lead to its decrease.

Титан, являясь элементом IVB группы, активно используется в различных областях промышленности и медицине. Наличие легких примесей оказывает влияние на многие свойства материала, такие как кинетика фазовых превращений, формирование микроструктуры, границ зерен, хрупкость и прочность. В частности наличие даже небольших концентраций водорода может приводить к ухудшению механических свойств материалов. Взаимодействие водорода с металлами широко изучалось на протяжении прошлого века, в том числе, в материалах с ГПУ структурой [1-3], однако полученные результаты достаточно противоречивы в отношении предпочтительности диффузионных путей и высоты энергетического барьера. Понимание механизмов диффузии водорода, а также влияния примесей замещения на его диффузию в металлах и сплавах необходимо для улучшения механических свойств функциональных материалов. Целью настоящей работы являлось изучение диффузии водорода в титане, а также влияния примесей на энергию активации и предпочтительность диффузионных путей.

Расчет электронной структуры титана в гексагональной фазе ( $\alpha$ -Ti) и энергии взаимодействия металл-водород проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW)



[4], реализованным программным первопринципным кодом VASP [5], с обобщенным градиентным приближением PBE[6] для обменно-корреляционного функционала. Энергия обрезания для плоских волн была равна 400 эВ. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях между двумя последовательными итерациями не превышала 0,01 мэВ. При интегрировании по зоне Бриллюэна использовалась сетка k-точек (9×9×7), полученная по схеме Монхорста-Пака. В расчетах использовалась суперячейка размером (2×2×2), содержащая шестнадцать атомов титана. Положения атомов в решетке релаксировались до достижения сил на атомах ~0.01 эВ/Å.

На Рис. 1 представлены шесть возможных путей диффузии атома водорода в титане. Были рассмотрены пути между октаэдрическими (O) и тетраэдрическими (T) позициями в решетке. Для нахождения наиболее энергетически выгодных диффузионных путей использовался метод восходящих изображений, ClimbingNudgedElasticBandmethod (CI-NEB) [7]. В данном расчете использовалось пять промежуточных изображений между начальной и конечной позицией водорода в титане. Высота диффузионного барьера рассчитывалась по следующей формуле:

$$Q = E_{\text{saddle}} - E_0,$$

где  $E_{\text{saddle}}$  и  $E_0$  – полная энергия системы с водородом в седловой и в начальной точках, соответственно.

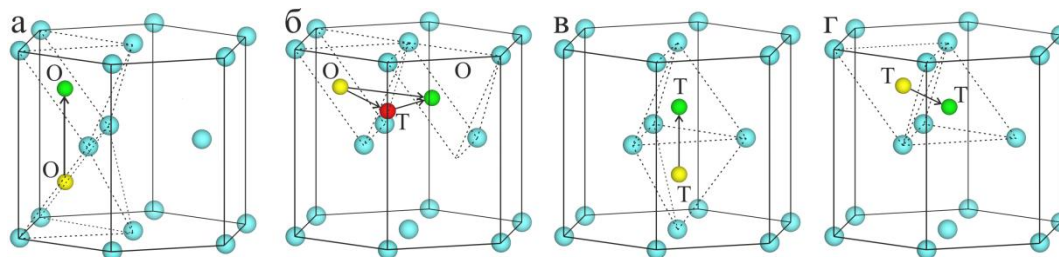


Рис.1. Диффузионные пути водорода в  $\alpha$ -Ti: между O-позициями вдоль [0001] (а) и вдоль [-12-10] и через промежуточную T-позицию (б); между T-позициями вдоль [0001] (в) и вдоль [4-403] (г).

Начальное, конечное и промежуточное положение водорода показано желтым, зеленым и красным цветом.

Рассчитанные значения энергетических барьеров при диффузии атома водорода в чистом титане в сопоставлении с результатами других теоретических расчетов [1-3] и с экспериментальными данными приведены в Таблице 1. Видно, что диффузия водорода наиболее предпочтительна между T-позициями вдоль направления [000-1]. Значение энергетического барьера лишь на 0,02 эВ выше, чем в работе [2], в которой использовался PAW-GGA метод. Результат для диффузии водорода между O-позициями в базальной плоскости превышает на 0,15 эВ значение, полученное в работе [1], но находится в хорошем согласии с данными [2]. Расчеты показали, что величина диффузионного барьера практически не зависит от направления миграции водорода между O-позициями. Данное заключение не согласуется с выводами авторов [1,2]. Отметим, что меньшие значения были получены в работах [1-3] для диффузии водорода в направлении [0001]. В то же время выводы о барьерах между O-позициями, сделанные в работах [1,2], противоречат друг другу. В тоже время значения барьеров для диффузии между O и T позициями хорошо согласуются со значениями [1]. Поскольку в эксперименте используются поликристаллические образцы титана, то экспериментальное значение является усредненной величиной по различным направлениям. Действительно, если усреднить значения барьеров для T-T<sub>down</sub>, O-O<sub>down</sub> и T-O-T, то полученное значение 0,53 эВ хорошо согласуется с экспериментальным значением 0,537 эВ [8].

Таблица 1

Значения энергетических барьеров ( $Q$ , эВ) для диффузии водорода в  $\alpha$ -Ti в сопоставлении с результатами других авторов и экспериментальными данными

	O-O <sub>down</sub>	O-O <sub>plane</sub>	T-T <sub>down</sub>	T-T <sub>plane</sub>	T-O	O-T
$Q(2 \times 2 \times 2)$	0,762	0,771	0,139	0,602	0,332	0,514
$Q[1]$	0,695	0,619	-	-	0,344	0,514
$Q[2]$	0,65	0,79	0,12	0,66	0,39	0,46
$Q[3]$	0,625	-	0,061	-	0,424	0,504
Эксперимент	0,537[8], 0,636 [9]					

В Таблице 2 приведены рассчитанные энергетические барьеры при диффузии водорода в направлении O-O<sub>down</sub> в легированном титане. Видно, что простые металлы способствуют увеличению барьера диффузии, что может быть связано с отталкиванием между ними и атомом водорода, которое обусловлено электронными факторами. В случае легирования переходными металлами ситуация не столь однозначна. Ряд переходных металлов (V, Cr, Ni, Nb, Mo) способствует понижению величины энергетического барьера, тогда как другие (Cu, Sc, Zn) его повышают.

Таблица 2

Значения энергетических барьеров ( $Q$ , эВ) для диффузии водорода в легированном титане при диффузии между O-позициями в направлении [000-1]

	Ti	Al	Sc	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Ge	Mo	Nb
$Q$	0,762	0,940	0,904	0,619	0,489	0,550	0,784	0,985	1,192	0,650	0,744

Отметим, что все переходные металлы, за исключением цинка, приводят к понижению энергии абсорбции водорода в O-позиции, то есть способствуют внедрению водорода в O-позицию, что приводит к повышению барьера диффузии из данной позиции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han X.L., Wang Q., Sun D.L., Sun T., Guo Q. First-principles study of hydrogen diffusion in  $\alpha$ -Ti // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 3983–3987.
2. Connetable D., Huez J., Andrieu E., Mijoule C. First-principles study of diffusion and interaction of vacancies and hydrogen in hcp-titanium // J. Phys.: Condensed Matter. – 2011. – V. 23. – P. 405401–1–14.
3. Lu Y., Zhang P. First-principles study of temperature-dependent diffusion coefficients: Hydrogen, deuterium, and tritium in  $\alpha$ -Ti // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – P. 193502–1–4.
4. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17953–17979.
5. Kresse G.P., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P. 14251–14269.
6. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
7. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 113. – P. 9901–9904.
8. Wasilewski R.J., Kehl G.L. Diffusion of hydrogen in titanium // Metallurgia. – 1954. – V. 50. – P. 225–230.
9. Papazoglou T.P., Hepworth M.T. Diffusion of hydrogen in  $\alpha$ -titanium // Trans. Met. Soc. AIME. – 1968. – V. 242. – P. 682–687.

**ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

О.С. Стасевич<sup>1</sup>, Д.В. Орлова<sup>2,3</sup>, В.И. Данилов<sup>2</sup>

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.В. Орлова

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [Solessya92@inbox.ru](mailto:Solessya92@inbox.ru)

**THE EFFECT OF ELECTRIC POTENTIAL ON MATERIAL MICROHARDNESS**

O.S. Staskevich<sup>1</sup>, D.V.Orlova<sup>2,3</sup>, V.I. Danilov<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Junior Researcher .D.V.Orlova

<sup>1</sup>National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Academicheskoy Ave., 2/4, 634021

<sup>3</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [Solessya92@inbox.ru](mailto:Solessya92@inbox.ru)

***Annotation.** The effect of electric potential ( $< 5$  V) on the microhardness of metallic materials has been investigated. The reversal of microhardness sign is found to occur in a metal depending on its Hall constant, i.e. polarity of conductivity. Thus aluminum, cobalt and zinc possessing n-type conductivity have Hall constants of negative sign, while zirconium and Fe-3%Si alloy possessing p-type conductivity have Hall constants of positive sign. It is found that due to the action of electric potential, the microhardness of the former group of metals will decrease, while the microhardness of the latter group of metals will increase. It is likely that the extent of change in the microhardness of a metal under the action of electric field is determined by the magnitude of applied potential, the absolute value of its Hall constant as well as its physicochemical properties.*

В настоящее время рядом авторов было обнаружено изменение микротвердости при воздействии электрического потенциала, объясняемое образованием двойного электрического слоя на поверхности исследуемого металла и соответственным изменением плотности поверхностной энергии [1-3]. В работах [2, 3] было сделано предположение, что интенсивность и знак изменений микротвердости определяются величиной и знаком константы Холла, то есть, типом проводимости металла. До сих пор на широком круге материалов это предположение не протестировано. Целью данной работы является исследование изменения микротвердости металлов с различным значением константы Холла при воздействии малых ( $\leq 5$  В) электрических потенциалов.

Для достижения поставленной цели исследования проводили на образцах технически чистого алюминия марки А85, цирконий-ниобиевого сплава Э110, кремнистого железа Fe+3%Si, химически чистого электролитического кобальта и химически чистого цинка. В цинке, как и в работе [4], измерения

производились на плоскости (0001) монокристалла. Микротвердость измеряли стандартным способом с помощью микротвердомера ПМТ-3М [5]. Величина нагрузки на индентор выбиралась оптимальной для исследуемого металла. Для подачи электрического потенциала образцы подключали к одному из полюсов регулируемого стабилизированного источника напряжения, по схеме аналогичной в работе [4].

Ранее в работах [2, 3] было установлено, что наблюдаемый эффект не зависит от знака электрического потенциала, поэтому в настоящей работе измерения микротвердости производилось при положительных значениях в интервале от 0 до 5 В и более подробно в интервале от 0 до 0,1 В.

Исходные значения микротвердости исследуемых материалов различаются более чем на порядок. Поэтому для адекватного сравнения результатов, полученных на разных металлах удобно использовать безразмерное соотношение

$$Q = \frac{\bar{H}_E - \bar{H}_0}{\bar{H}_0}, \quad (1)$$

где  $\bar{H}_0$  – среднее значение микротвердости образца без электрического воздействия (начальное), а  $\bar{H}_E$  – среднее значение микротвердости при заданном значении наложенного на образец электрического потенциала.

На рис.1 и 2 показана зависимость относительного изменения микротвердости от величины приложенного электрического потенциала в образцах Co, Al, Zn, Zr, Fe-3%Si. Анализируя представленные зависимости видно, что они качественно подобны. Существенные изменения наблюдаются в интервале 0...0,1 В, а при дальнейшем увеличении абсолютной величины потенциала микротвердость практически не меняется. Причем, при действии электрического потенциала микротвердость циркония и железа возрастает, а алюминия, кобальта и монокристаллического цинка, напротив, снижается. Минимальные изменения микротвердости при воздействии потенциала от 0...0,1 В на 8 % зафиксированы в цинке, а максимальные на 25 % – в кобальте.

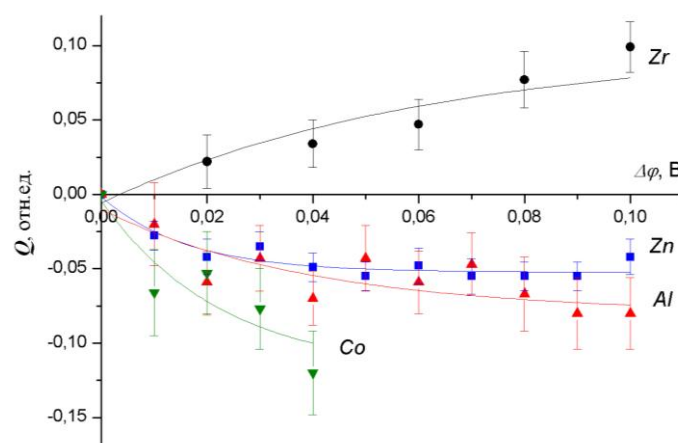


Рис.1. Зависимость относительного изменения микротвердости от электрического потенциала в образцах из Co, Al, Zn, Zr. Интервал изменения потенциала 0...0,1 В

Возможно, указанное различие может быть связано с тем обстоятельством, что механизмы проводимости в этих металлах различны. На это указывает в частности, разный знак постоянной Холла  $R$  в выражении для эдс Холла  $E_H = R \cdot jB$ , где  $B$  – индукция магнитного поля, а  $j$  – плотность тока. У алюминия ( $R_{Al} = -3,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{А} \cdot \text{с}$ ), кобальта ( $R_{Co} = -8,4 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{А} \cdot \text{с}$ ) и монокристалла цинка в направлении

параллельном плоскости (0001) ( $R_{Zn} = -4 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{А} \cdot \text{с}$ ) константа Холла отрицательная (электронный тип проводимости), а у циркония ( $R_{Zr} = 15 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{А} \cdot \text{с}$ ) и железа ( $R = 0,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{А} \cdot \text{с}$ ) – положительная (дырочный тип) [7]. По абсолютной величине постоянная Холла максимальна у кобальта, в котором и наблюдается наибольший эффект.

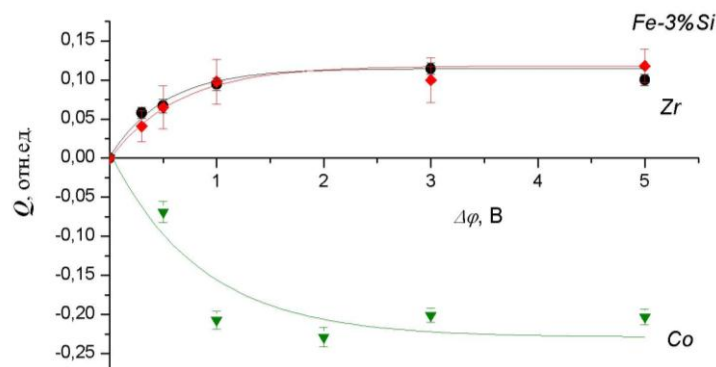


Рис.2. Зависимость относительного изменения микротвердости от электрического потенциала в образцах Co, Zr, Fe-3%Si. Интервал изменения потенциала 0...5 В

На основании представленных экспериментальных результатов установлено, что знак изменений микротвердости определяются знаком константы Холла, то есть, типом проводимости металла. У алюминия, кобальта и цинка, где константа Холла отрицательная (электронный тип проводимости), наблюдается снижение микротвердости при наложении электрического потенциала. У циркония и железа, имеющих положительные константы Холла (дырочный тип проводимости) при наложении электрического потенциала происходит возрастание микротвердости. Степень изменения микротвердости под воздействием электрического поля зависит, на наш взгляд, от абсолютной величины приложенного потенциала, абсолютного значения константы Холла металла и от его физико-химических свойств.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Венстрем Е. К., Ребиндер П. А. Электрокапиллярный эффект облегчения деформаций растяжения металлов // Журн. физ. химии. – 1952. – Т. 26. – № 12. – С. 1847 – 1852.
2. Зуев Л. Б., Данилов В.И., Филиппев Р.А., Котова Н.В. О вариациях механических характеристик металлов при действии электрического потенциала // Металлы. – 2010. – № 4. – С. 39 – 45.
3. Данилов В.И., Зуев Л.Б., Коновалов С.В., Филиппев Р.А., Семухин Б.С. О влиянии электрического потенциала на сопротивление микроиндентированию поверхности металлов // Поверхность. – 2010. – № 2. – С. 85 – 89.
4. Орлова Д. В., Данилов В. И., Зуев Л. Б. Характер изменения микротвердости плоскости (0001) монокристаллов Zn под действием электростатического поля и возможная причина этого эффекта // ФТТ. – 2013. – Т.55. – вып. 2. – С. 313 – 317.
5. Боярская Ю. С. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. – Кишинев: Штиинца. – 1972. – 235 с.
6. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНТЕРВАЛ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ  
В [236]-МОНОКРИСТАЛЛАХ ВЫСОКОПРОЧНОГО СПЛАВА  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$**

Н.Ю.Суриков, А.С. Ефтифеева

Научные руководители: д.ф. – м.н., доц. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф. – м.н. Ю.И. Чумляков  
Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Россия, г. Томск,  
пл. Новособорная, 1, 634050  
E-mail: [jet\\_n@mail.ru](mailto:jet_n@mail.ru)

**INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE TEMPERATURE RANGE OF SUPERELASTICITY  
IN HIGH-STRENGTH [236]-ORIENTED  $\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  SINGLE CRYSTAL**

N.Yu. Surikov, A.S. Eftifeeva

Scientific Supervisor: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Assistant professor E. Yu. Panchenko,  
Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences Yu. I. Chumlyakov  
Siberian Physical Technical Institute of Tomsk State University, Russia, Tomsk, Novosobornaya, 1, 634050  
E-mail: [jet\\_n@mail.ru](mailto:jet_n@mail.ru)

***Annotation.** The effect of heat treatment on the stress-induced B2-B19' martensitic transformations in the  $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  single crystals, oriented along [236] direction is studied. It is shown that in the annealed at 1323K, 4h. crystals the temperature range of superelasticity increases almost twofold from 75K to 135K and stress hysteresis decreases from 400 to 200 MPa as compared to the as-grown single crystal contained disperse particles of H-phase.*

Сплавы TiNiHf, испытывающие обратимые B2-B19' мартенситные превращения (МП) при высоких температурах свыше 100°C и высоком уровне приложенных напряжений свыше 1000 МПа [1,2], могут найти широкое практическое применение в современных технологиях. Известно, что выделение дисперсных частиц в богатых Ni сплавах TiNi и TiNiHf позволяет управлять характеристическими температурами МП, упрочнить B2-матрицу за счет процессов дисперсионного твердения и повысить циклическую стабильность функциональных свойств – эффекта памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) [1-3]. К настоящему времени систематических исследований влияния дисперсных частиц на ЭПФ и СЭ в высокопрочных сплавах TiNiHf с содержанием Ni более 50.5 ат.% проведено не было. Поэтому целью данной работы является исследовать зависимость критических напряжений, необходимых для развития МП, температурного интервала СЭ от микроструктуры монокристаллов сплава  $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$ . Проведение исследований на монокристаллах позволяет, во-первых, исключить влияние границ зерен на распределение дисперсных частиц и развитие МП. Во-вторых, выбрать для исследования ориентацию кристалла вдоль [236] направления, в которой наблюдается максимальный теоретический ресурс деформации решетки  $|\epsilon_{\text{tr}0}|_{[236]} = 8.0\%$  при B2-B19' МП при деформации сжатием [2].

Монокристаллы из сплава номинального состава  $\text{Ni}_{51.0}\text{Ti}_{36.5}\text{Hf}_{12.5}$  (ат.%) выращивали методом Бриджмена в атмосфере инертного газа. Ориентацию образцов в форме параллелепипеда с размерами 4x4x8 мм<sup>3</sup> определяли на рентгеновском дифрактометре "Дрон-3" с использованием  $\text{FeK}\alpha$  излучения.



Микроструктуру монокристаллов изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Механические испытания проводили на электро-механической испытательной машине «Instron 5969» со скоростью деформации  $\dot{\varepsilon} = 2 \cdot 10^{-3} 1/c$ .

Монокристаллы  $Ni_{51.0}Ti_{36.5}Hf_{12.5}$  исследовались в двух структурных состояниях: 1) после роста, без дополнительной термообработки; 2) в состоянии после отжига при  $T=1323K$  в течение 4 ч и последующего охлаждения со скоростью 15-25 К/мин. В кристаллах после роста в процессе медленного охлаждения выделяется большая объемная доля частиц Н-фазы (до 30 %) (рис.1 а), имеющие гранецентрированную орторомбическую решетку [4]. На микродифракционной картине видны характерные сателлиты для частиц Н-фазы сателлиты от четырех кристаллографических вариантов частиц: два варианта  $\frac{1}{4}[210]_{B2}$  и два варианта  $\frac{1}{3}[110]_{B2}$ . Отжиг при температуре  $T=1323K$  приводит к исчезновению частиц Н-фазы. На картинах микродифракции от B2-аустенита, отсутствуют характерные рефлексы от частиц Н-фазы (рис.1 б).

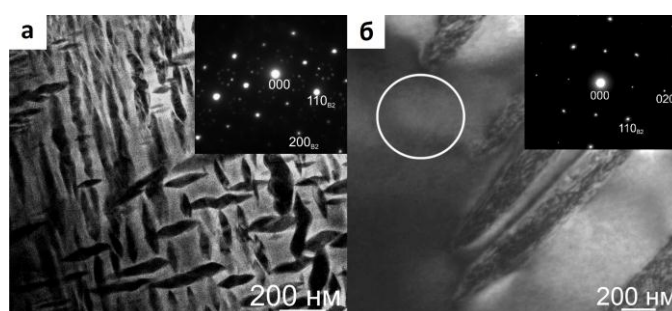


Рис. 1. Микроструктура и картина микродифракции монокристаллов  $TiNiHf$ : а - после роста, б – после отжига после отжига при температуре 1323K

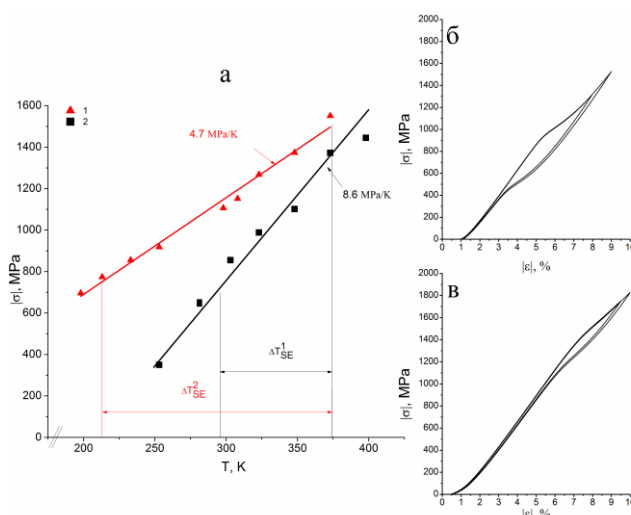


Рис. 2. Зависимость критических напряжений образования мартенсита от температуры для монокристаллов  $Ni_{51.0}Ti_{36.5}Hf_{12.5}$ : 1 - после роста, 2 – после отжига при температуре 1323K (а); кривые  $\sigma(\varepsilon)$  при температуре 298K, демонстрирующие СЭ, для монокристаллов  $Ni_{51.0}Ti_{36.5}Hf_{12.5}$  в исходном гетерофазном состоянии (б) и в отожженном состоянии (в)

Зависимость осевых критических напряжений  $\sigma_{cr}$  образования мартенсита при температурах выше температуры начала МП при охлаждении  $M_s$ , от температуры испытания для исходных гетерофазных и отожженных монокристаллов представлены на рис. 2а. Критические напряжения  $\sigma_{cr}$  линейно



увеличиваются с ростом температуры испытания, что описывается соотношением Клапейрона-Клаузиуса [3]:

$$d\sigma_{cr}/dT = -\Delta S/\varepsilon_{tr}, \quad (1)$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии при МП;  $\varepsilon_{tr}$  – деформация превращения.

Экспериментально показано, что отжиг при температуре 1323К приводит к снижению температур МП, увеличению критических напряжений  $|\sigma_{cr}|$  образования мартенсита и уменьшению почти в 2 раза коэффициента  $\alpha = d|\sigma_{cr}|/dT = 4,7$  МПа/К по сравнению с гетерофазными кристаллами после роста, для которых  $\alpha = 8,6$  МПа/К (рис. 2 б). В результате отожженные кристаллы характеризуются более широким температурным интервалом развития МП под нагрузкой, что способствует увеличению почти в 2 раза температурного интервала СЭ в сторону более низких температур по сравнению с исходными кристаллами, содержащими частицы Н-фазы. На рисунке 2а обозначены температурные интервалы сверхэластичности  $\Delta T_{SE}^1 = 75$ К и  $\Delta T_{SE}^2 = 135$  К для исходного гетерофазного и отожженного состояния, соответственно. Петли СЭ при температуре 298К для монокристаллов в двух исследованных структурных состояниях представлены на рисунке 2 (б, в). Развитие термоупругих МП под нагрузкой в исследованных монокристаллах сопровождается ростом осевых напряжений, кривые  $\sigma(\varepsilon)$  характеризуются высоким коэффициентом деформационного упрочнения  $\theta = \delta\sigma/\delta\varepsilon = (10 \div 15) \times 10^3$  МПа, малой величиной обратимой деформации  $|\varepsilon_{SE}| = 1,1 \div 1,4\%$  по сравнению с теоретической величиной деформации решетки  $|\varepsilon_{u0}|_{[236]} = 8.0\%$  при В2-В19' МП. Анализ кривых  $\sigma(\varepsilon)$  показал, что в гетерофазном состоянии кристаллы обладают большим механическим гистерезисом  $\Delta\sigma = 400$  МПа по сравнению с отожженными, для которых  $\Delta\sigma$  составляет 200 МПа. Таким образом, установлено, что полностью обратимые В2-В19' мартенситные превращения в [236]-монокристаллах  $Ni_{51.0}Ti_{36.5}Hf_{12.5}$  наблюдаются при высоких внешних осевых напряжениях до 1700 МПа с величиной обратимой деформации до  $|\varepsilon_{SE}| = 1,4\%$ . Наличие дисперсных частиц Н-фазы размером  $\sim 150$  нм способствует более узкому температурному интервалу СЭ и более широкому механическому гистерезису, который характеризует рассеяние энергии при развитии МП под нагрузкой, по сравнению с однофазными отожженными кристаллами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 14-29-00012.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H.E. Karaca, S.M. Saghaian, B. Basaran, G.S. Bigelow, R.D. Noebe, Y.I. Chumlyakov. Compressive response of nickel-rich NiTiHf high-temperature shape memory single crystals along the [111] orientation. // Acta Materialia – 2011. – №65. – С. 577–580.
2. Saghaian S.M., Karaca H.E., Tobe H., Souri M., Noebe R. and Chumlyakov Y.I. Effects of aging on the shape memory behavior of Ni-rich  $Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf_{20}$  single crystals.// Acta Mater. – 2015. – № 87. – С.128–141.
3. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys.// Progress in Materials Science. – 2005. – №.50. – С. 511–678
4. Santamarta R., Arroyave R., Pons J., Evirgen A., Karaman I., Karaca H.E., Noebe R.D. TEM study of structural and microstructural characteristics of a precipitate phase in Ni-rich Ni–Ti–Hf and Ni–Ti–Zr shape memory alloys.//Acta Mater. – 2013. – №61 – С. 6191–6206.

**ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННАЯ ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ТИТАН ВТ1-0**

А.Н. Сутыгина, И.А. Шулепов

Научный руководитель: профессор, д. ф. - м. н. Н.Н. Никитенков

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

E-mail: [sutygina2013@mail.ru](mailto:sutygina2013@mail.ru)

**THE PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION OF ALUMINIUM IN TITANIUM**

A.N. Sutygina, I.A. Shulepov, A.I.

Scientific Supervisor: Prof., N.N. Nikitenkov

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

E-mail: [sutygina2013@mail.ru](mailto:sutygina2013@mail.ru)

***Annotation.** In this paper was presented the dependence of the wear resistance of Ti from processing time of plasma immersion ion implantation of Al. The concentration of elements in the depth of the modified layer was determined.*

Одним из методов улучшения эксплуатационных свойств конструкционных и функциональных материалов является плазменно-иммерсионная ионная имплантация металлов в поверхность. Это связано с тем, что с помощью данного метода можно изменять физико-химические свойства поверхностных слоёв, создавать новые соединения в том числе, интерметаллиды, повышающие их прочность и износостойкость.

В данной работе объектом исследования был титан марки ВТ1-0, в который имплантировали алюминий из плазмы дугового разряда. Это обусловлено тем, что интерметаллидные фазы на основе Ti-Al имеют высокую механическую прочность, твердость, износостойкость и коррозионную устойчивость, и они, как правило, являются тугоплавкими [1, 2].

Целью работы являлось изучение микроструктуры и распределения элементов и образовавшихся фаз в поверхностных слоях обрабатываемого материала в зависимости от дозы имплантируемых ионов, а также исследование механических свойств полученных при имплантации в приповерхностные слои.

Первоначально образцы размером 25x25x1 мм<sup>3</sup>, предварительно отполированные, подвергались ионной очистке в плазме аргона, полученной с помощью дугового генератора газовой плазмы с накалимым катодом, при давлении рабочего газа в вакуумной камере 1Па. Время обработки составило 15 мин. Формирование потока ионов алюминия на поверхность образца осуществлялось из плазмы вакуумно-дугового испарителя с помощью короткоимпульсного высокочастотного потенциала смещения с длительностью импульса  $t_{\text{имп}}=7$  мкс, частотой следования импульсов –100Гц, амплитудой потенциала смещения  $U=-2$  кВ относительно земли (анода дугового испарителя), ток дугового разряда составлял  $I_{\text{дуг}}=90$  А, плотность ионного тока в импульсе  $J_i=6.5$  мА/см<sup>2</sup>. Время обработки изменялось от 0,5 мин. до 6 мин.

Для исследования распределения элементов по глубине модифицированного слоя использовались Оже-электронный спектрометр «Шхуна-2» и спектрометр тлеющего разряда GD-PROFILER 2. Для

исследования фазового при поверхностного слоя использовался рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 7000. Фотографии микроструктуры получены с помощью трехмерного бесконтактного профилометра MicroMeasure 3DStation оптического микроскопа с камерой KB 30 SPrufttechnikGmbH и сканирующего электронного микроскопа TM-3000. Механические свойства поверхности исследовались с помощью высокотемпературного трибометра PC-Operated High Temperature Tribometer THT-S-AX0000.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 показаны концентрационные профили Al (а) и Ti (б) в зависимости от времени имплантации алюминия в титана. Из рис. 1а хорошо просматривается следующая тенденция: увеличение времени имплантации приводит к изменению профиля распределения алюминия, что говорит о внедрении и накоплении алюминия в приповерхностном слое. Из описанной тенденции выпадает профиль при времени облучения 1,5 мин. Такие же выпадения из зависимости наблюдаются и при исследовании другими методами (см. ниже): микроскопии перпендикулярного шлифа приповерхностного слоя, фазового анализа, коэффициента трения. Поэтому следует говорить не об ошибке эксперимента при проведении измерений, а об особенностях технологии имплантации.

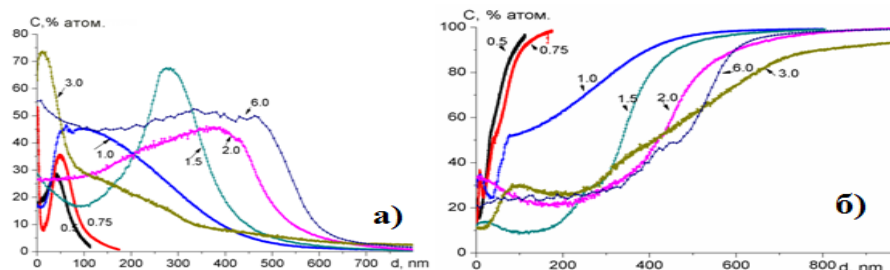


Рис.1. Концентрационные профили алюминия (а) и титана (б) после имплантации алюминия в титан.

Цифрами у кривых показаны времена имплантации в минутах

Фазовый состав модифицированной поверхности титана после 3-х минут облучения показан на рис. 2. Видно, что на поверхности формируются интерметаллические соединения. Надо иметь в виду, однако, что состав соединений меняется в зависимости от времени облучения.

Соединения  $Ti_3Al$ ,  $Al_5Ti_2$ ,  $AlTi_3$  фиксируются уже при времени имплантации 0,5 минут. При увеличении времени имплантации изменяется интенсивность линий, соответствующих этим фазам, без всякой закономерности.

На рис.3. показаны микроизображения перпендикулярных шлифов с образцов титана, полученные на электронном микроскопе. Верхний (светлый) слой – это затвердевшая эпоксидная смола, проникающая

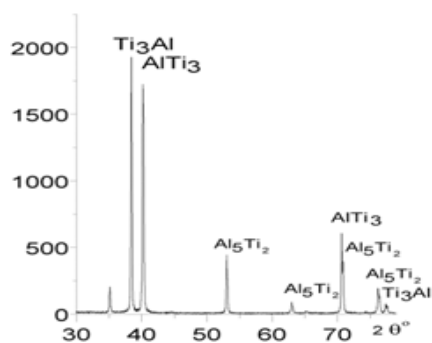


Рис. 2. Дифрактограмма имплантированной поверхности титана алюминием 3 мин.

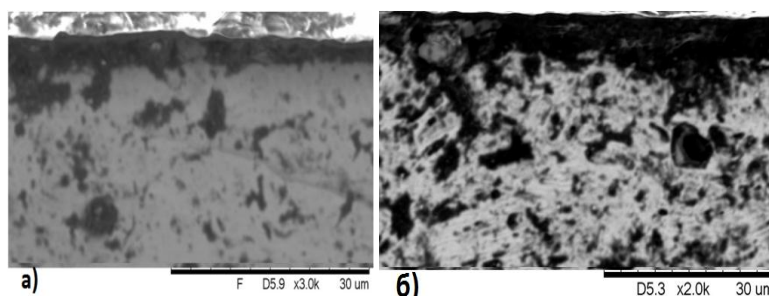


Рис.3. Исследование образцов титана модифицированного алюминием с помощью СЭМ, время имплантации а) 0,5 мин.; б) 3 мин.

между образцами. Темный слой – это результат имплантации алюминия. На исходном образце подобного слоя не наблюдается. Видно, что при увеличении времени имплантации модифицированный слой расширяется, и от него ответвляются темные «отростки», по-видимому, это результат термостимулированной диффузии по границам зёрен.

Из полученных данных, представленных в таблице 1, видно, что для образцов, время обработки которых составило 1,5 и 2 мин., коэффициент трения увеличивается. Для образца, время обработки которого 2 мин. площадь трека износа больше, чем у исходного образца, из этого можно сделать вывод, что износостойкость этого образца понизилась. У других образцов наблюдается повышение износостойкости.

Таблица 1.

*Зависимости изменения коэффициента трения и среднего арифметического значения площади трека износа от времени обработки образцов алюминием*

Длительность обработки образца, мин.	Коэффициент трения	Ср. ариф. знач. площади трека износа, мкм <sup>2</sup>
Исходный	0,490	7952
0,5	0,469	4126
0,75	0,481	3752
1	0,472	4002
1,5	0,512	6705
2	0,677	10338
3	0,489	5309
6	0,497	6313

Как видно из результатов исследования, сохраняется тенденция изменения свойств поверхности, но она немоноотонна. Указанные закономерности могут быть связаны с такими эффектами, как наличие в потоке металлической плазмы заряженных кластерной и микрокапельной фракции; эффектами эрозии и роста поверхности при имплантации (тепловые пики, перераспыление слоев, созданных на предыдущих этапах) и др. Понятно, что на текущем этапе исследований этой технологии невозможно оценить роль каждого из указанных эффектов.

**Заключение.** Представленные в настоящей статье экспериментальные результаты с одной стороны указывают на большие перспективы плазменно-иммерсионной импульсной имплантации в плане модификации поверхности, с другой стороны, указывают на слабую изученность физических процессов, как в самой плазме, так и при её взаимодействии с поверхностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг Б.А., Иванов М.А.. Интерметаллиды  $Ni_3Al$  и  $TiAl$ : микроструктура, деформационное поведение – Екатеринбург: Издательство Уро РАН – 2002 – 358 с.
2. Курзина И.А., Божко И.А., Калашников М.П., Фортуна С.В., Батырева В.А., Степанов И.Б., Шаркеев Ю.П. // Изв. Томск.политехн. ун-та. 2004, Т. 307, № 3, с. 30–35.

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТИТАНА

СюйШупэн, Ши Кунь, В.В. Ларионов

Научный руководитель: профессор–доктор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [lvv@tpu.ru](mailto:lvv@tpu.ru)

## EFFECT OF HYDROGEN ON CONDUCTIVITY OF TITANIUM

Shupeng Xu, Kun Shi, V.V. Larionov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov

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

E-mail: [lvv@tpu.ru](mailto:lvv@tpu.ru)

**Annotation.** The work carried out research element, phase composition and structure and electrical systems Ti-H. The aim of this work was to study the change in titanium containing hydrogen in comparison with its structure. The evaluation was conducted on changing  $\sigma$  dc and eddy currents in the ISA, Research radiographs, calculate the density of defects, and information about changing the structure of the titanium values of eddy currents. For comparison were used: optical Olympus GX-71 and REM-125K electronic microscopes diffractometer Shimadzu XRD-7000S, spectrometer GD-Profilier. Therefore it is possible to extract a clear effect of hydrogen on the electrical conductivity of the metal layers. Such comparisons are possible, since the penetration depth  $B_T$  is a function of frequency. It is shown that saturation of titanium alloy VT1-0 hydrogen accompanied by changes in physical and mechanical properties: the lattice parameters, microhardness, electrical conductivity  $\sigma$ . The greatest quantity of hydrogen sorbed titanium typical sample thickness of 3 mm. Further increase in the thickness (with the same surface area) does not lead to a change in hydrogen concentration in titanium. This important conclusion must be accompanied by the study of the distribution of the hydrogen content in the depth of the titanium sample. For example, data from the literature should be [2] that the greatest amount of hydrogen is concentrated in a layer thickness of up to 0.3 mm. At greater depths there is a uniform distribution of hydrogen. The relationship between the degree of hydrogenation of titanium alloy and a change in its electrical conductivity is established. This makes it possible to detect and determine the degree of hydrogenation method using eddy current in a production environment. A comparison of measurements of samples spectrometry, x-ray diffraction and eddy currents at different frequencies. To investigate the surface layers to 10 microns must be used high frequency eddy current (100-1000 MHz).

При производстве и эксплуатации изделий из титановых сплавов в их поверхностном слое происходят сложные структурные изменения. Образуются газонасыщенные слои (ГНС), содержащие фазы внедрения кислорода, азота, водорода с различной концентрацией по глубине [1,2]. Для обеспечения надежности изделий из титановых сплавов, необходим сплошной контроль в условиях их производства и эксплуатации на наличие ГНС. Некоторые вопросы разработки эффективных методов и средств контроля состояния слоев металлов рассмотрены авторами в работе [3,4], где определена чувствительность прибора МСА [4]. Физической основой применения вихревого метода для этих

целей является изменение электропроводности титанового сплава при газонасыщении. Поэтому решение указанной задачи заключается в установлении взаимосвязи между степенью ГНС и изменением  $\sigma$  титановых сплавов. Целесообразность использования ВТ обусловлена тем, что ГНС распространяются на различную глубину. Однако для получения достоверной информации о влиянии ГНС титановых сплавов, границ зерен, протяженности и плотности дислокаций, концентрации различных примесных атомов (Н, N, О, Си т.д.), пор и трещин, требуется сопоставление рассматриваемых эффектов на методом ВТ различной частоты. Дефекты кристаллической решетки влияют на многие физические свойства, в том числе на удельное сопротивление металлов [3,4]. Например, объемная доля границ в субмикроструктурных металлических материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации [2], составляет 0,1...1,0 %, плотность дислокаций –  $10^{14}...10^{15} \text{ м}^{-2}$ , а плотность вакансий достигает  $10^{-4}$  (в хорошо отожженных металлах плотность дислокаций составляет  $10^4...10^8 \text{ м}^{-2}$ , а плотность вакансий –  $10^{-23}...10^{-22}$ ). Это дает основание предполагать, что  $\sigma$  и способность накапливать водород в объеме из водородосодержащей среды может отличаться в зависимости от величины зерен, их границ [2].

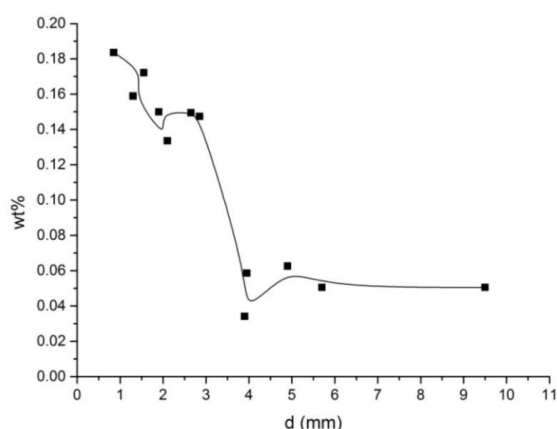


Рис. 1. Содержание водорода в титане в зависимости от толщины образцов при их одинаковой площади

Из рис. 1 следует, что наибольшее количество сорбированного титаном водорода характерно для толщины образца 3 мм. Дальнейшее увеличение толщины (при одинаковой площади поверхности) не приводит к изменению концентрации водорода в титане. Этот важный вывод должен сопровождаться изучением распределения содержания водорода по глубине титанового образца. Например, из литературных данных следует [2], что наибольшее количество водорода концентрируется в слое толщиной до 0.3 мкм. На больших глубинах наблюдается равномерное распределение водорода (рис. 2).

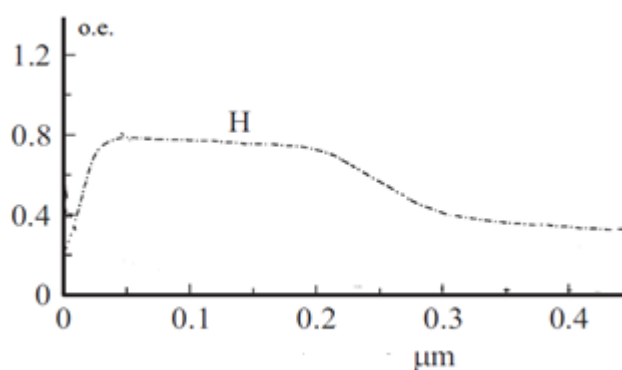


Рис. 2. Распределение водорода в образце титана VT1-0 после его насыщения водородом из газовой фазы



Таблица 1

Результаты рентгенографического исследования образцов Ti

Название образца	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки	Размер частиц по ОКР, нм	Сопротивление, МСм
VT1-0+H Содержание H 0.04 wt%	Ti_hexagonal	93.31	a = 2.9461 c = 4.6818	70.70	0,25
	TiH <sub>1,5</sub> _cubic	0.59	a = 4.4064	195.25	0,25
	TiO <sub>2</sub> _tetragonal	6.09	a = 4.5849 c = 2.9703	28.37	
VT1-0+H Содержание H, 0.07 wt%	Ti_hexagonal	53.53	a = 2.9430 c = 4.6746	>300	0,35
	TiH <sub>1,5</sub> _cubic	7.42	a = 4.4079	>300	
	TiO_cubic	2.28	a = 4.2729	>300	
	Ti <sub>6</sub> O_hexagonal	36.77	a = 5.1031 c = 9.4255	38.80	

**ВЫВОДЫ.** На основе выполненных исследований элементного, фазового состава и структуры и электропроводности системы Ti–H могут быть выделены следующие результаты.

1. Насыщение титанового сплава VT 1-0 водородом сопровождается изменением физико-механических свойств: параметров кристаллической решетки, микротвердости, электропроводности. Подтверждается взаимосвязь между степенью наводороживания титанового сплава и изменением его электропроводности, что дает возможность обнаруживать и определять степень наводороживания с помощью вихретокового метода в условиях производства. 2. Сопоставление измерений образцов спектрометрическими, рентгенографическими методами и вихревыми токами разных частот свидетельствует о необходимости использования вихревых токов повышенной частоты (100–1000 МГц). Измерения значений VT в зависимости от зеренности, в частности вдоль границ зерен и перпендикулярно таковым, позволяет исследовать послойные структурные изменения наводороженных титановых сплавов вихревыми токами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания «Наука» 0.1325.2014*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханова А.А. Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 544 с.
2. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург, 2003. – УрО РАН. – 278 с.
3. Дорофеев А. Л., Калинин Н. П., Остапенко В. Д. Электромагнитный метод поверхностных слоев металлов с использованием повышенных частот // Дефектоскопия. – 1981. – № 4. – С. 34–40.
4. Larionov V.V., ShupengXu, Kun Shi, Krening M.X. Effect of Hydrogen on Conductivity of Metals // Advanced Materials Research, Vol. 1084 (2015) pp. 21–25.



**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОУПРУГИХ  
МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{45.3}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$  ПРИ ДЕФОРМАЦИИ  
СЖАТИЕМ**

А.И. Тагильцев, Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков

Научный руководитель: канд. физ.-мат. наук Е.Е. Тимофеева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [antontgl@gmail.com](mailto:antontgl@gmail.com)

**EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON REGULARITY OF THERMOELASTIC MARTENSITIC  
TRANSFORMATIONS IN  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{45.3}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$  SINGLE CRYSTALS IN COMPRESSION**

A.I. Tagiltsev, E.E. Timofeeva, E.Yu. Panchenko, Yu.I. Chumlyakov

Scientific Supervisor: PhD E.E. Timofeeva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [antontgl@gmail.com](mailto:antontgl@gmail.com)

**Annotation.** *The effect of thermal treatment on regularity of development of thermoelastic martensitic transformations in  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{45.3}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$  [011]-oriented single crystals in compression was investigated. It is shown, that thermal treatments (homogenization 1423 K, 4 hours and annealing 1173 K, 3 hours followed by quenching in water) lead to increasing transformation temperatures on 53 K and 160 K, decreasing reversible strain to 1,8% and 1,4% and growth of coefficient of dependence of stresses from temperature to 5 MPa/K and 5,9 MPa/K in comparison with original state, that is connected to precipitation of disperse particles.*

Сплавы, способные испытывать термоупругие мартенситные превращения, являются актуальными и могут находить широкое применение в различных сферах деятельности. На термоупругом характере превращения основаны такие функциональные свойства как СЭ и ЭПФ [1]. Одним из ярких представителей является  $\text{TiNi}$ , который используется во многих отраслях промышленности: ракетостроение, машиностроение, авиастроение и др. [1]. Однако, известно, что малые критические напряжения ( $<700$  МПа) и температуры мартенситного превращения ( $<150$  °С) мешают более широкому использованию данного материала. Чтобы исключить данные недостатки используют легирование. Легирование  $\text{TiNi}$  такими элементами, как Hf и Pd, приводит к повышению прочностных свойств материала, увеличению демпфирующей способности [2].

Целью нашей работы является исследование закономерностей термоупругих мартенситных превращений в [011]-монокристаллах сплава номинального состава  $\text{Ti}_{29.7}\text{Ni}_{45.3}\text{Hf}_{20}\text{Pd}_5$  (ат. %) в зависимости от структурного состояния после различных термических обработок. Выбор такого состава обоснован не только высокими прочностными свойствами (критические напряжения и предел текучести  $>2000$  МПа), но и высокой демпфирующей способностью материала из-за широкого механического гистерезиса ( $>1200$  МПа) [2]. Для исследования были выбраны монокристаллы в следующих структурных состояниях: после роста в исходном состоянии без дополнительных термических обработок (I), после гомогенизации при 1323 K, 4 часа (II) и после отжига при 1173 K, 3 часа с последующей

закалкой (III). После гомогенизации кристаллы медленно охлаждали со скоростью 20-30 К/мин. Ориентация [011] выбрана, исходя из теоретических расчетов деформации превращения, поскольку обладает максимальными значениями деформации [3]. Электронно-микроскопически было доказано, что после роста сплав находится в однофазном состоянии и имеет при  $T=T_k$  B2 кристаллическую структуру.

Монокристаллы выращивались методом Бриджмена в среде инертного газа, образцы имели размеры  $(3 \times 3 \times 6)$  мм<sup>3</sup>, механически шлифовались и электролитически полировались в электролите 5% HClO<sub>4</sub> + 95% CH<sub>3</sub>COOH при  $T=293$  К,  $U=20$  В.

Монокристаллы TiNiHfPd во всех структурных состояниях содержат дендриты. Результаты полуколичественного элементного анализа (проведен на растровом электронном микроскопе Supra VP55) матрицы и дендритов показывают, что гомогенизационный отжиг монокристаллов NiTiHfPd не приводит к полному растворению дендритов, но химические элементы в дендритах распределены более равномерно, чем в состоянии после роста. Дендриты практически не содержат Ni и Pd (0 и 0,1 ат. %), обеднены по Ti (15,3 ат.%) и сильно обогащены по Hf (84,6 ат.%), поэтому химический состав матрицы в пределах погрешности 5% отклоняется от номинального значения и составляет Ni = 46,4 ат.%, Ti = 30,7 ат.%, Hf = 18,3 ат.%, Pd = 4,6 ат.%.

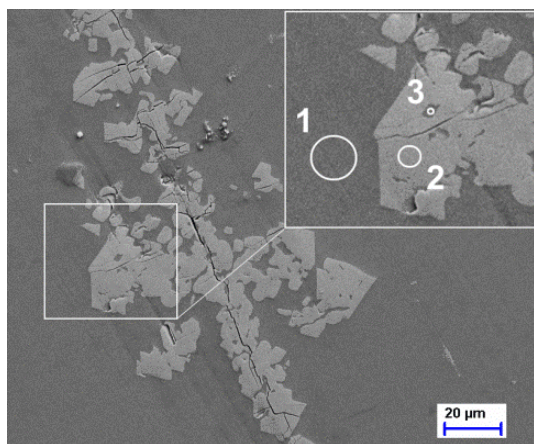


Рис. 1. Поверхность монокристаллов NiTiHfPd. Цифрами отмечены области, на которых проводился полуколичественный элементный анализ.

Термообработки (II) и (III) приводят к увеличению температуры  $M_s$  – начала прямого мартенситного превращения на 53 К и 160 К соответственно, по сравнению с состоянием (I) (рис. 2, 3 а, б, в).

На рисунке 2 представлены зависимости осевых критических напряжений образования мартенсита от температуры  $\sigma(T)$  для монокристаллов в трех состояниях. Температурный интервал, расположенный выше точки  $M_s$  примечателен тем, что критические напряжения, необходимые для образования мартенсита, растут с увеличением температуры в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса [1]:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S}{\epsilon_{tr}} = -\frac{\Delta H}{T_0 \epsilon_{tr}}, \quad (1)$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии,  $\Delta H$  – изменение энтальпии при превращении на единицу объема,  $\epsilon_0$  – деформация, обусловленная превращением,  $T_0$  – температура химического равновесия мартенситной и аустенитной фаз.

Коэффициент  $\alpha = d\sigma/dT$  характеризует рост напряжений с увеличением температуры и зависит от термообработки:  $\alpha_I=3,4$  МПа/К,  $\alpha_{II}=5$  МПа/К,  $\alpha_{III}=5,9$  МПа/К. Зависимость  $\alpha$  от термообработки объясняется, исходя из уравнения Клапейрона-Клаузиуса: большему значению  $\alpha$  соответствует меньшее значение деформации превращения (рис. 2, 3). На рисунке 3 представлены кривые  $\sigma(\epsilon)$  для состояний (I)-(III). Из представленных рисунков видно, что во всех состояниях наблюдается увеличение деформации превращения при увеличении приложенных напряжений. В состояниях (II) и (III) максимальная

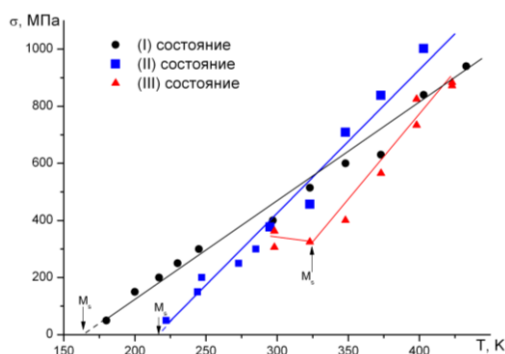


Рис. 2. Зависимость критических напряжений образования мартенсита от температуры для  $TiNiHfPd$  в различных состояниях: (I) – после роста, (II) – гомогенизационный отжиг 1323K, 4 часа, (III) – отжиг при 1173K, 3 часа с последующей закалкой.

величина деформации не превышает 1,8 % при 200~250 МПа, тогда как в состоянии (I) максимальная величина деформации больше в 2,4 раза и равна 4,3 % при 250 МПа.

Увеличение температуры  $M_s$ , увеличение значений коэффициента  $\alpha$  и уменьшение деформации превращения в состояниях (II) и (III), по сравнению с состоянием (I) может быть связано с выделением частиц второй фазы, которые появляются при  $T > 500-600$  K [2]. Следует отметить, что после гомогенизации проводилось медленное охлаждение, в течение которого так же возможно выделение частиц. Во-первых, в гетерофазных кристаллах наличие локальных внутренних напряжений  $\Delta\sigma_{вн}$  от

частиц, возникающих из-за разницы параметров решеток частицы и матрицы, способствует зарождению кристаллов мартенсита на границах «частица-матрица» и приводит к росту температуры  $M_s$ , в соответствии с уравнением Клапейрона-Клаузиуса [4]. Во-вторых, частицы не испытывают МП. Следовательно, после выделения частиц объемная доля матрицы, испытывающей МП, уменьшается. В-третьих, в процессе прямого МП частицы деформируются упруго и накапливают упругую энергию, которая является движущей силой обратного МП.

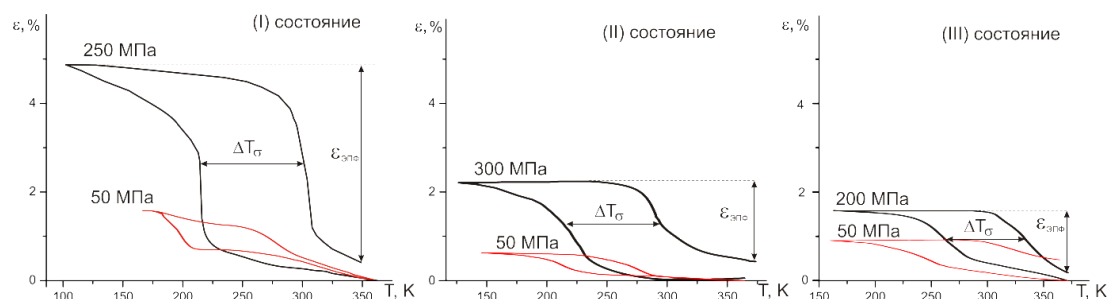


Рисунок 3 – Кривые  $\varepsilon(T)$  для монокристалла  $TiNiHfPd$  для трех состояний: (I) – после роста (а), (II) – гомогенизационный отжиг 1323K (б), 4 часа, (III) – отжиг при 1173K, 3 часа с последующей закалкой (в)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 14-29-00012.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsuka K., Wayman C.M.. Shape memory materials. Cambridge University PRESS. – 1998. – 284 p.
2. E. Acar, H.E. Karaca Orientation dependence of the shape memory properties in aged  $Ni_{45.3}Ti_{29.7}Hf_{20}Pd_5$  single crystals// Intermetallics.– 2014.– Vol. 54.– p. 60-68.
3. Aaron P. Stebner, Glen S. Bigelow, Jin Yang. Transformation strains and temperatures of a nickel–titanium–hafnium high temperature shape memory alloy// Acta Mater.– 2014.– Vol. 76. – p.40-53.
4. Hornbogen E., Mertinger V., Wurzel D. Microstructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys // Scripta Mater.– 2001.– V. 44. – P.171-178.

**АДГЕЗИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА TiNi С Ta, Mo, Si**

К.Ю. Тарасов<sup>1</sup>, А.В. Бакулин<sup>1,2</sup>, С.Е. Кулькова<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [konjtar@mail.ru](mailto:konjtar@mail.ru)

**ADHESION ON INTERFACES OF TiNi WITH Ta, Mo, Si**

K.Yu. Tarsov<sup>1</sup>, A.V. Bakulin<sup>1,2</sup>, S.E. Kulkova<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova

<sup>1</sup> Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskoy str., 2/4, 634055

E-mail: [konjtar@mail.ru](mailto:konjtar@mail.ru)

**Annotation.** *The adhesion on interfaces of B2-TiNi alloy with bcc metals such as Ta and Mo as well as Si was investigated using the pseudopotential method within the generalized gradient approximation for the exchange correlation functional. It was shown that high adhesion corresponds to interface with Ti-terminated TiNi(001) surface. Analysis of structural and electronic factors allows to explain the highest value of the work of separation in case of Mo/TiNi(001)<sub>Ti</sub>.*

Сплав TiNi обладает эффектом памяти формы и широко используется в медицине, промышленности и других областях [1,2]. Одним из недостатков данного сплава при его использовании в качестве имплантатов является его низкая рентгеновская контрастность на снимках после имплантации. Один из способов решения данной проблемы заключается в использовании различных биоинертных рентгеноконтрастных покрытий. В качестве покрытий используют металлы, такие как Mo и Ta, а также Si. Экспериментально было показано, что структура покрытий на границах раздела зависит от метода обработки поверхности сплава. Кроме того, в ряде случаев наблюдается отслоение покрытий от подложки. Понимание микроскопической природы формирования устойчивых границ раздела может быть достигнуто с использованием современных первопринципных методов расчета атомной и электронной структуры границ раздела. Цель настоящей работы заключалась в проведение систематических теоретических исследований, направленных на понимание природы химической связи на границах раздела сплава TiNi с металлами с ОЦК структурой (Mo, Ta), а также с кремнием.

Расчет атомной и электронной структуры границ раздела проводился методом псевдопотенциала [3], реализованным программным первопринципным кодом VASP [4], с обобщенным градиентным приближением [5] для обменно-корреляционного функционала. Для расчета границ раздела использовался подход симметричных многослойных пленок, содержащих девять атомных слоев сплава и четыре-шесть слоев покрытия на обеих поверхностях сплава, разделенных промежутком вакуума не

менее 10 Å. При этом атомы трех центральных слоев сплава фиксировались при значениях межслоевых расстояний для объемного материала, тогда как положения атомов остальных слоев сплава, а также металлических или кремниевых пленок оптимизировались до достижения сил на атомах  $\sim 0,01$  eV/Å.

Идеальная энергия отрыва (адгезия) рассчитывалась по формуле:

$$W_{\text{sep}} = (E_1 + E_2 - E_{12})/2A$$

где  $E_{12}$  – полная энергия многослойной пленки, содержащей сплав и металл (кремний),  $E_1$  и  $E_2$  – полные энергии пленок в той же конфигурации, но содержащие только сплав или металл (кремний),  $A$  – площадь поверхности границы раздела. Граница раздела (001) и (110) между сплавом и металлами строилась таким образом, чтобы пленка продолжала структуру сплава.

В таблице 1 приведены рассчитанные энергии адгезии и межслоевые расстояния для рассмотренных границ раздела сплав-металл. Видно, что в случае пленок тантала на поверхности (001) наибольшее значение энергии отрыва соответствует титановому окончанию сплава. Адгезия на границе раздела с ориентацией (110) меньше на 0,51-0,85 Дж/м<sup>2</sup>. В случае границы раздела с молибденом получено более высокое значение для границы раздела, оканчивающейся титаном, тогда как значение энергии отрыва в случае никелевого окончания сплава ниже на 0,28 Дж/м<sup>2</sup>, чем на соответствующей границе раздела с танталом. В то же время значение, полученное для молибдена на стехиометрической поверхности сплава (110) превышает значение на границе раздела с танталом. Как видно из таблицы 1 наибольшая энергия адгезии коррелирует с наименьшим интерфейсным расстоянием.

Таблица 1

*Значения адгезии и интерфейсных расстояний для границ раздела сплав-металл*

Металл	Ta			Mo		
Сплав	TiNi(001) <sub>Ti</sub>	TiNi(001) <sub>Ni</sub>	TiNi(110)	TiNi(001) <sub>Ti</sub>	TiNi(001) <sub>Ni</sub>	TiNi(110)
$W_{\text{sep}}$ (Дж/м <sup>2</sup> )	4,89	4,55	4,04	6,14	4,27	4,31
$d$ (Å)	1,86	1,92	2,19-2,48	1,65	1,68	2,10-2,38

На рис. 1 показаны локальные плотности электронных состояний (ПЭС) для границ раздела с молибденом. Видно, что имеет место более сильная гибридизация  $d$ -состояний молибдена с  $d$ -состояниями титана. Это связано с тем обстоятельством, что частично заполненные состояния Ti легче вовлекаются во взаимодействие с состояниями Mo и Ta, чем практически полностью занятые состояния никеля. Из рис. 1 видно, что ПЭС атомов титана изменяются значительней, чем ПЭС атомов никеля. Молибден имеет на один электрон больше, чем тантал, что приводит к смещению его состояний под уровень Ферми и к большей гибридизации с состояниями титана на границе раздела. В то же время, этот дополнительный электрон может способствовать взаимному отталкиванию между электронными оболочками никеля и молибдена, поскольку суммарное число  $d$ -электронов уже на 2 превышает число доступных  $d$ -орбиталей, что в соответствии с принципом Паули должно препятствовать образованию прочной связи Mo-Ni. Поскольку параметр кремния значительно больше параметра сплава, то для моделирования границы раздела использовалась (2×2) поверхностная решетка сплава. Кроме того, кремний имеет структуру алмаза, поэтому было рассмотрено несколько вариантов интерфейсов в зависимости от позиций интерфейсных атомов кремния относительно атомов сплава (были использованы стандартные обозначения конфигураций кремневых пленок: Н – ямочная, В – мостиковая, Т – вершинная). В таблице 2 приведены полученные значения энергии адгезии.



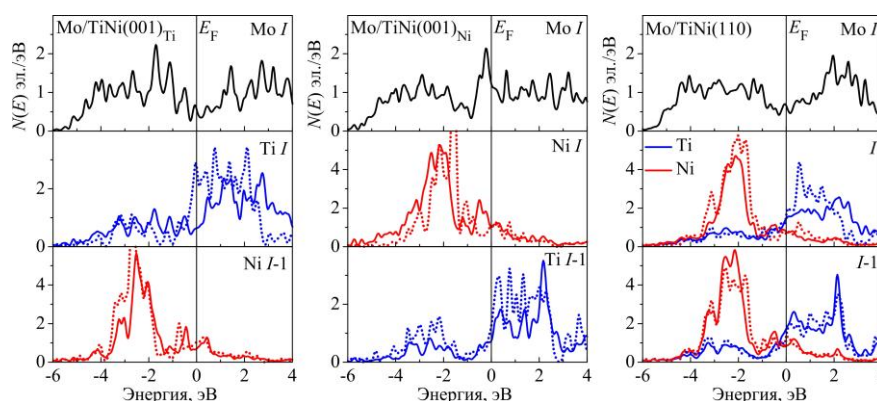


Рис. 1. Локальные ПЭС для атомов интерфейсных слоев на границе раздела Mo/TiNi(001) и (110).

Пунктирные кривые соответствуют ПЭС атомов на чистой поверхности.

Таблица 2

Значения работы отрыва и интерфейсных расстояний для границ раздела сплав-кремний

Граница раздела	Si(001)/TiNi(001) <sub>Ti</sub>			Si(001)/TiNi(001) <sub>Ni</sub>		
Позиция	Н	В	Т	Н	В	Т
$W_{\text{sep}}$ (Дж/м <sup>2</sup> )	3,67	2,82	2,32	3,57	2,66	2,12
$d$ (Å)	1,55	2,05	2,20	1,15	1,67	2,10

Из таблицы 2 видно, что  $W_{\text{sep}}$  для границ раздела сплав-кремний максимальна для Н-конфигурации интерфейса, но остается меньше, чем на интерфейсе с металлами, поскольку энергия гибридизации  $p$ -орбиталей кремния с  $d$ -орбиталями атомов сплава меньше, чем в случае  $d$ - $d$  гибридизации на границе раздела с Мо и Та. При этом рассчитанные значения  $W_{\text{sep}}$  для границы раздела с титановым окончанием сплава остаются незначительно выше, чем на границе раздела, оканчивающейся Ni, хотя интерфейсные расстояния в последнем случае меньше. Поскольку  $d$ -орбитали никеля менее реактивны, чем титана, то кремний стремится взаимодействовать с атомами титана. В то же время меньшие значения интерфейсных расстояний в случае никелевого окончания сплава способствуют увеличению энергии адгезии и вовлечению во взаимодействие с кремнием атомов титана подповерхностного слоя.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-91150\_ГФЕН.**

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
2. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. – Новосибирск: Наука, 1992. – 742 с.
3. Kresse G., Hafner J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition-elements // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V. 6. – P. 8245–8257.
4. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 558–561.
5. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 6671–6687.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ПУЧКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ: ФАКТОР ЗАВИСИМОСТИ  
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

Р.П.Трунцева

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. Г.А. Блейхер  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: rusenochka@gmail.com

**SIMULATUNG OF THERMAL PROCESSES IN SOLIDS UNDER HIGH-POWER PULSED BEAMS  
OF CHARGED PARTICLES: FACTOR OF PHYSICAL PROPERTIES DEPENDENCE ON  
TEMPERATURE**

R.P. Truntseva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.A.Bleykher  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: rusenochka@gmail.com

***Annotation.** The numerical model of heat processes in solids under the action of high-power pulsed beams of charged particles is presented. The role of physical properties dependences on temperature is analyzed. It is obtained that their accounting in calculations is particularly important in the range of low current density and for the substances with high heat conductivity coefficients.*

Воздействие мощных импульсных пучков заряженных частиц (МИП ЗЧ) является современным инструментом для модифицирования свойств поверхности и получения новых материалов. При этом тепловые и эрозионные процессы, стимулированные облучением веществ, часто оказываются основным источником модифицирования.

Для эффективного технологического использования МИП ЗЧ очень важно знать оптимальные параметры обработки и прогнозировать свойства веществ, которые они могут приобрести в результате облучения. Мы полагаем, что численное моделирование может быть одним из наиболее целесообразных способов решения подобных задач, так как оно позволяет исследовать быстропротекающие процессы, нет необходимости в создании дорогостоящего оборудования и т.п.

При создании и использовании численных моделей имеет место проблема точности результатов, получаемых с их помощью. Применительно к описанию тепловых процессов в твёрдом теле один из источников погрешности – данные о теплофизических свойствах веществ. В настоящее время довольно часто они принимаются в расчётах как зависящими от температуры (например, в работе [1]). Дело в том, что учёт зависимости свойств обрабатываемых материалов от температуры может весьма усложнить поиск решения. К тому же не всегда имеются их значения в необходимом температурном диапазоне, особенно если рассматриваются новые материалы с плохо изученными свойствами. Поэтому важно понимать, в каких случаях нельзя пренебрегать указанными зависимостями при построении численных моделей.



В связи с этим цель работы, результаты которой представляются в докладе, состояла в выявлении влияния учёта зависимости теплофизических свойств веществ от температуры на расчётные характеристики тепловых процессов при моделировании воздействия МИП ЗЧ на твёрдое тело.

Расчёты выполнялись с использованием математической модели тепловых процессов в твёрдом теле под действием МИП ЗЧ [1]. Её модификация, учитывающая зависимость теплофизических свойств облучаемой мишени от температуры, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial E_T}{\partial t} - v(T_s) \frac{\partial E_T(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} + W(x, t),$$

Начальные условия:  $T(x, 0) = T_0$ .

Здесь  $T(x, t)$  – пространственно-временное распределение температуры (ось  $x$  перпендикулярна облучаемой поверхности);  $E_T$  – тепловая составляющая внутренней энергии вещества мишени;  $W(x, t)$  – пространственно-временная функция энерговыделения при торможении частиц пучка в веществе;  $\lambda(T)$  – коэффициент теплопроводности облучаемого вещества;  $v(T_s)$  – скорость испарения,  $T_s$  – температура поверхности мишени.

Условия на границе раздела «конденсированная среда – газ» ( $x=0$ ) можно выразить через уравнение Герца-Кнудсена [1]:

$$\lambda(T_s) \frac{\partial T}{\partial x} = v_f \rho \Delta H, \quad v(T_s) = (2\pi k T_s / m)^{-1/2} \frac{1}{\rho} (p_{sat}(T_s) - p^*),$$

где  $\rho$  – плотность вещества мишени,  $m$  – масса испаряемых частиц,  $\Delta H$  – разность энтальпий между паровой и конденсированной фазами,  $k$  – постоянная Больцмана,  $p_{sat}(T_s)$  – давление насыщенного пара при температуре  $T_s$ ,  $p^*$  – гидростатическое давление на поверхность.

Поставленная краевая задача решалась конечно-разностным методом по явной схеме. Зависимости теплопроводности и теплоёмкости от температуры взяты из [2].

Вычисления проводились на примере пучка ионов углерода с начальной энергией частиц  $E_0 = 300$  кэВ с длительностью импульса облучения  $\tau = 100$  нс. В качестве облучаемых веществ были взяты металлы с различающимися теплофизическими свойствами (Cu, Al, Fe, Ag). Рассмотрены наиболее значимые характеристики для последствий теплового воздействия пучка на твёрдое тело: толщина расплавленного слоя, время существования жидкой фазы, количество испарившегося вещества. На рис. 1 и 2 показано отличие значений толщины испарившегося (рис. 1) и расплавленного (рис. 2) слоёв, рассчитанных без учёта и с учётом зависимостей коэффициента теплопроводности  $\lambda(T)$  и удельной

теплоёмкости  $c(T)$ . Показателем отличия является величина  $\Delta = \frac{|Z_{with} - Z_{without}|}{Z_{with}}$ , где  $Z_{with}$  и  $Z_{without}$  – значения толщины испарившегося (или расплавленного) слоя с учётом указанных зависимостей и без него соответственно.

Принятие во внимание в расчетах зависимостей теплопроводности и теплоемкости от температуры приводит к увеличению значения толщины испарившегося слоя. Причем наибольшая разница наблюдается при относительно невысоких плотностях тока (300...400 А/см<sup>2</sup>). В случае меди разница составляла величину 7...69%, железа – 1...4%, серебра – 5...42%, алюминия – 2...17%.

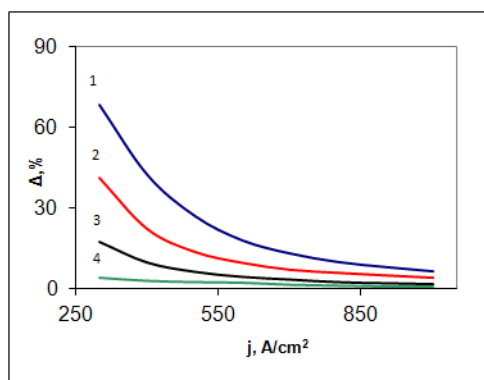


Рис. 1. Отличие значений толщины испарившегося слоя, рассчитанных без и с учетом зависимостей  $\lambda(T)$  и  $c(T)$  для -меди (1), серебра (2), алюминия (3), железа (4)

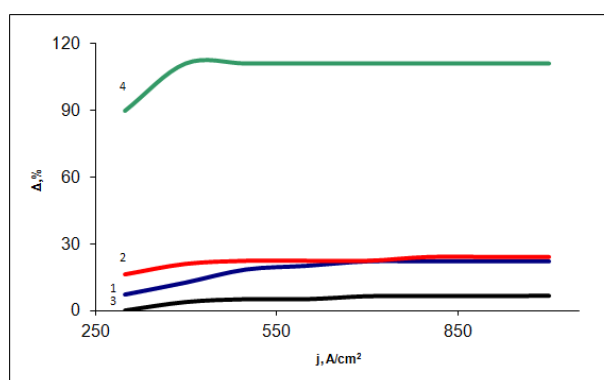


Рис. 2. Отличие значений толщины расплавленного слоя, рассчитанных без и с учетом зависимостей  $\lambda(T)$  и  $c(T)$  для -меди (1), серебра (2), алюминия (3), железа (4).

При расчетах толщины расплавленного слоя наблюдалось увеличение значений на всем рассматриваемом интервале. При увеличении плотности тока показатель отличия сначала возрастает, затем практически не меняется. Для меди отличие составляло 16%, для железа наблюдалось его уменьшение в 2 раза, для серебра - 16...24%, для алюминия - 4...7%. Учет зависимостей  $\lambda(T)$  и  $c(T)$  приводит к значениям ниже тех, которые получаются при постоянных теплофизических характеристиках. Наибольшая разница наблюдалась при высоких плотностях тока.

Наши расчёты показывают, что использование в расчётах зависимости теплофизических свойств веществ от температуры приводит к уменьшению значений времени существования жидкой фазы. Так, в случае меди оно составляет 51...37%, для железа - менее 18%, для серебра - 58...53%, для алюминия - 30...37%. Для всех элементов, кроме железа, наибольшее отличие наблюдалось при низких плотностях тока. В случае алюминия имеет место увеличение времени существования жидкой фазы.

Были выполнены расчёты указанных характеристик для других значений начальной энергии бомбардирующих частиц. Получено, что чем больше начальная энергия ионов, тем значительнее расхождение.

Таким образом, результаты расчётов показывают, что учёт зависимости теплофизических свойств веществ от температуры при моделировании тепловых и эрозионных процессов в твёрдом теле под действием МИП ЗЧ особенно важен в области невысоких плотностей тока и для веществ с большим коэффициентом теплопроводности (серебро, медь и др.). Это обусловлено существенной ролью теплопроводного стока из тонкой области торможения частиц пучка в веществе мишени.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bleykher G.A., Krivobokov V.P. The regularities of solid surface erosion and coating deposition using high-power pulsed beams of charged particles // Nuclear Instrument and Methods in Physics Research. B. -2012. - 292. - P. 34-39.
2. Wang Z.G., Dufour Ch., Paumier E., Toulemonde M. The Se sensitivity of metals under swift-heavy-ion irradiation: a transient thermal process // Phys. Condens. Matter. - 1994. - 6. - P. 6733-6750.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОПЛАСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ В  
ПРИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА КОРРЕЛЯЦИИ ЦИФРОВЫХ  
ИЗОБРАЖЕНИЙ**

А.М. Устинов, А.А. Клопотов, А.И. Потекаев

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Д.Г. Копаница

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г. Томск, пл. Соляная, д.2, 634003

E-mail: [artemustinov@bk.ru](mailto:artemustinov@bk.ru)

**EXPERIMENTAL STUDY MACROPLASTIC FLOW IN THE SURFACE LAYERS USING THE  
METHOD DIGITAL IMAGE CORRELATION**

A.M.Ustinov, D.G.Kopanica, A.I.Danil'son, A.I.Potekaev

Scientific Supervisor: Prof., Dr., A.A. Klopotov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, pl. Soljanaja 2, 634003

E-mail: [artemustinov@bk.ru](mailto:artemustinov@bk.ru)

***Annotanion.** The evolution of local microdisplacements shown in this work. Microdisplacements studied on the surface of the sample during deformation by compression. The sample was made of a ferritic-austenitic steel. The samples were deformed at a testing machine «Universal Testing Machine 4500». Stereoscopic images of the surface receive digital optical system Vic-3D. Images recorded during deformation. The lower limit of 4 stage is accompanied by an increase in the area of displacement. Region is at the center of the sample. The lower limit corresponds to the parabolic stage.*

В настоящее время в распоряжении исследователей при изучении пространственной деформации поверхности твердых тел на макрои микроуровне есть системы основанные на методе корреляции стереоскопических изображений.

В данной работе для изучения особенностей деформационных полей проведено исследование эволюции микросмещений на поверхности стальных образцов при деформации сжатием. Для исследования была выбрана среднеуглеродистая низколегированная сталь с двухфазной феррито-мартенситной структурой [4]. Стали этого класса обладают интенсивным деформационным упрочнением и хорошим сочетанием механических свойств «предел текучести, временное сопротивление разрыву и пластичности». Согласно литературным данным стали этого класса находят широкое практическое применение [4].

**Материал и методика эксперимента.** Для исследований были изготовлены образцы из стали 45 размером 12×6×6 см. Деформацию сжатием осуществляли на испытательной машине «Universal Testing Machine 4500».

С помощью цифровой оптической системы Vic-3D были получены стереоскопические изображения поверхности образцов в процессе деформации. Программное обеспечение комплекса позволило, на

основе метода корреляции цифровых изображений, получить эволюцию полей перемещений и деформаций поверхности, путем сравнения изображений снятых в процессе нагружения с опорным.

Поля перемещений представляют собой проекции смещений локальных участков поверхности вдоль оси  $OX$  «поперечная деформация», вдоль оси  $OY$  «продольная деформация» и вдоль оси,  $OZ$  «поперечная

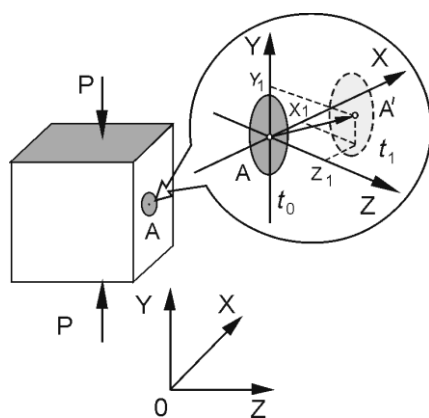


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая формирование локальных смещений на поверхности образца при деформации. Локальный участок  $A$  на поверхности образца в момент времени  $t_0$  и в момент времени  $t_1$  после деформации и проекции смещений участка  $A$  на оси  $OX$ ,  $OY$  и  $OZ$ .

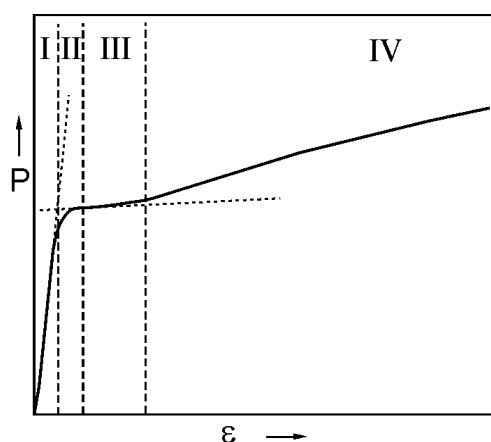


Рис. 2. Схематическое изображение четырех стадийной на кривой деформации. Пунктирные линии на графике отражают линейный характер на локальных участках деформационной кривой.

деформация» (рис. 1). На рис. 3 представлены неоднородные поля перемещений на поверхности образца при деформации.

Одновременно с регистрацией локальных смещений на поверхности образца строятся деформационные кривые в координатах «нагрузка-деформация» (рис. 2, 3).

**Результаты и обсуждение.** На рис. 3 представлена деформационная кривая при сжатии стального образца в координатах «нагрузка-деформация». Её анализ позволяет выделить четыре стадии (рис. 3). Первая стадия «I» – упругая стадия отражает линейную зависимость между нагрузкой и деформацией. Далее следует переходная стадия «II». На стадии III коэффициент упрочнения уменьшается. Зависимость  $P=f(\epsilon)$  на IV стадии имеет параболический характер.

В начальный момент на стадии I, квазилинейный участок, на поверхности образца наблюдается множество равномерно хаотически распределенных центров деформации, которые отражают разные значения в локальных местах (рис. 3). Видно, что смещения очень малые по величине «максимальные значения порядка 0,033 % наблюдаются на боковых гранях и в углах образца». На поверхности образца в разных локальных местах области сжатия и расширения чередуются.

Затем незначительное увеличение степени деформации всего образца до значения 0,096%

приводит к тому, что центры деформации практически сливаются и происходит усреднение величины смещений внутри образца «разбросом значений смещений 0,03–0,064 %». В углах образца «концентраторах деформации» величина смещений в два раза больше, чем в областях внутри образца, и достигает значений порядка 0,14 %. Таким образом, почти на всей поверхности образца наблюдаются однородные смещения, направленные на расширение в локальных областях. Переход на стадию

II «переход от упругой к пластической деформации образца» сопровождается как ростом величины смещений, так и площади самих локальных областей от углов образца в центр, точка 4 «рис. 3». Процесс перехода соответствует общей деформации образца, равной 0,206 %. На стадии III, в течении которой локальные области более высоких значений смещений, исходящие из углов образца, пересекаются в центре образца. Переход от III к IV стадии сопровождается ростом площади области с высокими значениями смещений микрообластей в центре образца, что соответствует уже параболической стадии. Такое расположение областей смещений при деформации образца на IV стадии позволяет четко выделить зоны с разными значениями деформаций. К зонам с высокими значениями деформации относятся области в углах и в центре образца. Области, примыкающие к граням образца, имеют более низкие значения смещений. Подобный характер распределения областей микросмещений на поверхности образца в направлении, совпадающем с направлением приложенной нагрузки «т.е. вдоль оси ОУ», наблюдается при переходе от одной стадии к другой в процессе деформации «рис. 3».

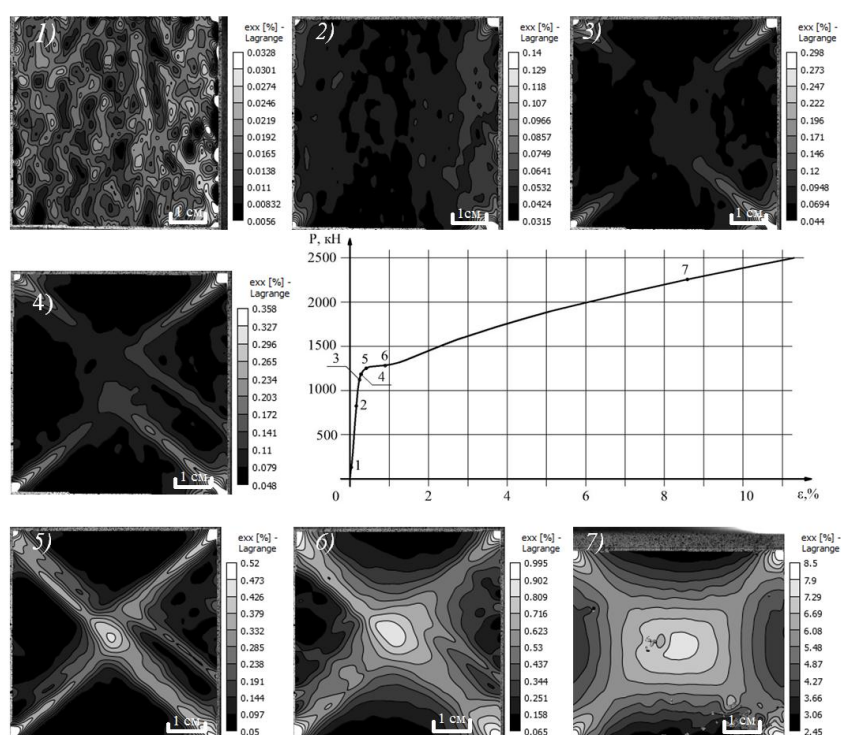


Рис. 3. Деформационная диаграмма в координатах «нагрузка – деформация».

Картини деформаций поверхности образца вдоль оси ОХ соответствуют точкам на кривой деформаций

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иоффе А.Ф. Физика кристаллов. – М.; Л.: ОГИЗ, 1929. – 250 с.
2. Алехин В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. – М.: Наука, 1983. – 320 с.
3. Иванова В.С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов. – М.: Наука, 1992. – 160 с.
4. Грачёв С.В., Бараз В.Р., Богатов А.А., Швейкин В.П. Физическое металловедение. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2001. – 534 с.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ В АРМИРОВАННЫХ  
КОМПОЗИТАХ**

Г.Е. Уцын, Т.В. Фурса

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Т.В. Фурса

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [uge23@rambler.ru](mailto:uge23@rambler.ru)

**MATHEMATICAL MODELING OF WAVE PROCESSES IN REINFORCED COMPOSITES**

G.E. Utsyn, T.V. Fursa

Scientific Supervisor: Dr. T.V. Fursa

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

E-mail: [uge23@rambler.ru](mailto:uge23@rambler.ru)

***Annotation.** A new approach to the analysis of experimental data non-destructive testing, based on the effect of mechanoelectrical transformations. The results of mathematical modeling of wave process in an environment with a given geometric size. Two options are considered: in a homogeneous environment with heterogeneity in the form of areas with different elastic properties.*

Разработка новых методов неразрушающего контроля особенно актуальна для таких материалов как бетон, в связи с широким его применением в промышленном и гражданском строительстве. Существующие методы для диагностики состояния бетона, содержащего арматуру, зачастую требуют громоздкого оборудования и длительное время обработки результатов [1,2]. Разрабатывается метод, позволяющий повысить надежность дефектоскопии в области определения качества контакта основного материала и арматуры при использовании явления акустоэлектрических преобразований в гетерогенных диэлектрических материалах при импульсном возбуждении. Предыдущие исследования показали перспективность метода [3]. Точность разрабатываемого метода может быть повышена, если использовать результаты математического моделирования процессов, происходящих в образце при его нагружении импульсной нагрузкой. Результаты математического моделирования могут быть использованы в качестве эталонов в сравнении с лабораторными исследованиями. Полученные при моделировании результаты отличаются от лабораторных, т.к. не учитывают мелкую пористость и незначительные дефекты.

Математическая модель является идеализацией рассматриваемых явлений. С использованием вычислительной механики сплошных сред был выполнен анализ процессов распространения упругих волн в образце при импульсном механическом воздействии. Корректность численных результатов оценивалась как по внутренней сходимости результатов при изменении параметров конечно-разностной сетки и шагов интегрирования по времени, так и проведенными авторами расчетами модельных задач. Результаты численного моделирования были визуализированы в виде цветных областей с изолиниями рис. 1. Визуализация волнового процесса произведена в характерные моменты времени распространения волнового процесса в образце.



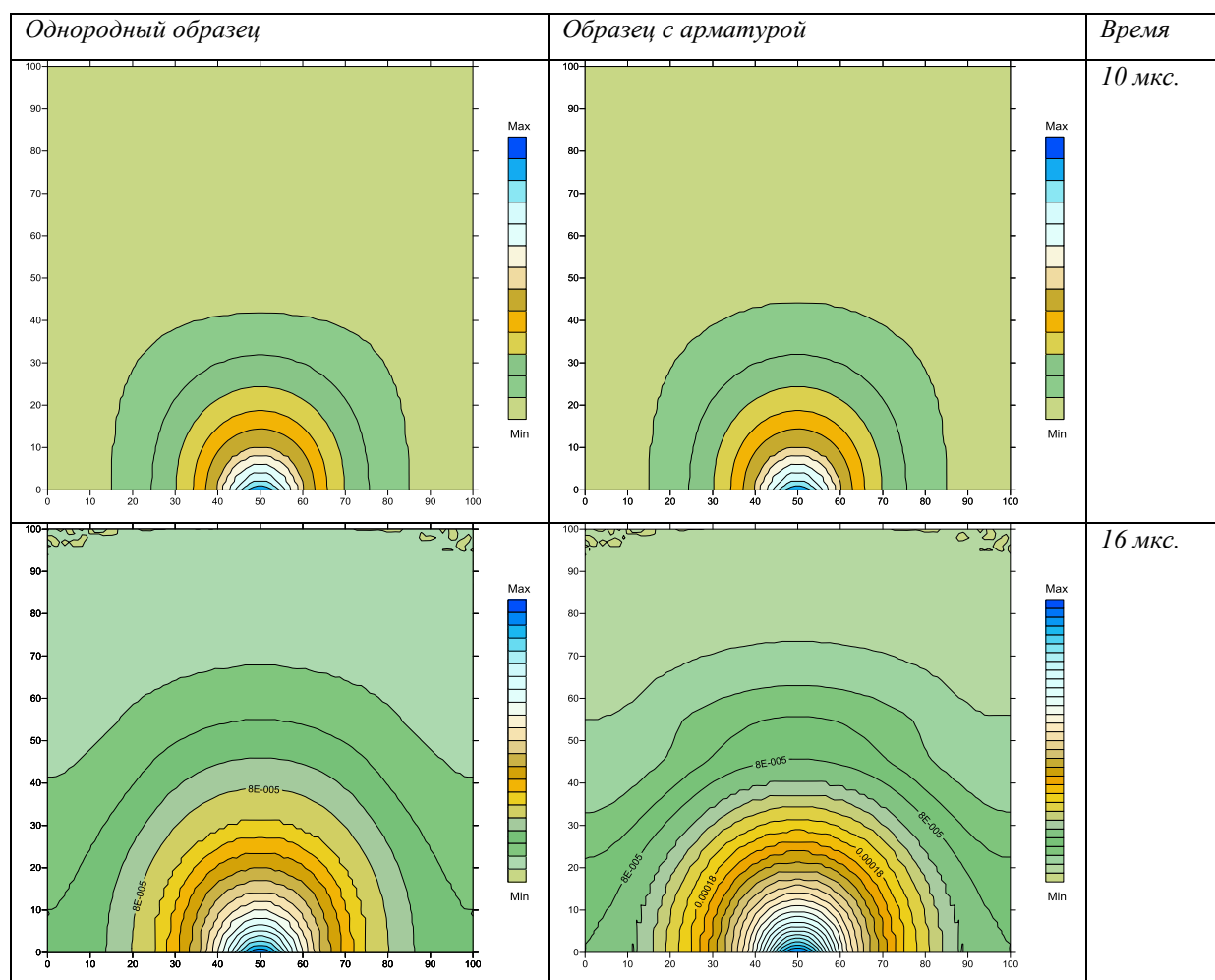


Рис. 1. Результаты численного моделирования волновых процессов

Разработанная математическая модель [4] позволяет рассчитывать, на основе параметров волнового процесса, электрические отклики рис.2.

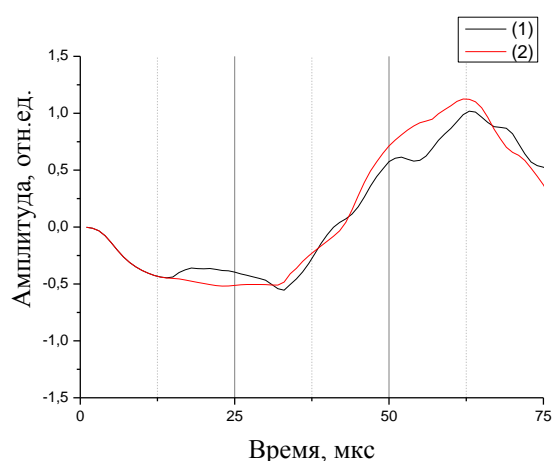


Рис. 2. Рассчитанные электрические отклики: (1) образец с арматурой (2) однородный образец

Вставка с упругими свойствами металлической арматуры находится посередине области и имеет толщину 10 мм. Основной массив имеет механические свойства бетона. Вся область имеет размеры



100x100 мм. Нагрузка задавалась на нижней границе. На боковых границах заданы свободные граничные условия. На верхней границе заданы нулевые смещения, что формирует жесткое закрепление. Такой тип граничных условий соответствует лабораторному эксперименту. Волна распространяется от места приложения (нижняя граница).

До того момента времени пока волна не достигла арматуры процессы не отличаются (рис. 1).

На 16 мкс волна достигает арматуры и изменяет свою форму, что отражается не только на волновом процессе, но и на электрическом отклике рис. 2. Противоположная граница отражает волновой фронт и в результате этого происходит многократное отражение. При каждом последующем отражении накапливается разница в сигналах, полученных из армированного и однородного образца. Основной вклад в формируемый сигнал вносят продольные скорости смещения, в связи с этим основную работу производят противоположные горизонтальные границы.

Разбивая на равные промежутки времени, равные периоду отражения от противоположных границ, получим растущую разницу в сигналах. Накопление различий позволяет воспользоваться разрабатываемым методом для определения степени дефектности, при наличии в основном массиве дефектов в виде вставок с более высоким модулем упругости и плотностью.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности метода неразрушающего контроля, основанного на явлении механоэлектрических преобразований. Дальнейшее развитие проектируемого способа, подразумевает использование различных типов арматуры, соответствующих применяемым в современном строительстве.

Построенная математическая модель отражает накопление изменений волнового процесса на каждом временном периоде. На основе полученных результатов будет разработан новый подход анализа данных для неразрушающего контроля, основанного на явлении механоэлектрических преобразований.

**Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука».**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martínez I., Andrade C. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures. - Cement and Concrete Composites, 2009, 31, p. 545-554.
2. Hakan Yalciner., Ozgur Eren, Serhan Sensoy. An experimental study on the bond strength between reinforcement bars and concrete as a function of concrete cover, strength and corrosion level - Cement and Concrete Composites, 2012, 42, p. 643-655.
3. Фурса Т.В., Осипов К.Ю., Данн Д.Д. Разработка неразрушающего метода контроля прочности бетона с дефектной структурой на основе явления механоэлектрических преобразований. - Дефектоскопия, 2011, № 5, с. 39 – 47.
4. Фурса Т.В., Люкшин Б.А., Уцын Г.Е. Связь электрического отклика с характеристиками упругих волн при ударном возбуждении гетерогенных диэлектрических материалов, содержащих пьезоэлектрические включения. - ЖТФ, 2013, т.83, вып.2, с.115-118.

**ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПО СХЕМЕ ШАР-ПАЛЕЦ**

Е.О. Филиппова

Научный руководитель – профессор, д.ф.-м.н. Пичугин В.Ф.  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [katerinabosix@mail.ru](mailto:katerinabosix@mail.ru)

**TRIBOLOGICAL TESTING TRACK MEMBRANES UNDER THE SCHEME BALL-FINGER**

E. O. Filippova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: [katerinabosix@mail.ru](mailto:katerinabosix@mail.ru)

**Annotation.** *The paper presents the tribological test track membranes. Tests were conducted on a different track membranes pore sizes. Studies have shown that the coefficient of friction depends on the pore size of the track membrane.*

Трековые мембраны (ТМ) широко используются во многих областях: в электронной, пищевой и химической промышленности, а также криогенной технике [1]. ТМ обладают функционально удобными характеристиками, такими как лабильность толщины пленки, диаметра и плотностью пор, отсутствие гигроскопичности, пассивность в биологическом отношении, стойкость к температурным воздействиям, устойчивость к большинству кислот и органических соединений, высокое пропускание светового потока, отсутствие радиоактивности. Область применения трековых мембран с каждым годом расширяется. Однако их физико-механические свойства исследованы недостаточно.

В связи с вышесказанным целью данной работы является определение коэффициента трения трековых мембран при трибологических испытаниях по схеме шар-палец.

Исследование проводилось на трековых мембранах из полиэтилентерефталата. Техника получения трековых структур основана на облучении различных полимеров высокоэнергетичными тяжелыми ионами, которые индуцируют узкие латентные треки на всю толщину полимерного материала [2-4]. Ориентированные полимерные пленки ПЭТФ облучались пучком ионов  $^{40}\text{Ar}^{+8}$  с максимальной энергией 41 МэВ в специально созданной вакуумной камере с лентопротяжным механизмом. Селективное щелочное травление материала в области трека позволило получить в исходной пленке пористую систему со сквозными цилиндрическими отверстиями с типичной симметричной структурой. Перед травлением пленка подвергалась облучению ультрафиолетовым светом для дополнительной сенсibilизации. Травление осуществлялось в водном растворе NaOH при температуре 72-82°C. Плотность и размеры пор определяли при помощи электронного микроскопа Hitachi TM – 1000 и составляли диаметром пор 0,4 мкм и 0,8 мкм при плотности пор  $5 \cdot 10^6$  пор/см<sup>2</sup> [5, 6].

Трибологические испытания проводились с использованием высокотемпературного трибометра (High Temperature Tribometer THT-S-AX0000). Осуществлялось трение скольжения по схеме шар – диск

при нормальном нагружении 1 Н. Диаметр поверхности трения на диске – 10 мм. В качестве контртела использовались шары из стали ШХ15 диаметром 3 мм. Испытания проводились в условиях сухого трения при комнатной температуре 27°C и относительной влажности воздуха 50 %. Скорость скольжения ( $V_{ск}$ ) для ТМ с диаметром пор 0,4 мкм составляла 7 см/с, а для ТМ с порами диаметром 0,8 мкм  $V_{ск}=5$  см/с.

На металлическую подложку (вращающийся диск) образцы (трековые мембраны) крепились при помощи клейкой ленты (см. рис. 1). Шарик из ШХ 15 неподвижно крепился на цилиндрическом пальце, через который подводилась нормальная нагрузка.

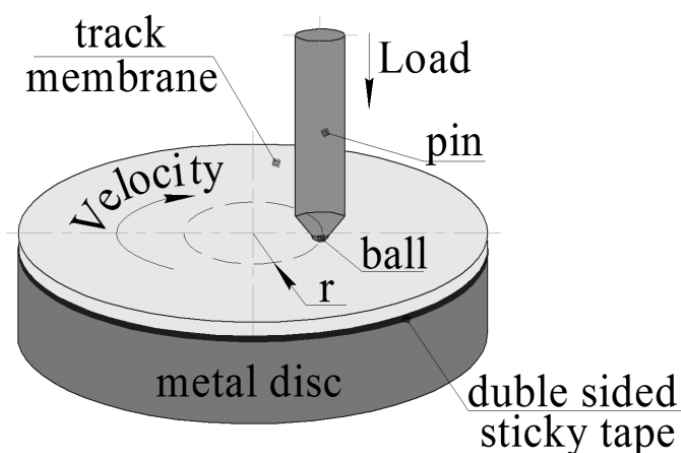


Рис. 1. Схема трибологических испытаний трековых мембран по схеме шар-диск

На первом этапе трибологических исследований трековых мембран с диаметром пор 0,4 мкм и 0,8 мкм после 7500 оборотов диска произошел разрыв и смятие материала ТМ. Вследствие чего количество оборотов для последующих экспериментов было ограничено до 7000. Результаты всех измерений обрабатывались в программе Origin 8.0.

На рисунке 2 изображено изменение коэффициента трения во времени для трековой мембраны с размерами пор 0,4 мкм при скорости скольжения 7 см/с.

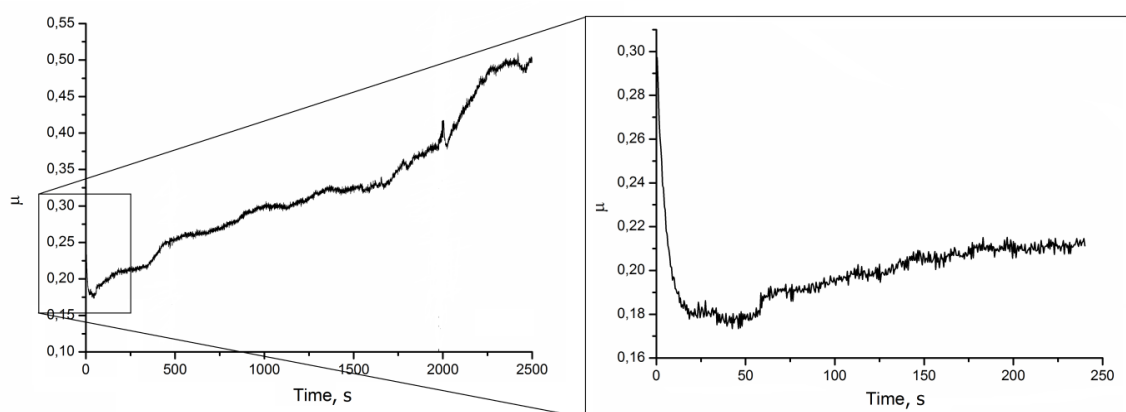


Рис.2. Изменение коэффициента трения во времени для трековой мембраны с размерами пор 0,4 мкм

На рисунке 3 изображено изменение коэффициента трения во времени для трековой мембраны с размерами пор 0,8 мкм при скорости скольжения 5 см/с.

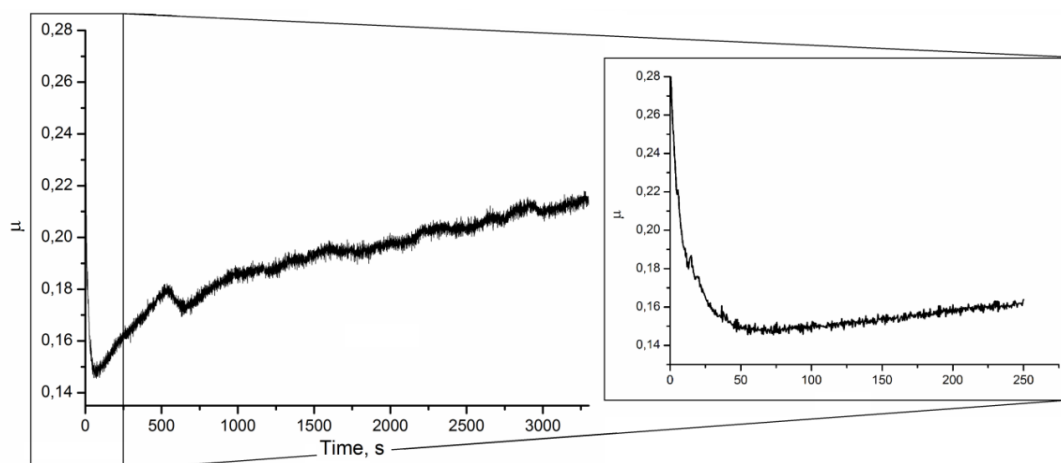


Рис.3. Изменение коэффициента трения во времени для трековой мембраны с размерами пор 0,8 мкм

Полученные данные свидетельствуют о том, что с течением времени коэффициент трения для трековых мембран увеличивается. На начальной стадии испытаний имеет место спад величины  $\mu$  до 0,18 и 0,15 для мембран с пористостью 0,4 мкм и 0,8 мкм соответственно, который длится в обоих случаях порядка 50 секунд. Затем начинается рост коэффициента трения.

На 1750 секунде испытания ТМ с диаметром пор 0,4 мкм начинается резкий рост коэффициента трения, сопровождающийся скачками величины  $\mu$ .

Коэффициент трения для ТМ с диаметром пор 0,4 мкм больше, чем коэффициент трения для ТМ с диаметром пор 0,8 мкм, что может быть обусловлено большей величиной скорости скольжения при испытании ТМ с пористостью 0,4.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что ТМ с диаметром пор 0,8 мкм имеет более стабильную величину коэффициента трения в более длительном промежутке времени. Однако вследствие различия скоростей скольжения для рассматриваемых мембран требуется более детальное исследование трибологических характеристик.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений / В.В. Коршак, М.И. Штильман. - М.: Наука, 1998. - 144 с.
2. Оганесян Ю.Ц., Дмитриев С.Н., Дидык А.Ю., Щеголев В.А., Апель П.Ю., Бескровный С.И. Способ изготовления трековых мембран. - Патент России № 2077938, приоритет от 02.12.94.
3. Апель П.Ю., Кузнецов В.И. Ядерные ультрафильтры // Коллоид. журнал. - 1985.-Т. 48, №.1. - С.3-8.
4. Флеров, Г.Н. Барашенков, В.С. Практические приложения пучков тяжелых ионов // Успехи физ. наук. - 1974. - Т. 114, № 2. - С. 351-373.
5. Запускалов И.В., Босых Е.О., Сохорева В.В., Шилова О.Г. Исследование возможности применения полимерных трековых мембран в барьерной кератопластике // Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. - Т.56. - № 11-3. - С. 303-305.
6. Босых Е.О., Сохорева В.В., Пичугин В.Ф. Исследование возможности применения ядерных трековых мембран для офтальмологии // Мембраны и мембранные технологии. 2014. - Т.4. - №4. - С. 267-271.

## ÄNDERUNG DER KONTAKTWINKEL SPUR MEMBRANEN NACH DER BEHANDLUNG MIT NIEDRIGER TEMPERATUR ATMOSPHÄRISCHEN PLASMA

E.O. Filippova

wissenschaftlicher Berater: Prof., Dr. V.F. Pichugin

Tomsk Polytechnischen Universität, Russland, Tomsk, Lenin Straße, 30, 634050

E-mail: [katerinabosix@mail.ru](mailto:katerinabosix@mail.ru)

## ИЗМЕНЕНИЯ КОНТАКТНОГО УГЛА СМАЧИВАЕМОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМОЙ

Е.О. Филиппова

Научный руководитель – профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [katerinabosix@mail.ru](mailto:katerinabosix@mail.ru)

***Аннотация.** Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие плазмы, которое позволяет изменить свойства поверхности материала и значительно расширить области его использования. В работе представлены результаты обработки поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата низкотемпературной атмосферной плазмой. Результаты свидетельствуют об улучшении смачиваемости материала.*

**Einführung** Viele polymere Materialien werden eine niedrige Oberflächenenergie und eine schlechte Benetzbarkeit aufweist. Polymere Materialien haben geringe Haftung. Eine perspektivische und moderne Methode der Polymermodifizierung ist die Exposition gegenüber dem Plasma. Das Plasma kann die Oberflächeneigenschaften des Materials den Einsatz des Polymers zu modifizieren und zu erweitern [1].

Die Wirkung des Plasmas auf dem Materialfläche kann seine Kontakteigenschaften ändern [2].

In dieser Arbeit wird es die Ergebnisse der Untersuchungen über die Auswirkungen der beiden Temperaturen Atmosphären Plasmas auf den Wert des Kontaktwinkels der Benetzbarkeit der Materialbahn Membranen aus Polyethylenterephthalat (PET) angezeigt.

**Untersuchungszweck.** Die Untersuchung von der Veränderungen des Kontaktwinkels des Spur Membranen nach der Einwirkung von niedrigen Temperaturen atmosphärischen Plasma.

**Materialen und Methoden.** Spur Membranen wurden nach dem Verfahren der Bestrahlung mit hochenergetischen Schwerionen Polymere, die latente schmale Spur durch die gesamte Dicke des Polymermaterials zu induzieren hergestellt. Latent-Track ist defekten ungeordneten Zone mit den Diameter von 5 bis 12 nm. Orientierte Polymerfolien aus PET wurde mit Argon-Ionenstrahls in einem speziell konstruierten Vakuumkammer mit einer maximalen Energie von 41 MeV gestrahlt aus.

Selektives Ätzen des alkalischen Materials in der Spur könnt in dem Original-Film porösem System mit über zylindrische Löcher mit einem typischen symmetrischen Aufbau bekommen. Der Folie wurde vor dem Ätzen mit

ultraviolettem Licht gemacht. Das Ätzen wurde in einer wässrigen Lösung mit NaOH - Konzentration bei einer Temperatur im Bereich von 72-82 ° C durchgeführt wird.

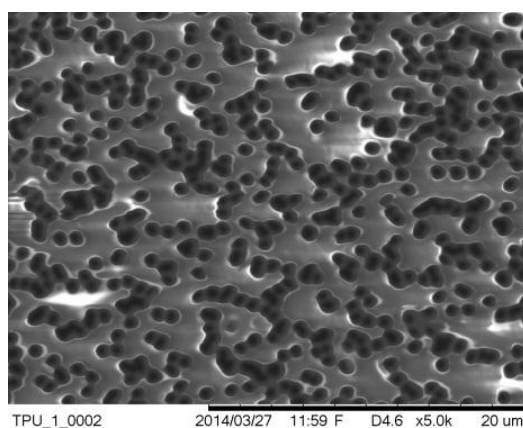
Dichte und Porengrößen einer Membranen wurden von dem Elektronenmikroskop Hitachi TM – 1000 bestimmt. Der m. Der Porendichte war  $5 \cdot 10^6$  Porendurchmesser war 0,4  $\mu\text{m}$  Poren /  $\text{cm}^2$ .

Die Versuchsanlage des Plasmas besteht aus einem Hochfrequenzgenerator und einem niedrigen Temperaturen atmosphärischen Plasma. Barriere Entladung wurde mit einer speziell entwickelten Quelle niedrigen Temperaturen atmosphärischen Plasma durchgeführt. Dielektrische war das Glas von 1 mm.

Die Amplitude der Beanspruchung betrug 25 kV. Die Frequenz war 5 kHz. Entladung Temperatur war nicht mehr als 40 ° C. Die Strömung von der Luft war ~1 l / min. Der Stab wurde in Alkohol eingeweicht. Der Plasma Zeit pro Probe betrug 30 Sekunden.

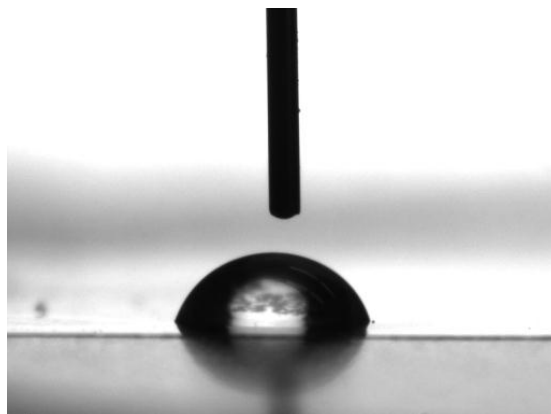
Die Messung der Kontaktwinkel wurde unter Verwendung mit dem Apparat DSA20 (Drop) durchgeführt [3]. Messungen wurden an den Membranen nach dem Ätzen in NaOH durchgeführt und nach der Einwirkung der Plasmaquelle 1, 3, 7, 14, 21 Tagen. Die Messungen wurden mit destilliertem Wasser hergestellt. Das Volumen des Tropfens war 3  $\mu\text{l}$ . Die Messgenauigkeit war  $\pm 1$ .

**Ergebnisse und Diskussion** Typische elektronenmikroskopische Aufnahme der Membranoberfläche ist es in der Zeichnung 1.



Die Zeichnung 1. Die Mikroaufnahme des Fragments Spur Membran

Die Ergebnisse der Messung des Kontaktwinkels für die Benetzbarkeit Spur Membranen nach der Bestrahlung zeigten begrenzte Benetzen. sitzende Form Tröpfchen wird in der Zeichnung 2 dargestellt.



Die Zeichnung 2. Die typische Form der sitzende Tropfen. Der Kontaktwinkel gleich  $\theta = 71,2 \pm 0,23$  mit Porengrößen des Membran von  $m = 0,4$

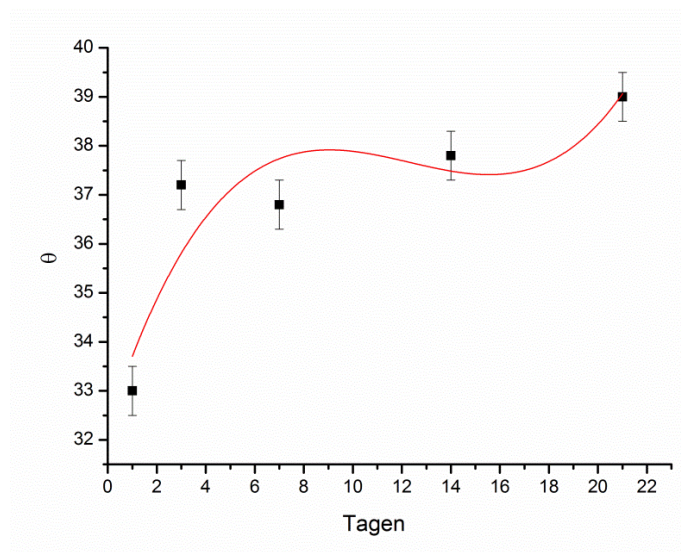


Der Tabelle 1

Die mittleren Werte der Kontaktwinkel

Zeit der Plasmabehandlung	Das <a href="#">Originalmuster</a>	1 Tag	3 Tag	7 Tag	14 Tag	21 Tag
30 Sekunden	76,9±0.5	33.0±0.5	37.2±0.5	36.8±0.5	37.8±0.5	39.0±0.5
1 Minute	76,9±0.5	31.2±0.5	36.2±0.5	36.9±0.5	39,5±0.5	35.0±0.5

Nach der Verarbeitung der Plasmamembranoberfläche wurde eine Zunahme der Benetzbarkeit beobachtet. Kontaktwinkel Benetzbarkeit verringerte sich auf 32°.



Die Zeichnung3. Planänderungen der Kontaktwinkel mit der Zeit

Am zweiten Tag der Plasmabehandlung der Kontaktwinkel Benetzbarkeit von 4 Grad erhöht. Dann wird der Kontaktwinkel stabilisiert. Der Oberflächenmembranen behielten hydrophilen Eigenschaften.

So können der Plasma-Oberflächenbehandlung Spur Membranendie Kontakteigenschaften zu steuern. Die Oberflächenmodifikation von Filmen aus niederen Temperaturen atmosphärischenPlasmaerhöht die Hydrophilie des Polymers.Das Polymer behält die hydrophilen Eigenschaften nach der Änderung für 21 Tage.

## REFERENZEN

1. Gilman A.B. Plasma-chemische Oberflächenmodifizierung von Polymermaterialien // Schule auf Plasmachemie. - Ivanovo: ISUCT, 2000 –p. 156.
2. Golovyatinsky S.A. Die Oberflächenmodifizierung von Polymeren gepulsten Plasmas bei Atmosphärendruck // Bulletin der Universität Charkow. - 2004 - N. 24 - № 628 - p. 80-86.
3. Summ B.D. Physikalische und chemische Grundlagen der Benetzung und Ausbreitung / B.D. Summ, Y.V. Goryumov, M: Chemistry, 1978 - p. 13.



**ИЗМЕНЕНИЯ КОНТАКТНОГО УГЛА СМАЧИВАЕМОСТИ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН  
ПОСЛЕ АВТОКЛАВИРОВАНИЯ**

Е.О. Филиппова

Научный руководитель – профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [katerinabosix@mail.ru](mailto:katerinabosix@mail.ru)

**THE CHANGE OF WETTABILITY AND CONTACT ANGLES OF PET TRACK MEMBRANES  
AFTER AUTOCLAVING**

E.O. Filippova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin

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

E-mail: [katerinabosix@mail.ru](mailto:katerinabosix@mail.ru)

***Annotation.** Wettability has been recognized as one of the most important properties of membranes for both fundamental and practical applications. Water adsorptions were used to evaluate the wetting behavior of the polyethyleneterephthalate (PET) track membranes. The experimental results revealed that the wettability and contact angle of the PET track membranes were significantly affected by autoclaving. The steam sterilization method increases the hydrophobicity of the membrane surface. The interaction sterilized membrane with air increases surface wetting ability by means of the formation of hydroxyl groups.*

Ядерные трековые мембраны (ТМ) являются весьма перспективными для применения в офтальмологии при решении задач лечения эпителиально-эндотелиальной дистрофии роговицы [3]. При этом свойство материала мембраны к жидкости, характеризующее смачиваемостью, является критичным требованием, предъявляемым ней.

Соблюдение правил асептики позволяет прогнозировать успех многих хирургических манипуляций. Однако, стерилизация искусственных имплантатов может приводить к существенным изменениям физико-химических свойств имплантированного материала, что является иной раз недопустимым. Воздействия стерилизации может привести к изменениям адгезионных свойств материала, которые негативно влияют на газодинамические свойства изделия, снижая проницаемость для субстрата и продуктов обмена, ухудшая прикрепляемость и рост клеток [1].

В настоящей работе приводятся результаты исследования воздействия стерилизации в автоклаве, на величину контактного угла смачиваемости материала ядерных трековых мембран, изготовленных из полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

**Цель исследования** – изучить изменение свойств гидрофильности поверхности пленок и трековых мембран из ПЭТФ при стерилизации методом автоклавирования, а также рассмотреть изменения краевого угла смачивания воды.

**Материалы и методы исследования.** Трековые мембраны были получены по методике облучения полимеров высокоэнергетичными тяжелыми ионами, которые индуцируют узкие латентные треки на всю

толщину полимерного материала. Латентные треки представляют дефектную разупорядоченную зону диаметром 5–12 нм.

Ориентированные полимерные пленки из полиэтилентерефталата облучали пучком ионов Ag с максимальной энергией 41 МэВ в специально созданной вакуумной камере с лентопротяжным механизмом. Селективное щелочное травление материала в области трека позволяет получить в исходной пленке пористую систему со сквозными цилиндрическими отверстиями с типичной симметричной структурой. Перед травлением пленку подвергали облучению ультрафиолетовым светом для дополнительной сенсibilизации. Травление осуществляли в водном растворе NaOH с 1.5 N концентрацией при температуре в диапазоне 72–82°C.

Плотность и размеры пор трековых мембран определяли при помощи электронного микроскопа Hitachi TM – 1000 и составляли при диаметре пор 0,4 мкм плотность  $5 \cdot 10^6$  пор/см<sup>2</sup>.

Измерение краевого угла смачивания проводилось методом сидячей капли с помощью прибора DSA20 (EasyDrop) [2]. Измерения проводились на мембранах сразу после травления в NaOH, после стерилизации в автоклаве при температурах 120°C и 130°C при давлении пара 0,11 МПа и 0,2 МПа соответственно, а также через трое суток нахождения стерилизованных мембран на воздухе. Для измерений использовали дистиллированную деионизованную воду. Объем сидячей капли составлял 3 мкл. Точность измерений составляла  $\pm 1^\circ$ .

Измерения ИК-спектров мембран до и после стерилизации производили с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700. В качестве элемента однократного наружного полного внутреннего отражения использовали алмазный кристалл.

**Результаты и обсуждения.** Типичное электронно-микроскопическое изображение поверхности мембраны представлено на рисунке 1 [3].

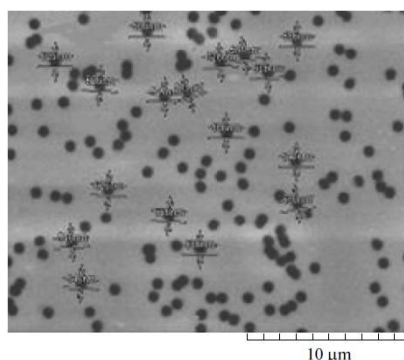


Рис. 1. Микрофотография фрагмента трековой мембраны

Необходимым условием эффективного функционирования мембраны является ее стерильность и высокая степень гидрофильности. Результаты измерения краевого угла смачиваемости трековых мембран после облучения показали ограниченное смачивание образцов. Типичная форма сидячей капли представлена на рисунке 2, а средние значения углов исходных образцов, а также образцов после автоклавирования и последующего хранения на воздухе в течении 3-х суток представлены в таблице 1.

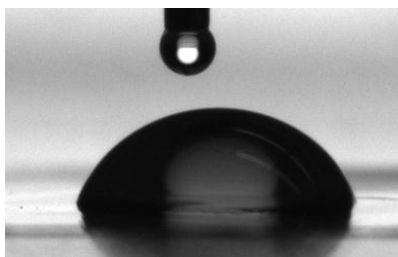


Рис. 2. Типичная форма сидячей капли. Краевой угол смачивания  $\theta$  равный  $71,2 \pm 0,23$  образца ТМ с размерами пор  $0,4 \text{ мкм}$

Таблица 1

Средние значения краевых углов, исследуемых образцов

Образец	Исходный образец	Стерилизация при $120^\circ\text{C}$	Стерилизация при $130^\circ\text{C}$	$120^\circ\text{C}$ после 3-х дней хранения на воздухе	$130^\circ\text{C}$ после 3-х дней хранения на воздухе
Контактный угол Размер пор- $0,4 \text{ мкм}$ $5 \times 10^6 \text{ пор/см}^3$	$76,9 \pm 0,5$	$97,67 \pm 0,5$	$102,68 \pm 0,5$	$48,2 \pm 0,5$	$44,6 \pm 0,5$
Контактный угол Размер пор- $0,8 \text{ мкм}$ $5 \times 10^6 \text{ пор/см}^3$	$67,9 \pm 0,5$	$99,5 \pm 0,5$	$102,6 \pm 0,5$	$50,9 \pm 0,5$	$49,5 \pm 0,5$

В ходе стерилизации значение краевого угла смачивания увеличилось в среднем на  $20-22^\circ$  при температуре автоклавирования  $120^\circ\text{C}$  и на  $22-27^\circ$  при температуре автоклавирования  $130^\circ\text{C}$ . Поверхность мембраны приобрела гидрофобные свойства (Табл. 1).

После трех дней хранения на воздухе стерилизованных мембран, значения краевого угла смачиваемости изменились и показали ограниченное смачивание. Контактный угол уменьшился на  $50-48^\circ$  при температуре автоклавирования  $120^\circ\text{C}$  и на  $57-59^\circ$  при температуре автоклавирования  $130^\circ\text{C}$  (Табл. 1).

Хранение на воздухе стерилизованных образцов способствует присоединению гидроксильных групп ( $-\text{OH}$ ) к образованным после автоклавирования радикалам. Появление на поверхности полимера гидроксильных групп ( $-\text{OH}$ ) в силу их высокой химической реакционной способности приводит к улучшению смачиваемости поверхности мембраны.

Таким образом, паровой способ стерилизации в автоклаве трековых мембран способствует увеличению гидрофобности поверхности пленок. Взаимодействие стерилизованных мембран с воздухом увеличивает гидрофилизацию поверхности в силу образования гидроксильных групп.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волова Т.Г. Материалы для медицины, клеточной и тканевой инженерии / Т.Г. Волова, Красноярск: ИПК СФУ, 2009 – 156.
2. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюмов, М: Химия, 1978 – с. 13.
3. Филиппова (Босых) Е.О., Сохорева В.В., Пичугин В.Ф. Исследование возможности применения ядерных трековых мембран для офтальмологии //Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т.4, №4. – С. 1-5

**ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ  
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА С ДОБАВЛЕНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК В НИЗКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ**

К.О. Фролов

Научный руководитель: доцент, к. ф.- м. н. О.А. Доценко

Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [keap94@mail.ru](mailto:keap94@mail.ru)

**ELECTROMAGNETIC CHARACTERISTICS OF COMPOSITES WITH HEXAGONAL  
FERRITE AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AT LOW FREQUENCIES RANGE**

K.O. Frolov

Scientific Supervisor: Associate professor, candidate of science O.A. Dotsenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [keap94@mail.ru](mailto:keap94@mail.ru)

***Annotation.** This paper focuses on the results of electromagnetics characteristics measurements of composite with ferrite powders and multi-walled carbon nanotubes. Complex values of permittivity and permeability were measured at low radio frequencies. The increase of permittivity was found. It is show, that permittivity of composites based on MWCN has frequency dependence.*

Повсеместное применение устройств, использующих или создающих электромагнитное излучение (ЭМИ) требует решения возникающих в связи с этим проблем, таких как защита биологических объектов от его вредного воздействия, подавление помех средствам связи, обеспечение электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры, предотвращение утечек информации по радиоканалу и т.п. В зависимости от решаемых задач возможно использование либо покрытий, отражающих излучение (электромагнитная экранировка), либо материалов, поглощающих энергию ЭМИ, т.е. радиопоглощающих материалов (РПМ) и покрытий (РПП). В ряде случаев эффективным оказывается применение обоих способов защиты. Поскольку способность материала поглощать высоко- или низкочастотное излучение зависит от его состава и структуры, то каждый материал характеризуется наилучшим уровнем поглощения лишь на определенных частотах, вследствие чего одной из проблем, возникающих в процессе разработки РПМ, является сложность достижения их широкополосности. [1]

Одним из видов материалов, которые позволяют решить данные проблемы, являются ферриты. Данные материалы относятся к неметаллическим магнитным материалам. Они представляют собой соединения оксида железа  $Fe_2O_3$  с оксидами других металлов. Ферриты используются в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике [2]. В отличие от других РПМ, ферриты обладают довольно широкой полосой поглощения. Ферритовые материалы используются в низкочастотном диапазоне от сотен кГц до десятков ГГц. Причем в диапазоне частот от десятков до сотен МГц других типов РПМ с аналогичными свойствами нет.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это тот материал, который со своими необычными свойствами можно использовать в качестве наполнителей в современных многофункциональных композиционных материалах [3]. Благодаря своему малому весу, превосходным температурным, механическим и электрическим свойствам УНС можно использовать для решения разнообразных задач, возникающих при приеме и передаче ЭМИ.

Наиболее перспективным направлением развития для решения названных проблем является создание композитных материалов (КМ), которые бы позволили расширить функциональные свойства радиопоглотителей.

Цель данной работы – измерение частотных зависимостей диэлектрической и магнитной проницаемостей композитов на основе порошка феррита с добавлением МУНТ.

В данной работе проводилось исследование композиционного материала на основе порошка феррита с гексагональной структурой и многостенных углеродных нанотрубок. Исходными материалами при изготовлении экспериментальных образцов являлись: феррит  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$  с плоскостью легкого намагничивания, полученный по стандартной керамической технологии и МУНТ, полученные осаждением этилена в присутствии катализатора  $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , произведенные Институтом катализа СО РАН, г. Новосибирск. Размеры частиц наполнителей были следующие: феррит – не более 80 мкм, диаметр МУНТ равен 9,4 нм. В качестве связующего был выбран эпоксидный клей универсальный марки ЭДП-20.

Экспериментальные образцы изготавливались следующим образом: предварительно высушенный порошок ферритовой керамики, МУНТ и эпоксидный клей в массовых пропорциях, приведенных в Таблице 1, взвешивались на весах Shimadzu AUX – 320 (погрешность  $\pm 0,5$  мг). После этого составные части композита помещались в емкость и тщательно перемешивались в течение 15 минут до однородного состояния. Полученные смеси помещались в четыре идентичные формы. Две формы оставлялись для полимеризации без внешнего магнитного поля, остальные – помещались в постоянное магнитное поле величиной 1 кЭ в центр установки для текстурования магнитных полимерных материалов. Образец находился во внешнем магнитном поле в течение 5 часов при комнатной температуре.

Таблица 1

Описание экспериментальных образцов

№	Кодировка образца	Массовая пропорция	Воздействие внешнего магнитного поля
1	ТФ+ЭДП	66:34	Не текстурованный
2	ТФ+МУНТ+ЭДП	65:1:34	Не текстурованный
3	ТФ+ЭДП	66:34	Текстурованный
4	ТФ+МУНТ+ЭДП	65:1:34	Текстурованный

Измерение экспериментальных образцов проводилось с помощью универсального измерителя LCR Agilent E4980A. Результаты измерений приведены на рисунках 1 и 2. Экспериментальные кривые с незакрашенными точками соответствуют композитам, не подвергавшемуся воздействию внешнего магнитного поля, а закрашенные – образцам, подвергшимся воздействию поля. Сравнение полученных результатов для образцов №1 и №3 показало (рисунок 2), что воздействие внешнего магнитного поля в процессе полимеризации образцов привело к изменению усредненных значений комплексной магнитной проницаемости в измеренном диапазоне частот, до следующих величин: от  $\mu' \approx 2,67$  отн. ед. до  $\mu' \approx 4,03$  отн. ед. для действительной части и от  $\mu'' \approx 0,16$  отн.ед. до  $\mu'' \approx 0,0706$  отн.ед. – для мнимой части. Для

образцов №2 и №4 (Таблица 1): от  $\mu' \approx 2,39$  отн. ед. до  $\mu' \approx 3,79$  отн. ед. для действительной части и от  $\mu'' \approx 0,084$  отн. ед. до  $\mu'' \approx 0,04$  отн. ед. для мнимой части.

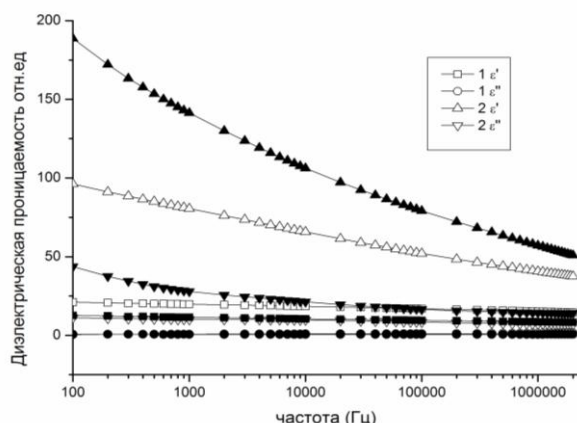


Рис 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости образцов

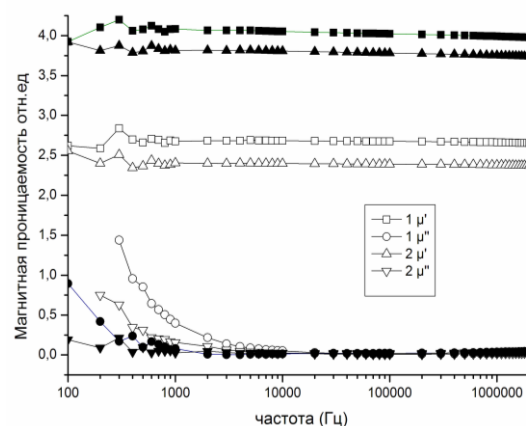


Рис 2. Частотная зависимость магнитной проницаемости образцов

Из измерений видно, что в исследуемом частотном диапазоне материал не имеет области дисперсии магнитной проницаемости. Добавление МУНТ привело к уменьшению на 37% действительной части магнитной проницаемости у текстурованных образцов, и на 11% – у не текстурованных образцов, при этом потери уменьшились в 1,9 раза.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что добавление МУНТ и воздействие внешнего магнитного поля во время полимеризации приводит к увеличению значения диэлектрической и магнитной проницаемости, а так же к уменьшению потерь в образцах. В дальнейшем планируется изучение влияния добавления МУНТ и магнитной обработки на комплексные значения диэлектрической и магнитной проницаемости композитов в СВЧ диапазоне.

Исследование электромагнитных параметров проводилось на поверенном оборудовании аккредитованного на техническую компетентность центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов».

Благодарим профессора Томского государственного университета Е.П. Найдена и доцента Томского государственного университета В.А. Журавлева за ценные советы и помощь в работе.

**Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского государственного университета**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радиопоглощающие свойства ферритов и магнитодиэлектрических композитов на их основе [Электронный ресурс] - режим доступа: [http://www.misis.ru/Portals/0/Avtoferat/2014/Morchenko\\_A.T.pdf](http://www.misis.ru/Portals/0/Avtoferat/2014/Morchenko_A.T.pdf) - 28.01.15
2. Применение магнитомягких материалов [Электронный ресурс] - режим доступа: <http://www.amtc.ru/publications/articles/2095/> - 05.02.15
3. Кочеткова О.А., Леухина А.Е., Доценко О.А. Микроволновые электрофизические характеристики композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок // Современные проблемы радиоэлектроники: сб. науч. трудов. – Красноярск, Сиб. федер. ун-т, 2011. С. 398 – 401.



**СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СУПЕРСПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni-Al-Cr,  
ЛЕГИРОВАННОГО Re и La**

Е.Л. Никоненко<sup>1,2</sup>, Е.Е. Цедрик<sup>1</sup>, Н.А. Попова<sup>1</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Н.А. Конева

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [vilatomsk@mail.ru](mailto:vilatomsk@mail.ru)

**STRUCTURA AND PHASE COMPOSITION OF THE SUPERALLOY ON BASE  
OF Ni-Al-Cr ALLOYED BY Re AND La**

E.L. Nikonenko<sup>1,2</sup>, E.E. Tsedrik<sup>1</sup>, N.A. Popova<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.A. Koneva

<sup>1</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk

<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [vilatomsk@mail.ru](mailto:vilatomsk@mail.ru)

**Annotation.** *Qualitative and quantitative studies of the structure, phase composition, morphology of phase of the high-rhenium alloys additionally doped with La were carried out by TEM and SEM methods. The alloy was obtained by directional solidification method. It was shown that introduction of Re and La to an alloy leads to formation of new phases:  $\beta$  and  $\chi$ , which bring serious irregularities in the structure of quasicuboids of  $\gamma'$ -phase.*

**Введение.** Уровень требований к материалам, обладающим необходимыми эксплуатационными свойствами, постоянно растет. Одним из перспективных направлений поиска новых высокотемпературных материалов является создание сплавов, содержащих интерметаллидные фазы. Примером являются суперсплавы на основе  $(\gamma+\gamma')$ -фаз, в которых  $\gamma$ -фаза представляет собой неупорядоченный твердый раствор с ГЦК-структурой, а  $\gamma'$ -упорядоченная фаза со сверхструктурой  $L_{12}$ . В настоящее время суперсплавы создаются часто на основе сплава Ni-Al, легированного различными элементами.

**Материал и методы исследования.** Целью работы являлось качественные и количественные исследования структуры, фазового состава, морфологии фаз сложнолегированного высокорениевого сплава, дополнительно легированного La. Сплав был получен методом направленной кристаллизации. Основные элементы сплава: Ni – ~70 ат.%, Al – ~17 ат.% и Cr – ~5 ат.%. Основными легирующими элементами были Mo, W, Ta, Ti, Co, Co с суммарным количеством ~7 ат.%, Re – 0,4 ат.% и La – 0,006 ат.%. В работе было использовано два метода исследования: 1) метод просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (ПЭМ) и 2) метод растровой электронной микроскопии (РЭМ).

**Результаты и их обсуждение.** Наблюдаемые ПЭМ в суперсплаве фазы можно классифицировать на основные и вторичные. Эта классификация основывается на объемной доле фаз, их роли в сплаве. Как



видно из табл.1, основными фазами являются  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фазы. Как правило, они формируют основную структуру сплава практически во всех суперсплавах. В исследуемом сплаве они присутствуют в виде квазикубоидов  $\gamma'$ -фазы, разделенных прослойками  $\gamma$ -фазы. Остальные фазы являются вторичными. Объемные доли всех присутствующих фаз в сплаве также приведены в табл.1. Из таблицы хорошо видно, что объемная доля  $\gamma'$ -фазы высокая. Следующая по величине – объемная доля  $\gamma$ -фазы. Далее –  $\beta$ -фаза (табл.1). Под этим символом здесь определена фаза  $\beta$ -NiAl с параметром кристаллической решетки  $a = 0,288$  нм, имеющая структуру CsCl, она может превращаться в тетрагональную фазу типа L1<sub>0</sub>. Следующая фаза –  $\chi$  (табл.1) относится к топологически плотноупакованным фазам, или по-другому, к фазам Франка-Каспера. Ее появление обязано присутствию в сплаве Re. Действительно, взаимодействие Re с Mo и W а также с Co и Al приводит к появлению  $\chi$ -фазы. Эта фаза образуется при отпуске.

Таблица 1

Фазовый состав сплава и количественные характеристики фаз

Фазы	Тип кристаллической решетки	Пространственная группа	Параметр кристаллической решетки, нм	Объемная доля фаз, $\pm 1\%$
$\gamma'$	Кубич.	Pm3m	$a = 0,3568-0,3575$	85,60
$\gamma$	Кубич.	Fm3m	$a = 0,3569$	8,00
$\beta$	Кубич.	Pm $\bar{3}$ m	$a = 0,288$	5,00
$\chi$	Кубич.	I $\bar{4}$ 3m	$a = 0,957-0,960$	1,40

Известно, что структура суперсплавов, прежде всего, выражена смесью ( $\gamma+\gamma'$ )-фаз. Эта смесь имеет морфологически правильную кристаллографическую ориентацию и формирует квазимонокристаллическую структуру. Присутствие в сплаве активных фазообразующих металлов усложняет структуру суперсплава и вызывает появление в нем участков с нарушенной структурой квазикубоидов  $\gamma'$ -фазы. В исследуемом сплаве к фазообразующим металлам относятся, прежде всего, Re и La. Присутствию этих элементов обязано формирование части  $\beta$ -фазы и формирование  $\chi$ -фазы – полностью. Образование этих двух фаз вносит серьезное нарушение в структуру квазикубоидов  $\gamma/\gamma'$ . Поскольку Re и La не заполняют однородно весь объем сплава, а присутствуют лишь в локальных участках, то в сплаве нарушенным оказалась лишь часть объема квазикубоидов.

Таблица 2

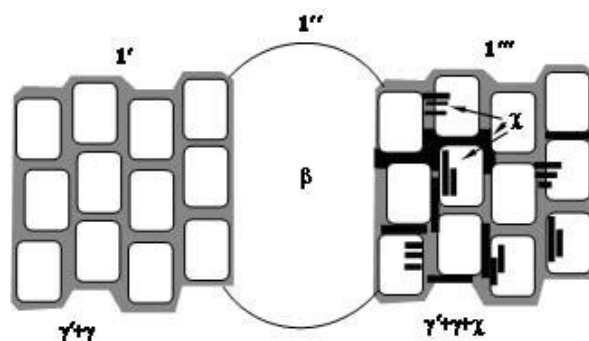
Структурно-фазовые состояния исследуемого сплава

Наименование состояний	Объемная доля состояний	Фазовый состав	Размер квазикубоидов, нм	Размер частиц $\chi$ -фазы, нм
1'	0.65	$\gamma'+\gamma$	320 × 440	нет
1''	0.05	$\beta$	нет	нет
1'''	0.30	$\gamma'+\gamma+\chi$	320 × 440	30 × 240

Выполненные исследования позволили представить схему исследуемого образца сплава. Она представлена на рис.1. На нем четко видны три различных морфологически-фазовых состояния: 1', 1'' и 1'''. Они отражены также в табл.2. Из схемы рис.1 хорошо видно, что состояние 1' представляет собой идеальную структуру ( $\gamma+\gamma'$ ) со слегка анизотропным искажением. Состояние 1''' наряду с квазикубоидами содержит прослойки  $\chi$ -фазы. Они могут быть локализованы как в  $\gamma'$ -, так и в  $\gamma$ -фазе. Ориентация этих прослоек параллельна кубическим направлениям  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз, как и ориентация

прослойки  $\gamma$ -фазы, ее объемная доля близка к 5%. В состоянии  $1'''$  квазикубоиды так же анизотропны. Состояние  $1''$  отличается полностью разрушенной структурой квазикубоидов, их просто там нет. Объем участка  $1''$  полностью занимает, трехкомпонентный раствор  $\text{NiAl}_2\text{Re}$  – химическая формула трехкомпонентной  $\beta$ -фазы.

Рис.1. Схематическое изображение структуры сплава. Три морфологически-фазовые состояния:  $1'$  –



идеальная структура квазикубоидов ( $\gamma'+\gamma$ );  $1''$  – участок  $\beta$ -фазы;  $1'''$  – квазикубоиды ( $\gamma'+\gamma$ ), содержащие прослойки  $\chi$ -фазы

Наблюдается параллельность прослоек  $\gamma'$ -фазы и прослоек  $\chi$ -фазы. Обе фазы обладают кубической кристаллической решеткой, однако размерные эффекты вынуждают их иметь некоторую кристаллографическую разориентировку. Рассмотрим теперь контакт  $\beta$ -фазы и массивного блока  $\gamma/\gamma'$ -фаз. Исследования показали, что граница раздела этого блока и  $\beta$ -фазы проходит по направлению  $[011]$   $\gamma'$ -фазы. Химическая формула  $\beta$ -фазы находится вблизи состава  $\text{NiAl}_2\text{Re}$ . Изображение структуры сплава, полученное методом РЭМ, представлено на рис.2. Большую часть объема сплава представляют квазикубоиды, целые и нарушенные, контраст от которых из-за относительно небольшого увеличения не отличается. Расслоение по Re хорошо видно благодаря выделению  $\beta$ -фазы, которая преимущественно стабилизируется этим химическим элементом. Частицы  $\beta$ -фазы хорошо видны на рис.2.

**Закключение.** Таким образом, исследования морфологии и фазового состава сплава, показали, что 95% его объема составляют квазикубоиды  $\gamma/\gamma'$ -фаз, при этом 65% – идеальные квазикубоиды и 30% –

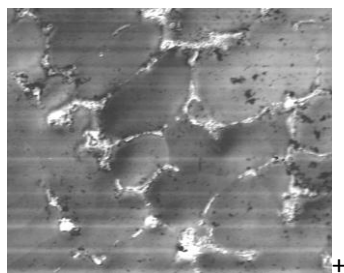


Рис.2. Изображение структуры сплава, полученное методом РЭМ. Черными стрелками отмечены частицы  $\beta$ -фазы

квазикубоиды, содержащие прослойки  $\chi$ -фазы. Наконец, 5% объема занимает  $\beta$ -фаза, основу которой представляет ОЦК упорядоченная трехкомпонентная фаза  $\text{NiAl}_2\text{Re}$ .

*Работа выполнена в рамках гос. задания Минобрнауки России № 3.295.2014/К и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-02-92605 КО\_а.*

**ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СИСТЕМЕ ЦИРКОНИЙ–ВОДОРОД  
С ВАКАНСИЕЙ**

Цзя Ци, Л.А. Святкин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [306076088@qq.com](mailto:306076088@qq.com)

**DENSITY OF ELECTRON STATES IN THE ZIRCONIUM–HYDROGEN SYSTEM  
WITH VACANCY**

Jia Qi, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: [306076088@qq.com](mailto:306076088@qq.com)

***Annotation.** The results of first-principle calculations of density of electron states in the zirconium–hydrogen system with vacancy have been performed. The vacancy formation energy in dependence on hydrogen location relative to the vacancy has been calculated. It was shown that hydrogen takes the place nearest to the vacancy.*

Влияние водорода на механические свойства таких конструкционных материалов как цирконий является темой многочисленных исследований в связи с технологическими проблемами, обусловленными их водородным охрупчиванием [1]. Для решения проблем, вызванных водородным охрупчиванием, необходимо понимание процессов, происходящих в системе цирконий-водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем цирконий-водород является исследование их атомной и электронной структур. Особый интерес представляет изучение взаимодействия водорода с точечными дефектами – вакансиями. Целью настоящего исследования явилось теоретическое изучение из первых принципов влияния комплексов водород–вакансия на плотность электронных состояний  $\alpha$ -Zr при концентрациях водорода  $\sim 7$  и 13%.

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [2], реализованном в пакете программ FLEUR [3], проведены расчеты плотности электронных состояний (ПЭС) систем цирконий–водород–вакансия (Zr-H-Vac) при различной координате атома водорода относительно вакансии. Обменно-корреляционные эффекты рассмотрены с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [4]. Радиусы МТ-сфер атомов металла и водорода были выбраны равными 1,058 и 0,529 Å, соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрических междоузлиях кристаллической решетки  $\alpha$ -Zr. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью валентных электронов становилось меньше  $10^{-3}$  электронов/Å<sup>3</sup>, что соответствует сходимости полной энергии не хуже 0,02 мэВ. ПЭС рассчитывались линейным методом тетраэдронов на сетке из 54 k–точек в неприводимой части зоны Бриллюэна ГПУ решетки. Сглаживание ПЭС осуществлялось гауссианами со среднеквадратичной шириной 0,14 эВ.

В результате оптимизации атомной структуры бездефектного твердого раствора  $Zr_{16}H$  с ГПУ решеткой с разной координацией атома водорода получено, что атому H энергетически более выгодно размещаться в тетраэдрическом междоузлии решетки циркония. Поэтому для изучения влияния водорода на ПЭС  $\alpha$ -Zr с вакансиями рассмотрены следующие системы: дефектный кристалл  $\alpha$ -Zr с концентрацией вакансий  $\sim 6\%$  ( $Zr_{15}Vac$ ); твердый раствор  $Zr_{15}H$ , в котором атом H размещается в вакансии ( $Zr_{15}H^{Vac}$ ) и в тетраэдрическом междоузлии вблизи ( $Zr_{15}H^{near-Vac}$ ) или вдали ( $Zr_{15}H^{far-Vac}$ ) от нее; твердый раствор  $Zr_{15}H_2$ , в котором атомы H размещаются в двух ближайших к вакансии тетраэдрических междоузлиях ( $Zr_{15}H_2-Vac$ ). Для всех рассмотренных систем была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений атомов в ячейке. Релаксация считалась достигнутой, при достижении сил, действующих на каждый атом расчетной ячейки, меньше 25 мэВ/Å.

В работе рассчитаны энергии образования рассмотренных систем Zr-H-Vac по формуле:

$$E_{\text{обр}} = E(Zr_{N-x}H_y) - \frac{N-x}{N}E(\alpha Zr) - y \cdot \frac{1}{2}E(H_2),$$

где  $E(Zr_{N-x}H_y)$  – полная энергия твердого раствора  $Zr_{N-x}H_y$ ,  $E(\alpha Zr)$  – полная энергия чистого бездефектного  $\alpha$ -Zr,  $E(H_2)$  – энергия связи молекулы водорода. Анализ полученных результатов, представленных в таблице 1, показал, что размещение атома водорода в вакансии энергетически самое не выгодное из всех рассмотренных положений ситуаций, так как энергия образования соответствующей системы  $Zr_{15}H^{Vac}$  наибольшая. Энергия образования систем Zr-H-Vac с атомом водорода в междоузлии ниже, чем энергия образования вакансии в чистом  $\alpha$ -Zr, что свидетельствует о способствовании растворения водорода образованию точечных дефектов. При этом увеличение количества растворенных атомов водорода приводит к понижению энергии образования системы. Необходимо отметить, что атом водорода будет стремиться занять междоузлие ближайшее к вакансии, поскольку энергия образования системы  $Zr_{15}H^{near-Vac}$  меньше, чем соответствующая величина для системы  $Zr_{15}H^{far-Vac}$  на 0,09 эВ.

Таблица 1

Энергия образования систем Zr-H-Vac

Система	Энергия образования, эВ
Zr-Vac	2,30
$Zr_{15}H^{Vac}$	2,89
$Zr_{15}H^{near-Vac}$	1,74
$Zr_{15}H^{far-Vac}$	1,83
$Zr_{15}H_2-Vac$	1,00

На рис. 1 представлены рассчитанные в работе кривые ПЭС чистого циркония без вакансий ( $\alpha$ -Zr) и с ними ( $Zr_{15}Vac$ ), а также твердых растворов  $Zr_{15}H^{Vac}$ ,  $Zr_{15}H^{near-Vac}$ ,  $Zr_{15}H^{far-Vac}$  и  $Zr_{15}H_2-Vac$ . Из анализа полной (нижняя панель рис. 1) и парциальных (верхние три панели) ПЭС можно видеть, что образование вакансии, приводит преимущественно к понижению ПЭС металла, слабо изменяя ее форму. Размещение водорода в вакансии также слабо меняет ПЭС металла. На верхней панели парциальных ПЭС (рис. 1, в) наблюдаются две сильно «размытые» зоны в области энергий от -6 до -2 эВ и от 0 до 4 эВ, соответствующие  $1s$  и  $2s$  состояниям водорода, не образующим гибридные металл-водородные состояния. В результате растворения водорода в междоузлии решетки дефектного металла (рис. 1, г-е)

ниже дна валентной зоны  $Zr$  появляется узкий (шириной  $\sim 1,0$  эВ) пик, соответствующий гибридным металл-водородным состояниям, образованным преимущественно  $s$ -состояниями водорода. В случае системы  $Zr_{15}H^{far}-Vac$  этот пик отделен от валентных состояний металла щелью  $\sim 1,0$  эВ, в системе  $Zr_{15}H^{near}-Vac$  щель исчезает. Отметим, что расщепление пика, соответствующего  $s$ -состояниям водорода, в системе  $Zr_{15}H_2-Vac$  косвенно может свидетельствовать о взаимодействии атомов водорода друг с другом за счет гибридных  $1s$  состояний водорода и  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - состояний циркония. Также из анализа парциальных ПЭС на рис. 1, *e* следует, что атомы водорода взаимодействуют по-разному с ближайшим к ним атомом циркония: наблюдается различный характер гибридизации  $s$ -состояний разных атомов примеси с  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - состояниями металла.

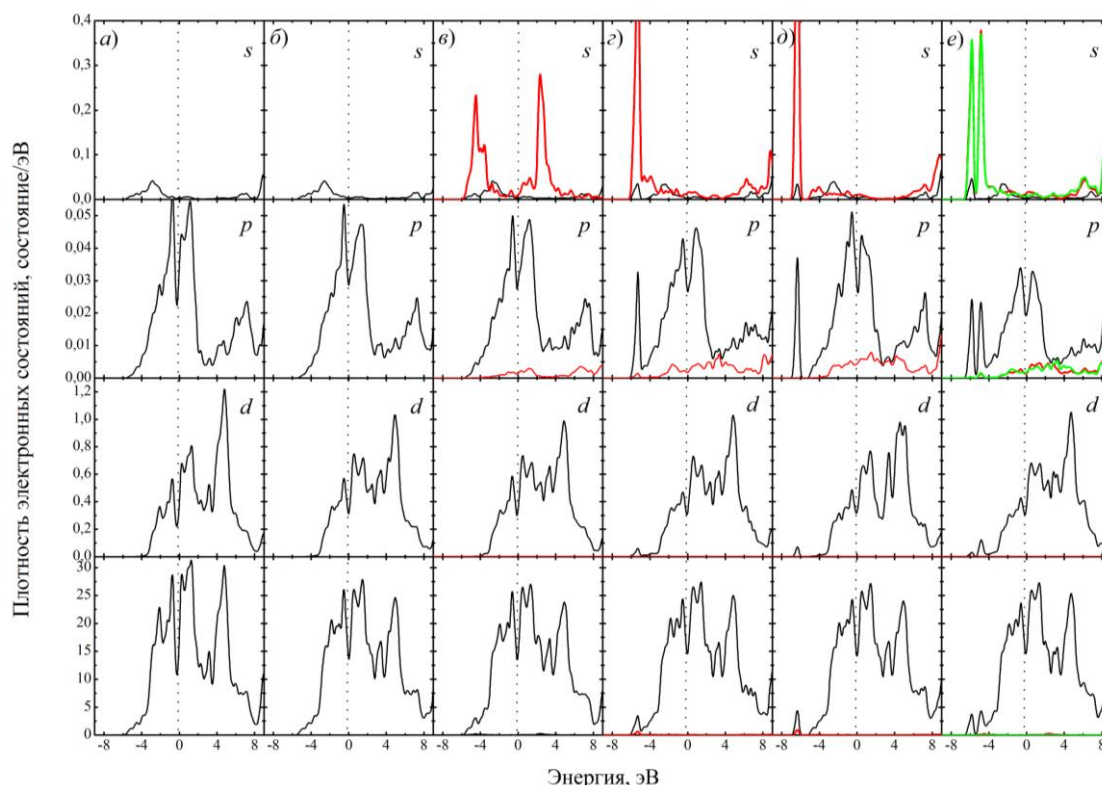


Рис. 1. Плотность электронных состояний чистого  $\alpha$ - $Zr$  (а) и системы  $Zr_{15}-Vac$  (б) и твердых растворов  $Zr_{15}H^{Vac}$  (в),  $Zr_{15}H^{near}-Vac$  (г),  $Zr_{15}H^{far}-Vac$  (д) и  $Zr_{15}H_2-Vac$  (е). В трех верхних панелях показаны локальные ПЭС состояний  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -типа в МТ-сферах атома H (красная или зеленая линия) и атома  $Zr$  из первой координационной сферы атома водорода. В нижней панели показана полная ПЭС в расчетной ячейке. Энергия отсчитывается относительно уровня Ферми

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International journal of hydrogen energy. – 2011. – V. 36. – P.8619–8629.
2. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – V. 31. – P. 85–129.
3. The Juelich FLEUR project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.flapw.de>. – 01.02.15.
4. Perdew J.P., Burke K., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 77. – № 19 – P. 3865–3868.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИСТЕМЕ  
ЦИРКОНИЙ–ВОДОРОД С ВАКАНСИЕЙ

Цзя Ци, Л.А. Святкин

Научный руководитель: Л.А. Святкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [306076088@qq.com](mailto:306076088@qq.com)

VALENCE ELECTRON DISTRIBUTION IN THE ZIRCONIUM–HYDROGEN SYSTEM  
WITH VACANCY

Jia Qi, L.A. Svyatkin

Scientific Supervisor: L.A. Svyatkin

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

E-mail: [306076088@qq.com](mailto:306076088@qq.com)

**Annotation.** *The first-principle calculations of valence electron distribution in the zirconium–hydrogen system with vacancy have been carried out. The formation of the hydrogen-vacancy subsystems in the Zr-H leads to strongly anisotropic redistribution of the metal charge density. It is shown that the location of hydrogen in the interstitial near the vacancy is characterized by strong chemical binding of hydrogen with zirconium.*

Использование циркониевых сплавов в качестве конструкционных материалов оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов в значительной степени ограничено проблемами, связанными с их водородным охрупчиванием [1, 2]. Для решения этих проблем необходимо понимание процессов, происходящих в системе цирконий-водород как на макроскопическом, так и на микроскопическом уровнях. Одним из важнейших направлений изучения систем цирконий-водород является исследование их атомной и электронной структур. Особый интерес представляет изучение взаимодействия водорода с точечными дефектами – вакансиями. Целью настоящего исследования явилось теоретическое изучение из первых принципов влияния примеси водорода вблизи вакансий на распределение валентной зарядовой плотности  $\alpha$ -Zr при концентрациях водорода  $\sim 7$  и  $13\%$ .

В рамках теории функционала плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн [3], реализованном в пакете программ FLEUR [4], проведены самосогласованные расчеты распределения зарядовой плотности в системе цирконий–водород–вакансия (Zr-H-Vac) при различной координации атома водорода относительно вакансии. Обменно-корреляционные эффекты рассмотрены с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Эрнцерхофа (PBE) [5]. Радиусы МТ-сфер атомов металла и водорода были выбраны равными 1,058 и 0,529 Å, соответственно, что позволяло атомам водорода свободно помещаться в тетраэдрических междоузлиях кристаллической решетки  $\alpha$ -Zr. Самосогласование считалось достигнутым, когда среднеквадратичное отклонение между входной и выходной зарядовой плотностью валентных электронов становилось меньше  $10^{-3}$  электронов/Å<sup>3</sup>, что соответствует сходимости полной энергии не хуже 0,02 мэВ.



Анализ результатов оптимизации атомной структуры бездефектного твердого раствора  $Zr_{16}H$  с ГПУ решеткой с разной координацией атома водорода показал, что атому H энергетически более выгодно размещаться в тетраэдрическом междоузлии решетки циркония. В результате для изучения влияния водорода на распределение зарядовой плотности  $\alpha$ -Zr с вакансиями рассмотрены следующие системы: дефектный кристалл  $\alpha$ -Zr с концентрацией вакансий  $\sim 6\%$  ( $Zr_{15}$ -Vac); твердый раствор  $Zr_{15}H$ , в котором атом H размещается в вакансии ( $Zr_{15}H^{Vac}$ ) и в ближайшем к ней тетраэдрическом междоузлии ( $Zr_{15}H$ -Vac); твердый раствор  $Zr_{15}H_2$ , в котором атомы H размещаются в двух ближайших к вакансии тетраэдрических междоузлиях ( $Zr_{15}H_2$ -Vac). Для всех рассмотренных систем была проведена полная оптимизация параметров решетки, а также релаксация положений атомов в расчетной ячейке. Релаксация считалась достигнутой, когда силы, действующие на каждый атом расчетной ячейки, становились меньше 25 мэВ/Å.

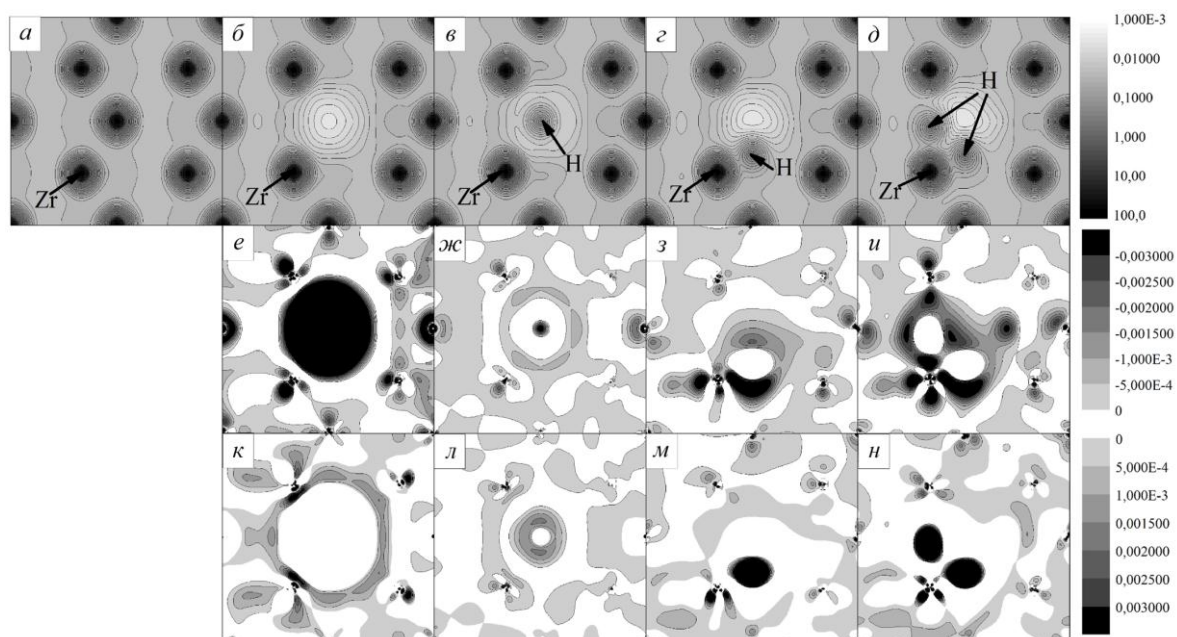


Рис.1. Распределение плотностей валентного заряда твердого раствора: а, б, в, г, д, – валентные зарядовые плотности  $\alpha$ -Zr,  $Zr_{15}$ -Vac,  $Zr_{15}H^{Vac}$ ,  $Zr_{15}H$ -Vac и  $Zr_{15}H_2$ -Vac, соответственно; е, ж, з, и – отрицательные; к, л, м, н, – положительные значения разности плотностей  $\Delta\rho(\mathbf{r})$ . Шкала градаций цвета приведена в единицах электрон/Бор<sup>3</sup>. Стрелками указаны положения атомов

На рис. 1 представлены распределения валентной зарядовой плотности чистого циркония без вакансий ( $\alpha$ -Zr) и с ними ( $Zr_{15}$ -Vac), а также твердых растворов  $Zr_{15}H^{Vac}$ ,  $Zr_{15}H$ -Vac и  $Zr_{15}H_2$ -Vac в плоскости  $(11-\frac{1}{2}0)$ , перпендикулярной базальной кристаллографической плоскости (0001) ГПУ решетки, проходящей через атомы циркония и водорода. Анализ рисунков 1(а-д) показал, что водород, растворенный в тетраэдрическом междоузлии циркония, формирует сильную химическую связь с ближайшими атомами металла, о чем свидетельствует большое количество изолиний, охватывающих атомы Zr и H (рис. 1, г и д) и значительный уровень плотности валентного заряда между ними. Стоит отметить, что как видно из рис. 1, д плотность заряда между атомами водорода и циркония превышает ее значение в области между атомами водорода. Это свидетельствует о более слабом взаимодействии атомов примеси между собой по сравнению с их взаимодействием с металлом. В случае, когда водород находится в вакансии (рис. 1, в), химической связи примеси с металлом не образуется (общие изолинии



отсутствуют). Таким образом, растворение водорода в междоузлии циркония вблизи вакансии приводит к повышению степени ковалентности связей в металле, и как следствие к увеличению хрупкости материала.

Для анализа перераспределения зарядовой плотности металла, обусловленного присутствием примеси, на рис. 1,  $e-u$  и  $1, \kappa-n$  показаны, соответственно, отрицательные и положительные значения разности плотностей  $\rho(r)$  рассматриваемых систем и их компонентов. Для системы  $Zr-H-Vac$  эта величина определялась по формуле

$$\Delta\rho(r) = \rho_{Zr-H-Vac}(r) - \rho_{Zr-Vac}(r) - \rho_H(r).$$

В случае системы  $Zr_{15}-Vac$  вычиталась только плотность чистого бездефектного  $\alpha$ -Zr. Таким образом, на рис. 1,  $e-u$  можно видеть области кристалла Zr, из которых валентный заряд уходит, а на рис. 1,  $\kappa-n$  – области, куда он приходит в результате образования вакансии и последующего растворения примесей.

Из рис. 1,  $e$  и  $\kappa$  разности плотностей  $\Delta\rho(r)$  видно, что образование вакансии приводит не только к значительному уменьшению зарядовой плотности в данной области, но и к существенному перераспределению плотности заряда в МТ-сферах ближайших к вакансии атомов циркония. Рис. 1,  $ж$  и  $к$  демонстрирует, что размещение атома водорода в вакансии приводит к уменьшению зарядовой плотности в центре и ее увеличению на периферии вакансии в результате экранирования ядра атома водорода валентными электронами Zr в данной области. Расчеты показали, что МТ-сфера изолированного атома водорода содержит электронный заряд  $0,290e$ , а в системе  $Zr_{15}H^{Vac}$  этот заряд увеличивается до  $0,299e$ , что говорит о незначительном переносе заряда из межатомной области металла в МТ-сферу водорода. Анализ рис. 1  $з, и$  и  $м, н$  показал, что растворение водорода вблизи вакансии, напротив, приводит к увеличению зарядовой плотности в занимаемой им междоузлии и ее уменьшению в вакансии и межатомной области атомов Zr первой координационной сферы. Согласно результатам расчетов в МТ-сферах атомов водорода содержится электронный заряд  $0,535e$  ( $Zr_{15}H-Vac$ ),  $0,540e$  и  $0,518e$  ( $Zr_{15}H_2-Vac$ ). Сравнивая эти значения с зарядом в МТ-сфере изолированного атома H, можно утверждать о значительном переносе электронной плотности из межатомной области металла в МТ-сферу водорода. Различие величины электронного заряда в МТ-сферах атомов водорода в системе  $Zr_{15}H_2-Vac$  свидетельствует о различной энергии связи циркония с этими атомами примеси.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International journal of hydrogen energy. – 2011. – V. 36. – P.8619–8629.
2. Daunys M., Dundulisa R., Grybenasb A., Krasauskasa P. Hydrogen influence on mechanical and fracture mechanics characteristics of zirconium Zr–2.5Nb alloy at ambient and elevated temperatures // Nuclear Engineering and Design. – 2008. – V. 238. – P. 2536-2545.
3. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // Computational Nanoscience. – 2006. – V. 31. – P. 85–129.
4. The Juelich FLEUR project [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.flapw.de>. – 01.02.15.
5. Perdew J.P., Burke K., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 77. – № 19 – P. 3865–3868.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕСТРУКЦИИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ИОННО-  
КОВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  $\text{Me}_x\text{C}_y$ ,  $\text{Me}_x\text{O}_y$  ПРИ РАЗНЫХ ВИДАХ МЕХАНИЧЕСКОЙ  
ОБРАБОТКИ**

В.О. Чашчин<sup>2</sup>, В.В. Фадеев<sup>2</sup>, Е.С. Калатур<sup>3</sup>

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.П. Буюкова<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [chashchin91@gmail.com](mailto:chashchin91@gmail.com)

**KINETICS OF DESTRUCTION OF DISPERSE SYSTEMS ION-COVALENT COMPOUNDS  
 $\text{Me}_x\text{C}_y$ ,  $\text{Me}_x\text{O}_y$  IN DIFFERENT TYPES MACHINING**

V.O. Chashchin, V.V. Fadeev, E.S. Kalatur

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.P. Buyakova

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>3</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

E-mail: [chashchin91@gmail.com](mailto:chashchin91@gmail.com)

**Annotation.** *It has been studied the structural changes in the powders  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrB}_2$ , which was machined carried out in a planetary and tumbling mills.*

Исследования твердофазных процессов, реакций, инициируемых механическим воздействием, процессов с участием реагентов, подвергнутых предварительной механохимической обработке начаты давно, на сегодняшний день механохимические явления в дисперсных системах ионно-ковалентных соединений привлекают особый интерес в связи с интенсивным развитием нового направления в материаловедении, а именно: создание наноматериалов и нанокомпозитов с уникальным комплексом свойств. Одно из главных мест в поисковых исследованиях в этом направлении занимают керамические материалы.

Цель работы - изучение структурных изменений в порошках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrB}_2$ , подвергнутых механической обработке, которая осуществлялась в планетарной и барабанной мельницах.

Материалом для исследования служили порошки карбида титана ( $\text{TiC}$ ), диборида циркония ( $\text{ZrB}_2$ ) оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

В рамках работы механическая обработка (МО) порошков осуществлялась в мельницах двух видов:

1 вид - планетарная мельница АГО-2 с рабочей ёмкостью и мелющими телами из стали. Продолжительность механической обработки составляла  $\tau = 1, 5, 10, 20, 30$  мин.

2 вид - барабанная мельница с рабочей ёмкостью и мелющими телами из высокоплотного корунда. Соотношение массы мелющих тел к массе порошка выдерживалось 5:1 и 10:1. Максимальная продолжительность механической обработки порошка составляла 100 ч.

Измерение удельной поверхности порошков проводилось на приборе «СОРБИ № 4.1» методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Морфологию частиц порошка исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM Philips-515. Данные о среднем размере частиц получены, используя метод динамического рассеяния света (ДНР), а также методом случайных секущих по РЭМ-изображениям.

Исходный порошок  $Al_2O_3$  состоял из крупных глобулярных частиц, их средний размер составил  $\approx 90$  мкм, рис. 1. Данные глобулы представляли собой совокупность частиц неправильной формы, средний размер которых составлял  $\approx 10$  мкм. Исходный порошок карбида титана состоял из частиц неправильной формы, большинство из которых имели средний размер 1,5 и 10 мкм. Порошок  $ZrB_2$  состоял из крупных рыхлых агломератов неправильной формы, средний размер которых составил  $\approx 90$  мкм. Данные агломераты состояли из мелких частиц со средним размером  $\approx 1,8$  мкм.

Удельная поверхность исходных порошков составляла  $S_{уд.} (TiC) = 0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $S_{уд.} (Al_2O_3) = 47 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $S_{уд.} (ZrB_2) = 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Согласно методу ДНР средний размер частиц порошка TiC составил  $d_{\text{ср}} = 28,2$  мкм, порошка  $Al_2O_3$   $d_{\text{ср}} = 17,4$  мкм, рис. 2, порошка  $ZrB_2$   $d_{\text{ср}} = 74,2$  мкм. Насыпная плотность порошка TiC составила  $\rho_{\text{н}} = 1,45 \text{ г/см}^3$ , порошка  $Al_2O_3$ ,  $\rho_{\text{н}} = 0,6 \text{ г/см}^3$ , порошка  $ZrB_2$ ,  $\rho_{\text{н}} = 1,26 \text{ г/см}^3$ .

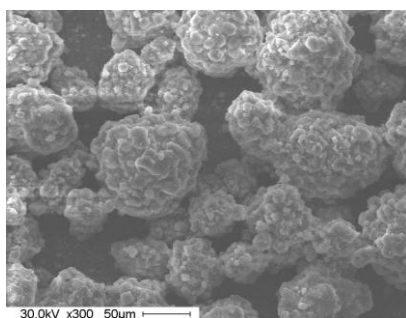


Рис. 1. РЭМ-изображение исходного порошка  $Al_2O_3$

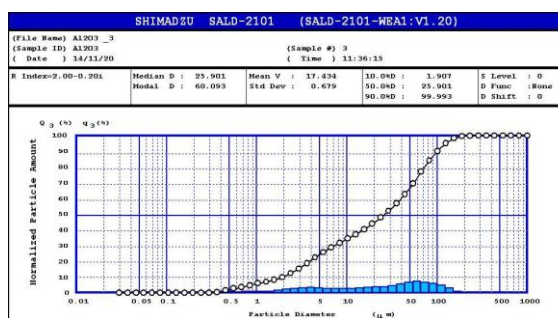


Рис. 2. Распределение частиц исходного порошка  $Al_2O_3$  по размерам

Из представленных на рис. 3 зависимостей насыпной плотности от продолжительности механической обработки, видно, что увеличение продолжительности механической обработки до 1 минуты привело к незначительному уменьшению насыпной плотности в случае порошковых систем  $Al_2O_3$  и  $ZrB_2$ , а в случае системы TiC наблюдалось уменьшение насыпной плотности в 1,4 раза. Дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки до 5 минут привело к росту величины насыпной плотности для всех систем, ее значения составили для TiC  $\rho_{\text{н}} = 1,35 \text{ г/см}^3$ , для порошка  $Al_2O_3$ ,  $\rho_{\text{н}} = 0,75 \text{ г/см}^3$ , для порошка  $ZrB_2$ ,  $\rho_{\text{н}} = 1,5 \text{ г/см}^3$ .

Для измерения размеров частиц порошков использовался метод ДНР. Из полученных зависимостей степени измельчения дисперсных систем от продолжительности механической обработки, видно, что для всех дисперсных систем механическая обработка в течение 1 минуты привела к уменьшению среднего размера частиц.

Дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки до 5 минут привело к увеличению среднего размера частиц в разной степени для всех исследуемых систем.

При продолжительности МО от 5 до 30 минут зависимости выходят в насыщение – величина среднего размера частиц практически не изменялась. Для порошка TiC средний размер частиц составил  $d_{\text{ср}} \approx 20$  мкм, для порошка оксида алюминия составил  $d_{\text{ср}} \approx 17,25$  мкм, для порошка  $\text{ZrB}_2$  составил  $d_{\text{ср}} \approx 14,75$  мкм. Таким образом, показано, что механическая обработка более 1 минуты приводит к агломерации вновь образованных частиц в процессе механической обработки.

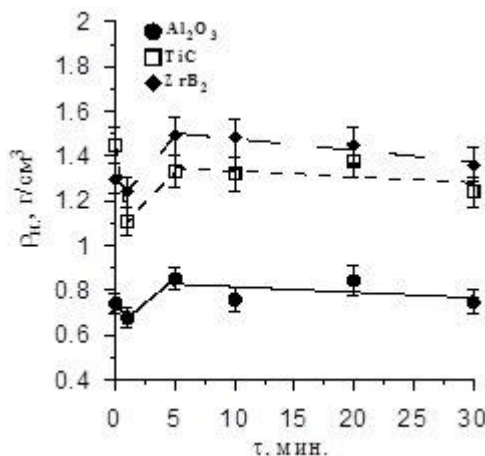


Рис. 3. Зависимость насыпной плотности от продолжительности механической обработки

На процесс механической обработки материала существенное влияние оказывает характер механического воздействия, который определяется типом мельницы. В рамках данной работы это проиллюстрировано на примере порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . МО порошка осуществлялась в барабанной мельнице.

Анализ данных, полученных при сопоставлении результатов после различных видов механической обработки на примере порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показал, что после МО порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдалось практически полное разрушение крупных агрегатов, составляющих исходный порошок. Согласно распределению частиц по размерам в порошке присутствовали частицы трех фракций. Средний размер частиц в порошке составлял  $\approx 12$  мкм, при этом в порошке присутствовали частицы, размер которых достигал  $\approx 30$  мкм, а также мелкие частицы со средним размером 3 мкм.

Несмотря на изменение гранулометрического состава (многофракционность) порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после МО величина его удельной поверхности при увеличении продолжительности МО порошка до 40 часов увеличилась от 46 до 50  $\text{м}^2/\text{г}$ , дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки до 100 часов практически не оказало влияния на величину удельной поверхности порошка. Наблюдаемое незначительное увеличение удельной поверхности, вероятно, обусловлено рыхлой пористой структурой агрегатов, составляющих порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом такая же величина удельной поверхности (50  $\text{м}^2/\text{г}$ ) достигалась после высокоэнергетической МО в течение 1 минуты.

Установлено, что увеличение продолжительности механической обработки до 65 часов привело к росту насыпной плотности от 0,6 до 0,8  $\text{г}/\text{см}^3$ , при этом дальнейшее увеличение продолжительности обработки порошка в барабанной мельнице до 100 часов практически не оказало влияния на величину насыпной плотности. В случае увеличения продолжительности высокоэнергетической механической обработки порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 5 минут привело к росту насыпной плотности от 0,7 до 0,9  $\text{г}/\text{см}^3$ .

*Работа выполнена в рамках соглашения с Минобрнауки 14.575.21.0040 ( RFMEFI57514X0040).*

**САМОПОДОБИЕ КАРТИНЫ СЛЕДОВ ПЕРВИЧНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ В  
МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА  $\text{Ni}_3\text{Fe}$**

Н.А. Чернышева, Т.С. Куницына, Л.А. Теплякова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м. н. Т.С. Куницына

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2. 634003

E-mail: [kma11061990@mail.ru](mailto:kma11061990@mail.ru)

**SELF-SIMILARITY OF PICTURES PRIMARY SLIP LINES IN MONOCRYSTALS OF  $\text{Ni}_3\text{Fe}$**

N.A. Chernysheva, T. S. Kunitsyna, L. A. Teplyakova

The scientific adviser: associate professor T. S. Kunitsyna

Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya sq., 2, Tomsk, Russia; 634003

E-mail [kma11061990@mail.ru](mailto:kma11061990@mail.ru)

***Annotation.** The self-similarity of the slip lines pattern in the primary system in the  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  monocrystals, oriented for single slip in a wide range of scales and different stages of plastic deformation was established experimentally. The similarity parameters were defined.*

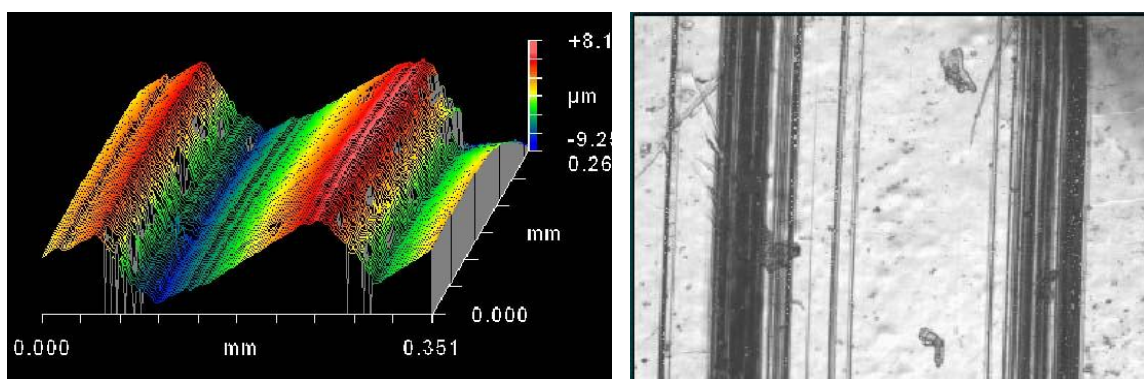
подавляющее большинство ГЦК металлов и сплавов относится к одной из двух групп, различающихся характером распределения следов скольжения. К первой группе относятся металлы, твердые растворы с дальним атомным порядком и интерметаллиды, для них типично тонкое однородно распределенное в объеме кристалла скольжение. Вторую группу составляют сплавы с ближним атомным порядком, для которых характерно объединение следов в пачки или пачкование следов. Причем характер картины скольжения при сопоставимых деформациях не зависит от метода изучения. Если пачкование следов скольжения, например, в  $\alpha$ -латуни или сплавах системы Cu-Al наблюдается при исследовании методом оптической микроскопии, то и при электронно – микроскопическом исследовании реплик также наблюдается объединение следов в пачки. То же самое происходит и в материалах с однородным тонким скольжением. Возникает вопрос: существует ли самоподобие картины скольжения в широком интервале масштабов и сохраняется ли оно с деформацией, когда меняется сама картина.

В качестве объекта исследования был выбран сплав  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  в состоянии с дальним и ближним атомным порядком, поскольку он позволяет реализовать оба варианта распределения следов скольжения. Монокристаллы, ориентированные для одиночного и множественного скольжения были деформированы сжатием. Картина следов скольжения исследовалась методами оптической, интерференционной и электронной микроскопии реплик.

Следом скольжения (сдвига) называют ступеньку на поверхности кристалла, которая образуется в результате смещения одной части кристалла относительно другой по одной атомной плоскости – плоскости скольжения. Если же сдвиг происходит по группе параллельных близко расположенных плоскостей скольжения, то на поверхности образуется полоса скольжения. Очевидно, что при наименьшем из использованных увеличений ответить на вопрос образована данная ступенька сдвигом по



одной или по группе плоскостей невозможно. Для этого нужно разрешить ее внутреннюю структуру. Тогда возможны следующие варианты полного или частичного самоподобия. В первом случае при любом увеличении ступенька выглядит, как одиночный след скольжения. Во втором случае одиночный на данном масштабном уровне след состоит из группы следов, каждый из которых образован в результате сдвига по одной атомной плоскости. И, наконец, на любом масштабном уровне (кроме начального) след представляет собой пачку следов сдвига прошедшего на более мелком масштабе. Именно по этому сценарию организовано скольжение в монокристаллах разупорядоченного сплава  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . Увеличения были выбраны таким образом, чтобы на каждой следующей ступени увеличения разрешалась внутренняя структура следов скольжения, составляющих пачку при предыдущем увеличении. Оказалось, что при всех увеличениях следы скольжения объединены в пачки. При этом поверхность имеет гофрированный вид, как видно из объемного изображения участка поверхности, полученного методом интерференционной микроскопии (рис. 1). Здесь же приведена оптическая микрофотография этого же участка поверхности.



*Рис.1. Изображения одного и того же участка поверхности, полученные методом интерференционной и оптической микроскопии*

Для количественного описания картины скольжения были измерены расстояния  $X_1$  между гребнями "гофра", а также расстояния  $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$  между следами скольжения на более мелких масштабных уровнях. Результаты измерения величин  $X_1 \dots X_4$  были статистически обработаны и их распределения представлены на рис. 2. Распределения  $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$  имеют два максимума. Первый максимум соответствует наиболее вероятному значению расстояния между следами скольжения в пачке, второй – расстоянию между пачками, величины  $X_1'$  и  $X_1''_{+1}$  приблизительно равны друг другу. Это значит, что каждый отдельный след в пачке на любом масштабном уровне является пачкой следов скольжения на более мелком масштабном уровне. Другими словами, след скольжения, наблюдаемый в пачке при увеличении 400, является пачкой следов при увеличении 4000 и пачкой пачек следов скольжения при увеличении 10000. Отметим, что расстояние  $X_4$  – это расстояние между следами скольжения, тонкая структура которых находится уже за пределами разрешения метода электронной микроскопии реплик.

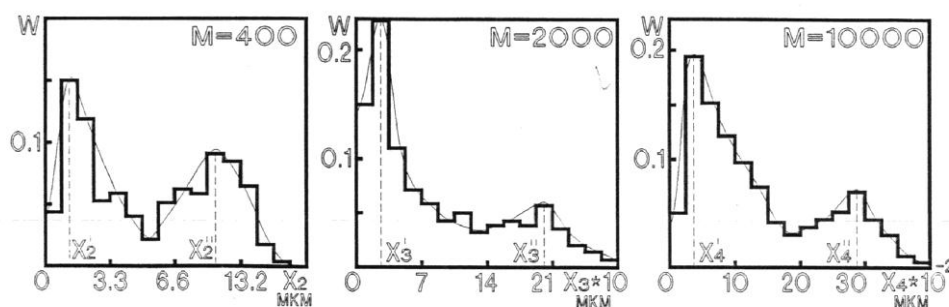


Рис.2. Распределения расстояний  $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$  между следами скольжения при увеличениях 400, 2000 и 10000 соответственно

Если измерить расстояния между пачками на любом масштабном уровне, то все распределения этих величин окажутся одномодальными и подобными.

Согласно принятому определению подобия физических процессов необходимым условием подобия является существование безразмерных параметров подобия. В данном исследовании такие параметры были найдены, с изменением масштабного уровня остаются постоянными отношения:

$$\frac{X_i''}{X_i'}, \frac{X_i'' - X_i'}{X_i'}, \frac{X_i'' - X_i'}{X_i''}, \frac{X_i'' - X_i'}{X_i'}, \frac{X_i'' - X_i'}{X_i''}, \text{ где } i = 2, 3, 4$$

При переходе от первой линейной стадии упрочнения ко второй картина следов скольжения в первичной системе меняется следующим образом: плотность следов увеличивается за счёт заполнения следами областей кристалла, ранее не вовлечённых в пластическую деформацию и расположенных преимущественно между пачками следов. Вследствие этого распределение следов скольжения в первичной системе становится более однородным, что нашло своё естественное отражение в характере гистограмм, построенных на всех исследованных масштабных уровнях. Хотя распределения  $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$  несколько отличаются друг от друга, но во всех случаях они имеют лишь один максимум. Таким образом, переход от первой линейной стадии упрочнения ко второй сопровождается существенным изменением характера распределения  $X$  во всем исследованном интервале масштабов. При этом на каждой стадии деформации самоподобие картины первичного скольжения сохраняется.

Для сплава в упорядоченном состоянии в широком интервале степеней деформации (вплоть до наступления стадии III) характерно однородное распределение следов скольжения в первичной системе. Распределения расстояний между следами, построенные для всех масштабных уровней ( $X_2$ ,  $X_3$  и  $X_4$ ) при степени деформации, соответствующей середине стадии II кривой течения, как и соответствующие распределения на второй линейной стадии для сплава с ближним атомным порядком, являются одномодальными. Отличие состоит в том, что дисперсия распределений в сплаве с ближним атомным порядком на второй линейной стадии упрочнения выше, чем в сплаве с дальним порядком; более высоким является и среднее значение расстояний между следами скольжения на сопоставимых масштабных уровнях.

Таким образом, в результате проведенного исследования экспериментально установлено самоподобие картины скольжения в первичной системе в монокристаллах сплава  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ , ориентированных для одиночного скольжения, в интервале масштабов: микрометры ... нанометры.



**АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ  
ПОЛОСЫ  $V_4+V_7$  МОЛЕКУЛЫ CIS- $C_2H_2D_2$**

Ю.В. Чертавских

Научный руководитель: профессор, д.ф.-т.н. Е.С. Бехтерева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ch-yuliya28@mail.ru

**A HIGH RESOLUTION ANALYSIS OF VIBRATIONAL-ROTATIONAL BANDS OF  
CIS- $C_2H_2D_2$ : THE  $V_4+V_7$  BAND**

Yu.V. Chertavskikh

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Behtereva

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

E-mail: ch-yuliya28@mail.ru

**Annotation.**  $C_2H_2D_2$ -cis is an asymmetric top molecule with twelve different vibrational modes. Because of its symmetry ( $C_{2v}$ ), all vibrational states of the  $C_2H_2D_2$ -cis molecule are divided into 4 groups of the states of different symmetry. In the present study the  $\nu_4+\nu_7(B_1)$  band of the  $C_2H_2D_2$ -cis is considered. The FTIR spectrum was recorded with a Bruker 120HR spectrometer in the Technological university of Braunschweig at room temperature with a pressure of 0.37 mbar, an absorption path length of 16 m and a spectral resolution of 0.0025  $cm^{-1}$ . Line strength of the  $\nu_4+\nu_7$  band are very weak. In spite of that, the 2024 transitions have been assigned (890 upper energy levels) with  $J^{max}=43$  and  $K_a^{max}=16$ . As the results of the fit of obtained values of ro-vibrational energy levels, a set of 16 parameters was determined which reproduced the initial energy levels with the experimental accuracy.

Колебательно-вращательная спектроскопия является одним из важнейших разделов молекулярной спектроскопии высокого разрешения, которая в свою очередь является основным источником количественной информации о квантово-механических характеристиках объектов микромира. Колебательно-вращательные спектры поглощения высокого разрешения дают наиболее полную информацию о характере внутримолекулярных взаимодействий состояний и свойствах молекул. Определяемые из эксперимента параметры спектральных линий содержат информацию о важнейших структурных и динамических параметрах молекул таких как: структурные постоянные, внутримолекулярное силовое поле, межмолекулярный потенциал, электрический и магнитный моменты.

Анализ спектров позволяет определить систему уровней энергий молекулы, найти спектроскопические постоянные, из которых могут быть определены структурные параметры. Определив уровни энергии, можно получить точные значения межатомных расстояний, частот колебаний и силовых постоянных, энергий диссоциаций и других величин, характеризующих структуру многоатомных молекул. Полученные данные о колебательно-вращательном движении молекул необходимы для решения различных задач астрофизики, атмосферной оптики, физики полупроводников и других научных и технических проблем.

В настоящее время исследование структуры и силового поля одной из важных молекул – молекулы этилена, проведено на высоком уровне. Это связано с тем, что за последние годы было исследовано много ИК спектров высокого разрешения этой молекулы и её изотопомеров. Однако изучение одной из изотопической модификации, такой как *cis* – d – этилен остается ограниченным.

В данной работе приводятся результаты высокоточного анализа колебательно-вращательного спектра *cis*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> молекулы в спектральном диапазоне полосы  $\nu_4 + \nu_7$  (1750-1900 см<sup>-1</sup>). Спектр был зарегистрирован на спектрометре Brucker 120HR при комнатной температуре и давлении 0.37 мбар, эффективная длина поглощения составляла 16 м, спектральное разрешение прибора 0.0025 см<sup>-1</sup>.

Молекула *cis*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> – является молекулой типа ассиметричный волчок, имеет 12 нормальных колебаний и 4 неприводимых представления.[1] Полоса  $\nu_4 + \nu_7$  (Рис. 1) имеет симметрию В<sub>1</sub> и принадлежит к а-типу полос. Правила отбора для данного типа:  $\Delta J = 0, \pm 1$ ,  $\Delta K_a = \pm 1$ ,  $\Delta K_c = 0$ . [2]

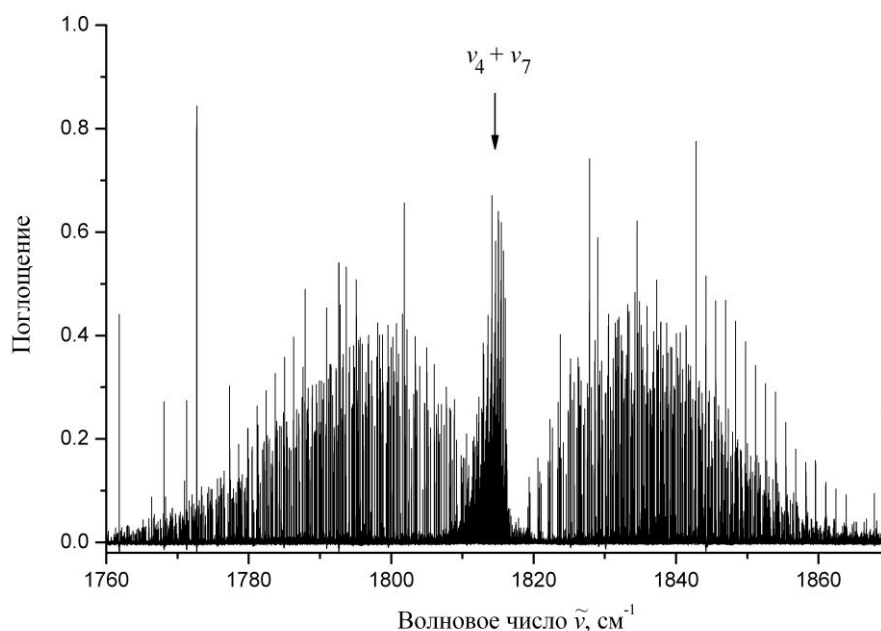


Рис. 1. Спектр поглощения *cis*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> в районе полосы  $\nu_4 + \nu_7$

Для описания состояния квантовой системы, необходимо знать решение уравнения Шрёдингера. Знание решений уравнения Шредингера позволяет провести всестороннее исследование молекулы как квантового объекта. Действительно, собственные значения гамильтониана, получающиеся из решения уравнения Шредингера, - это не что иное, как возможные энергии, которыми может обладать рассматриваемая квантовая система. В настоящее время решить полное электронно–колебательно-вращательное уравнение Шредингера для многоатомной молекулы не представляется возможным. Поэтому при решении подобных задач применяют различные приближенные методы построения так называемого эффективного гамильтониана. Для анализа полученных из эксперимента данных, мной была использована модель колебательно-вращательного эффективного гамильтониана, которая получена на основе использования свойств симметрии молекулы и с использованием теории неприводимых тензорных операторов.[3]

В качестве первого шага была выполнена интерпретация спектра полосы  $\nu_4+\nu_7$  молекулы  $C_2H_4$ . Спектр исследован с помощью метода комбинационных разностей. В результате было определено 2024 перехода с максимальным значением квантовых чисел  $J^{\max}=43$  и  $K_a^{\max}=16$ . [4-6] На основе полученных данных определили колебательно-вращательные энергии верхнего колебательного состояния. Общее количество определенных верхних энергетических уровней – 890 (Табл. 1)

На основе полученных колебательно–вращательных энергий была решена обратная спектроскопическая задача и определены параметры эффективного гамильтониана для возбужденных состояний, которые позволяют воспроизводить исходные экспериментальные данные со среднеквадратичным отклонением  $0,0003\text{ см}^{-1}$ , что в точности соответствует экспериментальной погрешности.

Таблица 1

Фрагмент определенных колебательно-вращательных энергий верхнего состояния для полосы  $\nu_4+\nu_7$

J	$K_a$	$K_c$	E, $\text{см}^{-1}$	$\delta \cdot 10^{-4}$
10	2	8	1912,37560	12
11	2	9	1929,84653	5
12	2	10	1948,91468	8
13	2	11	1969,55557	10
16	4	12	2065,06733	9
17	4	13	2091,48126	10
18	4	14	2119,56775	9
8	6	2	1962,05504	5
9	6	3	1975,72949	3
10	6	4	1990,92974	4
11	6	5	2007,65798	4
12	6	6	2025,91635	6
13	10	3	2207,17022	8

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Watson. J.K.G. Determination of centrifugal coefficients of asymmetric – top molecules. - J. Chem. Phys. – 1967. –Т. 46 – С.1935-1949.
2. Макушкин Ю.С. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул /Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников, А.Е. Чеглоков . - Томск : Изд-во Том. Ун-та, 1990.-224с.
3. Ландау Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М.: Наука, 1989. – С. 71-74.
4. F. Hegelund, F.M. Nicolaisen, J. Mol. Spectrosc. – 1987. – 126, С. 32-57.
5. L. Goh, T.L. Tan, P.P. Ong, H.H. Teo, Chem. Phys. Let. – 2000. – 325, С. 584-588.
6. T.L. Tan, M.G. Gabona, J. Mol. Spectrosc. – 2012. – 275. С. 5-8.

## МЕТОДЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

ЧжанХунжу

Научный руководитель: ассистент кафедры ОФ ФТИ Гулидова Л.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [zhanghongru1993@gmail.com](mailto:zhanghongru1993@gmail.com)

## METHODS FOR HYDROGEN STORAGE IN CARBON NANOTUBES

ZhangHongru

Scientific Supervisor: Gulidova L.V.

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

E-mail: [zhanghongru1993@gmail.com](mailto:zhanghongru1993@gmail.com)

**Annotation.** Investigation of the sorption capacity of carbon nanotubes for hydrogen. Familiarization with specially selected literature to explore methods of synthesis, structure, properties and applications of carbon nanotubes. Study of the theoretical principles of volumetric method, or saturation of the gas phase. Measurement of sorption capacity of carbon nanotubes on installation Gas Reaction Controller.

Водород является экологически чистым, эффективным, возобновляемым источником энергии, его используют в качестве топлива для автомобилей и других видов транспорта [1]. При хранении газообразный водород занимает большой объем, при взаимодействии с воздухом или кислородом легко воспламеняется и взрывается. А жидкий водород необходимо хранить при низкой температуре (от -252,76 до -259,2 °C), в противном случае он будет быстро переходить в газообразное состояние [2]. Для более эффективного использования водорода, необходимо усовершенствовать имеющиеся или найти новые способы хранения и транспортировки.

В настоящее время используются физические и химические методы для хранения водорода. Например, хранение в виде гидридов металлов, под высоким давлением в газообразном состоянии, при низкой температуре в жидком состоянии. Однако эти методы имеют много недостатков: высокая стоимость, низкий уровень безопасности, неудобное использование при транспортировке [3].

Хранение водорода с использованием углеродных нанотрубок (УНТ) может решить эти проблемы. Углеродные материалы, в том числе нановолокна и нанотрубки, обладают рядом преимуществ. Такие материалы достаточно легкие, имеют полую структуру, могут быть использованы в качестве контейнера для хранения водорода, сохраняя плотность газообразного водорода. При нагревании водород может медленно высвобождаться из углеродных материалов. Диаметр нанотрубок от одного до нескольких десятков нанометров, длина может достигать нескольких сантиметров [4]. Трубки состоят из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчиваются обычно «полусферической» головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена [5]. На рисунке 1 представлены микрофотографии исследуемого углеродного материала, полученные с помощью сканирующего и просвечивающего микроскопа.

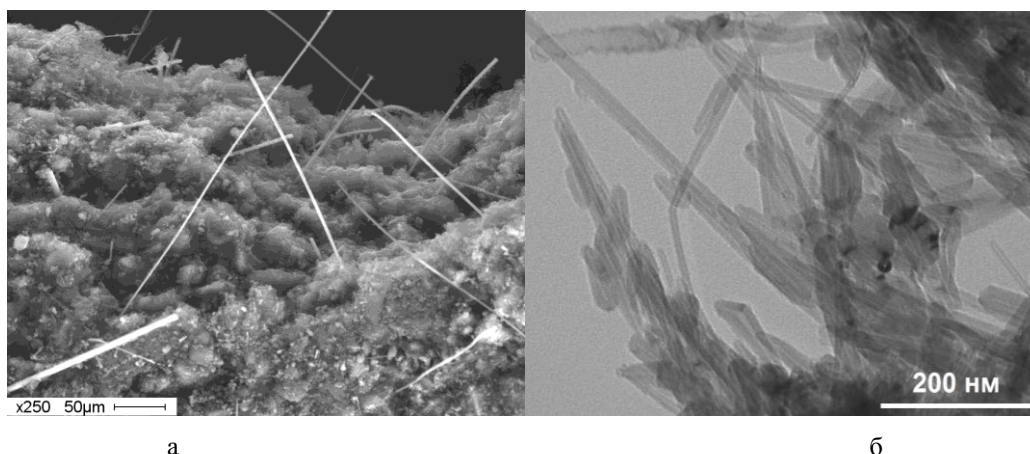


Рис.1. Микрофотографии углеродного материала, полученные с помощью сканирующего (а) и просвечивающего (б) микроскопа

УНТ, способные аккумулировать водород, можно разделить по энергии связи. Наименьшая прочность связи характерна для физической адсорбции водорода. Физическая сорбция молекулярного водорода на поверхности УНТ за счёт сил межмолекулярного Ван-дер-Ваальсова взаимодействия. Ван-дер-ваальсовы силы, это силы межмолекулярного (и межатомного) взаимодействия с энергией 10-20 кДж/моль. Основным преимуществом данного вида сорбции является отсутствие нагрева для разрыва связей при десорбции водорода из образца, что упрощает процесс разрядки [6]. Большинство экспериментов по насыщению водородом углеродных материалов проводится при сверхнизких температурах, что приводит к лишним затратам при его хранении. Таким образом, есть необходимость исследования сорбционной способности углеродных материалов при нормальных условиях и пониженной температуре.

Насыщение водородом углеродных нанотрубок проводилось из газовой фазы на установке GasReactionController [7] в диапазоне температур от -30°C до 25°C с увеличением давления до 8 атм. На рисунках 2 и 3 представлены зависимости концентрации водорода в образцах от давления в процессе реализации цикла сорбции-десорбции при различных температурах.

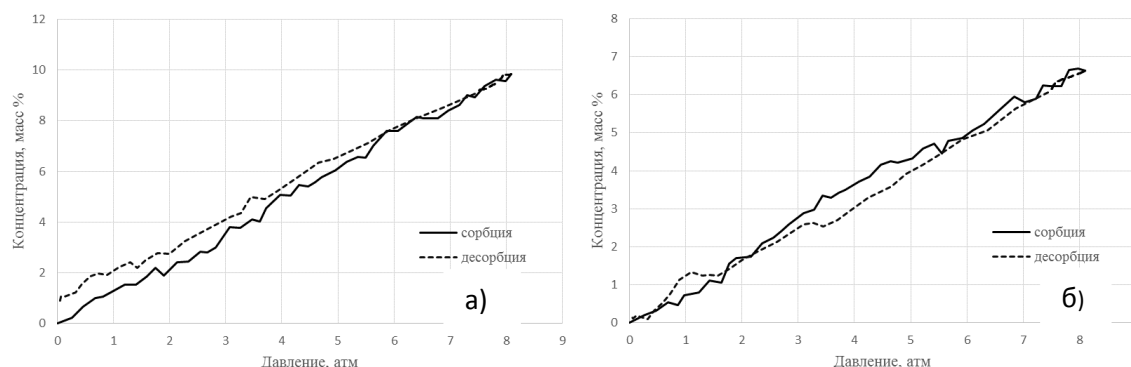
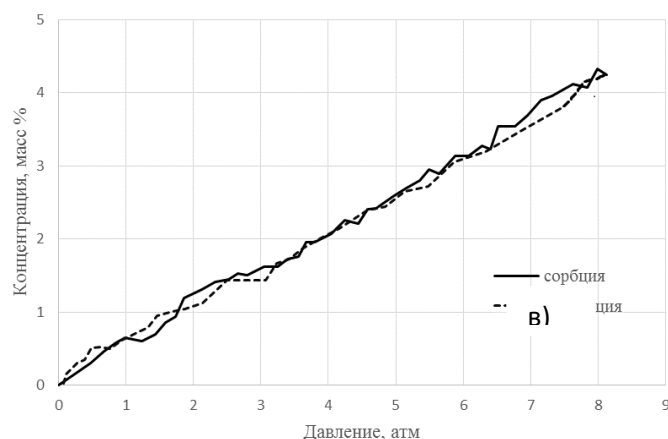


Рис.2. Графики зависимости концентрации водорода в образцах от давления в процессе реализации цикла сорбции-десорбции: а) при температуре -30 °C; б) при температуре 0°C



*Рис.3. График зависимости концентрации водорода в образцах от давления в процессе реализации цикла сорбции-десорбции при температуре 25 °C*

Из графиков(рис. 2 и 3) видно, что, чем выше давление, тем сильнее адсорбционная способность углеродного материала. При давлении 8 атм концентрация сорбированного водорода достигает 10 масс%. Снижение температуры также приводит к увеличению сорбционной емкости материала. Таким образом, температуры  $-30^{\circ}\text{C}$  достаточно для использования этого режима при насыщении материала водородом.

В случае низкой температуры и высоком давлении, молекулярных уменьшается кинетическая энергия теплового движения молекул уменьшается, молекулы не легко отделяется ван-дер-Ваальса, адсорбции водорода в углероде лучше. С другой стороны, в случае высокой температуре и низком давлении, водород не очень хорошо адсорбируют на углеродных нанотрубках.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулик О.П., Чернышев Л.И. Водородная энергетика: хранение и транспортировка водорода (ОБЗОР). – 67 с.
2. Гамбург Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. Издание. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
3. Тарасов Б.П. Гольдшлегер Н.Ф. Сорбция водорода углеродными наноструктурами // Альтернативная энергетика и экология/ –2002. – №3. – С. 20–38.
4. Los Alamos National Laboratory (2004, September 17). Laboratory Grows World Record Length Carbon Nanotube. ScienceDaily. Retrieved December 18, 2013, – Режим доступа: <http://www.sciencedaily.com/releases/2004/09/040917091336.htm>
5. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства//Успехи физических наук / –2002. —Т. 172. – № 4.
6. Булярский С.В., Басаев А.С. Хемосорбция водорода углеродными нанотрубками // Журнал технической физики, 2009, том 79, вып. 11 02;06.
7. Advanced Materials Corporation (AMC): Pressure–Composition Isotherm –PCI. –P.Measurement System Gas Reaction Controller [Электронный ресурс]/ – Режим доступа: <http://advanced-material.com>

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОКРЫТИЯХ НИТРИДА ТИТАНА,  
ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ С РАЗЛИЧНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ  
СМЕЩЕНИЯ**

Чжан Ле, Е.Б. Кашкаров

Научный руководитель: Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [304060488@qq.com](mailto:304060488@qq.com)

**THE ELEMENT DISTRIBUTION IN TITANIUM NITRIDE COATINGS DEPOSITED BY  
FILTERED CATHODIC VACUUM ARC WITH PULSED BIAS VOLTAGE**

Zhang Le, E.B. Kashkarov

Scientific Supervisor: E.B. Kashkarov

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

E-mail: [304060488@qq.com](mailto:304060488@qq.com)

***Annotation.** This paper is devoted to investigation of element distribution and microparticles formation during deposition of titanium nitride coatings by cathodic vacuum arc with pulsed bias voltage. The results revealed that with the increase in bias voltage from -100 to -300 V, Ti/N ratio and the quantity and size of microparticles decreased. Meanwhile, the uniform distribution of elements in TiN coatings was observed.*

**Введение.** Покрyтия нитрида титана (TiN) получили широкое применение в различных отраслях промышленности: в качестве покрyтий для режyщего инструмента, коррозионно-стойких покрyтий, в биомедицинских целях для имплантантов и др.

Метод вакуумно-дугового осаждения характеризуется возможностью контролировать поток и энергию ионов, попадающих на подложку, что позволяет наносить тонкие пленки с заданными параметрами, а также проводить ионную очистку поверхности подложки. Известный недостаток данного метода заключается в присутствии микрокапельной фракции в получаемом покрyтии [1]. Для борьбы с микрокапельной фракцией используются различные методы, в частности используются плазменные фильтры (в данной работе используется фильтр, разработанный авторами работы [2]). Кроме того, в ряде работ [3, 4] наблюдается уменьшение микрокапельной фракции за счет подачи импульсного потенциала смещения на подложку. При этом влияние потенциала смещения на распределение элементов в покрyтии нитрида титана, полученном вакуумно-дуговым методом с применением плазменного фильтра, не было достаточно исследовано.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния импульсного потенциала смещения на распределение элементов в покрyтии нитрида титана, полученного вакуумно-дуговым методом с использованием плазменного фильтра.

**Схема эксперимента.** Для исследований были подготовлены образцы нержавеющей стали 12X18H10T размером 20×20×1 мм. Поверхность образцов предварительно шлифовалась до средней высоты шероховатостей 0,05 мкм.



Нанесение покрытий нитрида титана осуществлялось вакуумно-дуговым методом на установке «Радуга спектр» кафедры общей физики Томского Политехнического Университета. Предельное остаточное давление в камере составляет  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Па, откачка безмасляная. Для реализации метода в установке используется вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром. В качестве катода используется титан марки ТПЧ (99,99 %). Частота следования импульсов при подаче смещения на подложку 100 кГц. Режим ионной очистки и нанесения нитрида титана представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Параметры очистки и нанесения покрытий

Параметры	Ток дуги, А	Давление, Па	Смещение, В	Ar, %	N <sub>2</sub> , %	Время, мин
Ионная очистка	50	0,15	-1500	100	0	3
Нанесение покрытия	70	0,75	-100;-200;-300	20	80	15

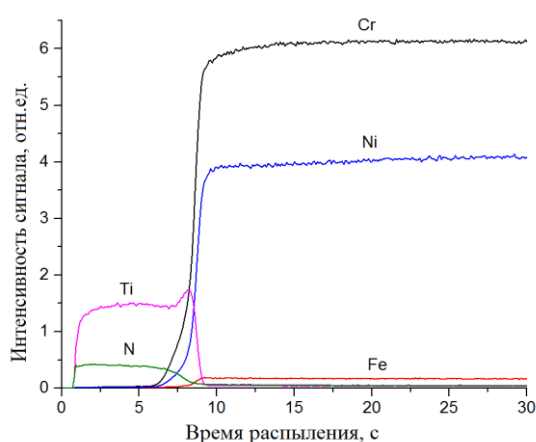


Рис. 1. GDOES профиль стали 12X18H10T с покрытием TiN при импульсном смещении -100 В

формирования нитрида титана вакуумно-дуговым методом. После распыления покрытия появляются элементы подложки Cr, Ni, Fe, являющиеся элементами данной марки стали.

На рис. 2 представлены профили распределения титана и азота для покрытий TiN<sub>x</sub> нанесенных с потенциалом смещения от -100 до -300 В. Нетрудно увидеть снижение интенсивности титана и увеличение интенсивности азота с ростом потенциала смещения. Таким образом, увеличение импульсного потенциала смещения с -100 В до -300 В сопровождается уменьшением соотношения Ti/N в покрытии, что приводит к формированию покрытий с большим содержанием азота. Кроме того, с ростом смещения наблюдается уменьшение толщины покрытия, что объясняется более интенсивным процессом распыления покрытия высокоэнергетичными ионами, ускоряемыми за счет отрицательного смещения.

Анализ распределения элементов по толщине покрытия проводился методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда (GDOES) на установке GD-Profiler 2.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлен профиль распределения элементов для образца нержавеющей стали 12X18H10T с покрытием TiN<sub>x</sub> нанесенным с импульсным смещением -100 В. Из профиля видно, что соотношение интенсивностей сигналов титана и азота по всей толщине покрытия не изменяется, что свидетельствует о равномерном распределении элементов по толщине покрытия, а также о стабильности процессов, проходящих при

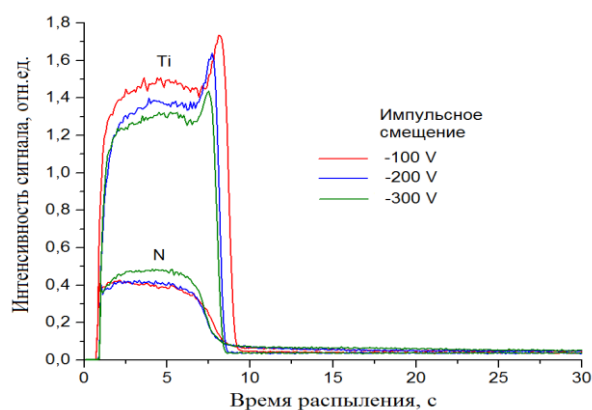


Рис. 2. GDOES профили Ti и N при различных импульсных потенциалах смещения

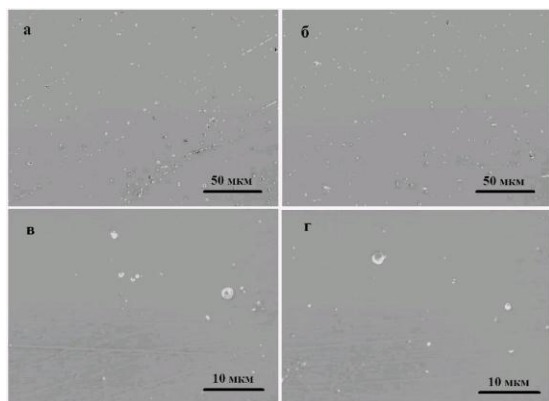


Рис. 3. Оптические снимки поверхности покрытий  $TiN_x$  при импульсных потенциалах смещения: -100 В (а, в); -300 В (б, г)

Морфология поверхности образцов стали с покрытием нитрида титана, нанесенным вакуумно-дуговым методом с потенциалом смещения -100, -300 В представлена на рис. 3. Видно, что на поверхности образцов присутствуют микрокапли, которые имеют широкий диапазон размеров: от нанометрового размера до 1-2 мкм. Микрокапли образуются в результате испарения материала в катодных пятнах за счет высокой температуры дугового разряда и осаждаются на подложку. Известно, что микрокапли состоят в основном из металлического Ti, что негативно влияет на механические свойства поверхности [5].

Общее количество микрокапель снижается с увеличением потенциала смещения, что наблюдается на рис. 4 (а, б). На рис. 4 (в, г) можно увидеть наличие капель размером порядка 1 мкм, как для покрытия, нанесенного при смещении -100 В, так и при смещении -300 В. Тем не менее, видна тенденция уменьшения размера микрокапель, размером до 1 мкм.

Образующиеся микрочастицы при движении к подложке могут соударяться с ионами, что может привести к их ионизации (положительно заряженные микрочастицы), кроме того, они также могут заряжаться отрицательно за счет электронов, образующихся в плазме. Конкуренция этих двух процессов непосредственно влияет на плотность микрочастиц на подложке. При высоких напряжениях смещения (выше 100-150 В) энергии ионов может быть достаточно, чтобы небольшие микрочастицы в результате соударений испарились до достижения подложки.

**Закключение.** Равномерное распределение элементов по толщине наблюдается для покрытий нанесенных вакуумно-дуговым методом с подачей импульсного потенциала смещения в диапазоне от -100 В до -300 В, что свидетельствует о стабильности процесса вакуумно-дугового осаждения. Наблюдается уменьшение соотношения Ti/N с ростом потенциала смещения в исследуемом диапазоне. Кроме того, с ростом смещения происходит уменьшение толщины покрытия, что объясняется более интенсивным процессом распыления покрытия высокоэнергетичными ионами, ускоряемыми за счет отрицательного смещения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu Xinlei. High quality TiN film preparation by multi-arc ion plating // Materials Protection. – 2000. – Vol. 33. – №8. – P. 28-32.
2. Ryabchikov A.I., Ryabchikov I.A., Stepanov I.B. // Vacuum. – 2005. – Vol. 78 (2-4). – P. 331-336.
3. Tong Li-na, Meng Fan-yu, Wang Li-ge, Huang Mei-dong. Influence of bias on structure and deposition rate of TiN thin films by arc ion plating // Proceedings of 10th International conference on vacuum metallurgy and surface engineering. – 2011. – P. 237-241.
4. Zhang G.P., Gao G.J. et. al. Influence of pulsed substrate bias on structure and properties of Ti-Al-N films deposited by cathodic vacuum arc // Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – P. 7274-7279.
5. Matthews A., Lefkow A.R. Problems in the physical vapour deposition of titanium nitride // Thin Solid Films. – 1984. – Vol. 126. – №3-4. – P. 283-291.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА  
ПОЛОСЫ  $\nu_7$  МОЛЕКУЛЫ  $C_2D_4$**

Фанцэ Чжан

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Улеников  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [1946529618@qq.com](mailto:1946529618@qq.com)

**STUDY OF RO-VIBRATIONAL FINE STRUCTURE OF  $\nu_7$  BAND OF  $C_2D_4$  MOLECULE.**

Fangce Zhang

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenikov  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: [1946529618@qq.com](mailto:1946529618@qq.com)

***Annotation.** We present here the result of high accurate ro-vibrational analysis of the deuterated ethylene molecule in the region of 620–850  $cm^{-1}$ . The infrared spectrum of the  $\nu_7$  fundamental band of the  $C_2D_4$  molecule was recorded in Fourier Transform spectrometer Bruker-120 HR with a resolution of 0,002  $cm^{-1}$ .*

Высокий уровень развития колебательно-вращательной спектроскопии молекул позволяет адекватно описывать полученную экспериментальную информацию и предсказывать свойства спектров молекул в других, отличных от исходных, спектральных диапазонах. Колебательно-вращательные спектры высокого разрешения дают наиболее полную и надежную информацию о характере внутримолекулярных взаимодействий, состояниях и свойствах молекул. Анализ спектров позволяет определить систему уровней энергии молекулы и найти спектроскопические постоянные. Зная уровни энергии, можно определить точные значения межатомных расстояний, частот колебаний и силовых постоянных, энергий диссоциации и других величин, характеризующих свойства многоатомных молекул.

Идентификация спектра объясняет происхождение каждой линии спектра, то есть, указывает между какими состояниями происходит переход, соответствующий данной линии. Таким образом, регистрируя и анализируя спектры молекул, можно получить информацию об ее энергетических уровнях. Положение уровней, в свою очередь, определяется физическими свойствами молекул. Таким образом, целью данной работы являлся анализ полосы  $\nu_7$  молекулы  $C_2D_4$  и определение спектроскопических постоянных гамильтониана, описывающего вращательную структуру исследуемой полосы.

Знание спектроскопических свойств молекулы этилена является важным для многочисленных задач физической химии (кинетики химических реакций, определении внутримолекулярных потенциальных функций различных органических молекул), астрофизики (он был найден в атмосферах планет-гигантов), атмосферной оптики (он участвует в процессах генерации озона) и многих других областей науки. В частности, этилен играет чрезвычайно важную роль в промышленности, а также является фитогормоном. Этилен – самое производимое органическое соединение в мире.

В данной работе проводится исследование колебательно-вращательного спектра молекулы  $C_2D_4$  в спектральном диапазоне от 620–850  $cm^{-1}$ .

Молекула  $C_2D_4$  является молекулой типа асимметричного волчка, группа симметрии данной молекулы изоморфна точечной группе симметрии  $D_{2h}$  [1]. Эта группа имеет восемь неприводимых представлений. В данной молекуле возможны переходы только трех типов: с основного колебательного состояния (симметрия  $A_g$ ) на колебательные состояния симметрии  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  или  $B_{3u}$ . Переходы в верхние колебательные состояния  $A_u$ -типа запрещены симметрией и могут проявляться в спектре только из-за резонансов типа Ферми и Кориолиса [2].

Выделяют следующие типы полос:

- $B_{1u} \leftarrow A_g$  это полосы с-типа с правилами отбора  $\Delta J=0, \pm 1$ ,  $K_a$  – нечетные,  $K_c$  – четные
- $B_{2u} \leftarrow A_g$  это полосы b-типа с правилами отбора  $\Delta J=0, \pm 1$ ,  $K_a$  – четные,  $K_c$  – четные
- $B_{3u} \leftarrow A_g$  это полосы a-типа с правилами отбора  $\Delta J=0, \pm 1$ ,  $K_a$  – четные,  $K_c$  – нечетные.

Из вышесказанного следует, что исследуемая полоса  $\nu_7$  является полосой с-типа.

Экспериментальные спектры высокого разрешения были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвейга, Германия, на Фурье спектрометре Bruker-120 HR при температуре 300 К с разрешением  $0,002 \text{ см}^{-1}$  при разных давлениях 0,08 мбар и 1,5 мбар и эффективной длине пути поглощения 4 метра. В силу чрезвычайной слабости исследуемой полосы поглощения, спектр регистрировался в течение 54 часов. Полученный в результате экспериментальной регистрации спектр полосы  $\nu_7$  показан на Рис. 1.

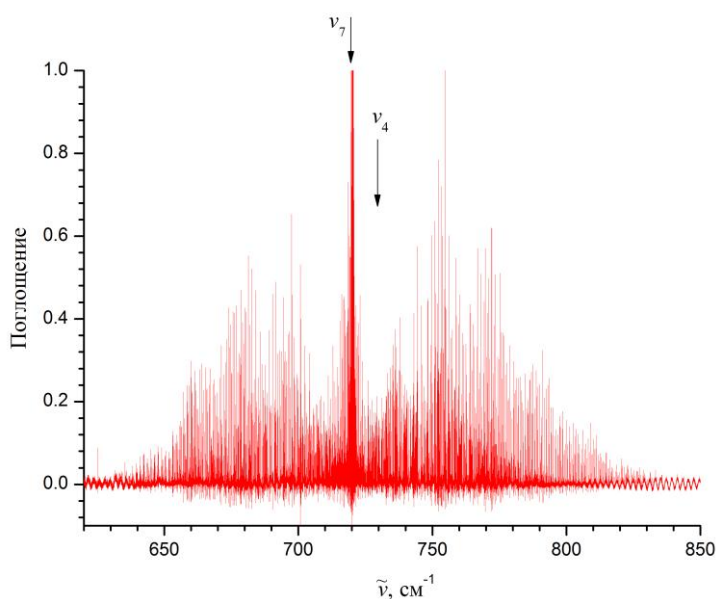


Рис. 1. Экспериментально зарегистрированный спектр молекулы  $C_2D_4$  в диапазоне  $620\text{--}850 \text{ см}^{-1}$

Для анализа экспериментальных данных была использована модель колебательно-вращательного эффективного гамильтониана, полученная на основе использования свойств симметрии. Данная модель гамильтониана учитывает наличие резонансных взаимодействий и имеет следующий вид [3]:

$$H^{vib.-rot.} = \sum_{\nu, \tilde{\nu}} |\nu\rangle \langle \tilde{\nu}| H^{\nu\tilde{\nu}}$$

Диагональные блоки гамильтониана в данном выражении, описывающие вращательную структуру невозмущенных колебательных состояний, имеют вид оператора Уотсона [4]:

$$H^{vv} = E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J_{xy}^2 - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_K^v J^2 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2]_+ - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + [h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J_z^2 J^2 + h_J^v J^4, J_{xy}^2]_+ + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + \dots,$$

где  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$ ,  $[A, B]_+ = AB + BA$  и  $J_a$  - компоненты углового момента в системе координат связанной с молекулой;  $A^v, B^v, C^v$  - эффективные вращательные постоянные, связанные с колебательными состояниями ( $v$ );  $E$  - центр полосы;  $\Delta_K^v, \Delta_{JK}^v, \Delta_J^v, \dots$  - параметры центробежного искажения различного порядка.

В результате анализа спектра, который проводился методом комбинационных разностей, нами было проинтерпретировано 577 линий поглощения полосы  $\nu_7$ , из которых были определены 206 колебательно-вращательных энергий состояния ( $\nu_7=1$ ). В качестве иллюстрации в Таблице 1 приведена небольшая часть полученных результатов.

Таблица 1

Фрагмент списка величин энергетических уровней, определённых в результате исследования спектра поглощения  $\nu_7$  молекулы  $C_2D_4$  ( $\text{в см}^{-1}$ )

J	Ka	Kc	E	N	$\Delta \times 10^{-4}$	J	Ka	Kc	E	N	$\Delta \times 10^{-4}$
1	0	1	721,0661	2	4	3	1	3	728,86416	2	1
1	1	1	722,80036	2	3	3	1	2	729,8624	3	2
1	1	0	722,97365	2	2	3	2	2	734,84251	3	1
2	0	2	723,64719	2	1	3	2	1	734,89858	3	0
2	1	2	725,2325	2	6	3	3	1	743,96469	3	1
2	1	1	725,73228	3	0	3	3	0	743,96514	2	2
2	2	1	730,95515	3	1	4	0	4	732,5628	2	1
2	2	0	730,96622	2	2	4	1	4	733,69344	2	2
3	0	3	727,4898	3	1	4	1	3	735,35497	3	1

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макушкин Ю.С. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул /Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников, А.Е. Чеглоков. - Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990. - Ч. 1 - С. 248.
2. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. -М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. - 647 с.
3. Макушкин Ю.С. Симметрия и ее применения к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул /Ю.С. Макушкин, О.Н. Улеников, А.Е. Чеглоков. - Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1990. - Ч. 2 - С. 234.
4. Watson. J.K.G. Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian // Mol. Phys. - 1968. -15 - С.479-490.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ PD И PD-H МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Н.В. Чистякова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Тюрин

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

E-mail: [chistyakovanv@tpu.ru](mailto:chistyakovanv@tpu.ru)

## MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF PD AND PD-H STRUCTURE

N.V. Chistyakova

Scientific adviser: professor, Ph.D. Yu. I. Tyurin

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

E-mail: [chistyakovanv@tpu.ru](mailto:chistyakovanv@tpu.ru)

**Annotation.** *In this paper a popular simulation method - the molecular dynamics are consider. The important substances - Pd and Pd-H structures were obtained. The different ways of constructing of interatomic potential are discusses. These are pair potential, embedded atom potential and the first-principles calculations.*

В настоящее время, компьютерное моделирование, наряду с экспериментом, стало важным инструментом в научном исследовании. В связи с развитием информационных технологий развиваются и методы моделирования. Современные компьютеры позволяют рассчитать процессы с участием миллионов частиц. А также визуализировать структуру материалов с мельчайшими подробностями. Существует множество различных методик для моделирования самых разных процессов. Из них можно выделить три основных метода: метод Монте-Карло, метод молекулярной динамики, феноменологический подход.

Метод молекулярной динамики (ММД) является, пожалуй, самым популярным среди исследователей. Его основа - описание процесса, с помощью основного уравнения динамики - второго закона Ньютона, позволяет естественным образом описать эволюцию системы частиц.

В настоящей работе для моделирования выбран палладий и его соединения с водородом. Палладий обладает простой для моделирования структурой и является перспективным материалом для водородной энергетики. Несмотря на большое количество работ по исследованию систем палладий - водород, в том числе и ММД моделей, нерешенных вопросов остается много.

Существует ряд мощных программных пакетов для моделирования ММД. В данной работе используется программа XMD, разработанная Джоном Рифкиным в университете Коннектикута, США [1]. Программа управляется посредством командного файла.

Кристаллическая решетка палладия - кубическая гранецентрированная. Построить решетку можно непосредственно с помощью команд XMD. Нужно установить размеры расчетной ячейки - для этого задается целое число - n, размер расчетной ячейки получается умножением числа n на параметр решетки. Фактически n определяет число элементарных ячеек из которых состоит расчетная ячейка. Для корректного расчета, важно, чтобы размеры расчетной ячейки превышали радиус обрезания потенциала минимум в два раза. Далее необходимо задать число, тип и положение атомов в элементарной ячейке.

Параметр решетки и массы атомов, входящих в состав элементарной ячейки задаются далее в командном файле.

Следующий шаг - задание потенциала межатомного взаимодействия. Построение такого потенциала это отдельная сложная задача. Существует несколько подходов к решению этой задачи. Одними из первых появились парные потенциалы - несложные эмпирические формулы, определяющие энергию взаимодействия любой пары атомов в решетке, в зависимости от расстояния между ними. Это, например, широко известные потенциалы Леннарда-Джонса и потенциал Морзе (1). Параметры таких потенциалов подбираются из сравнения с экспериментальными данными.

$$U(r) = D\beta e^{-\alpha(r-r_0)} (\beta e^{-\alpha(r-r_0)} - 2) \quad (1)$$

Более сложные потенциалы - многочастичные. В них учитываются взаимодействия всех атомов решетки между собой. Один из наиболее распространенных методик расчета подобного потенциала - метод погруженного атома (англ.: embedded atom method - EAM). В этом методе полная энергия системы, приходящаяся на атом кристалла определяется по формуле (2).

$$E = F(\rho) + \frac{1}{2} \sum_i \phi(r_i) \quad (2)$$

Еще более сложный способ определения потенциала, так называемые, расчеты из первых принципов. В этом методе учитывается электронная структура каждого атома. Несомненным преимуществом здесь является то, что потенциал получается естественным образом, при математическом описании материи на самом глубоком уровне без применения искусственных приемов подгонки параметров. К сожалению, подобные расчеты очень сложны, поэтому рассчитанные параметры часто не совпадают с экспериментальными данными. Кроме того, из-за большого количества компьютерного времени, затрачиваемого на расчеты, возможно рассчитать только системы, состоящие из небольшого числа атомов (порядка нескольких сотен).

В настоящей работе используется потенциал Морзе и EAM потенциал, полученный в работе [2].

В программе важно правильно выбрать граничные условия, в соответствии с условиями протекания процесса. В данной работе выбраны периодические граничные условия. Это позволяет рассмотреть поведение атомов кристалла в объеме.

Важным моментом в любой ММД программе является релаксация кристаллической решетки - помещение всех атомов решетки в положения с минимумом потенциальной энергии, т.е. фактически определение равновесных положений атомов в решетке. Это позволит исключить влияние смещений от положений равновесия, возникающих в результате тепловых колебаний, на расчет параметров.

Кристаллическая решетка Pd, построенная в работе представлена на рисунке 1.

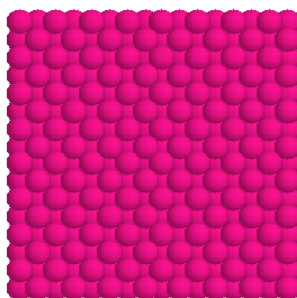


Рис. 1. ГЦК решетка палладия



Важной задачей является изучение взаимодействия водорода с палладием. Палладий способен накапливать водород в больших количествах, а также высвобождать его практически без изменения структуры собственной кристаллической решетки.

Известно, что водород находится в палладии в междоузлиях. Причем существует два типа междоузлий - октопоры и тетрапоры. Водород занимает преимущественно последнее.

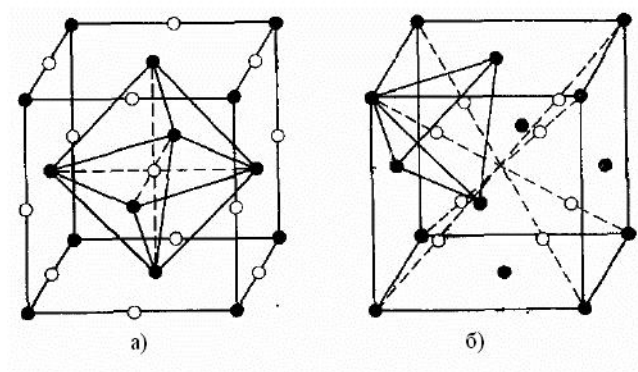


Рис. 2. Типы междоузлий в решетке палладия - октаэдрические (а) и тетраэдрические (б) пустоты

В качестве потенциала взаимодействия для всех типов пар атомов (H-H, Pd-Pd, Pd-H) выбран потенциал Морзе с параметрами, представленными в таблице 1.

Таблица 1

Параметры для расчета

	$\alpha$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$\beta$	$D, 10^{-19}, \text{Дж}$
H-H	1,3	6,5	0,072
Pd-Pd	2	1	0,754
Pd-H	0,9	9,76	0,171

Кристаллическая решетка Pd-H, построенная в работе представлена на рисунке 3:

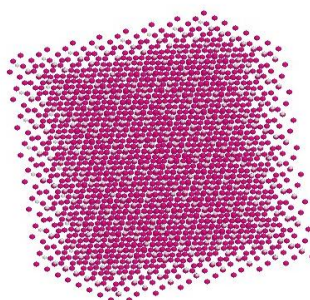


Рис. 3. Решетка PdH, содержание H - 75%

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Программа XMD [Электронный ресурс].- режим доступа: [xmd.sourceforge.net](http://xmd.sourceforge.net)
2. Sheng H.W, Kramer M. J., Cadien A., Fujita T. and Chen M.W. , Highly optimized embedded - atom-method potentials for fourteen fcc metals. Phys. Rev. B.-2011.- 83.- P. 134118

**ПЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПРИ ТРЕНИИ  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГЦК-МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

А.В. Чумаевский<sup>1,2</sup>, С.Ю. Тарасов<sup>3</sup>, Е.А. Колубаев<sup>3</sup>

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Лычагин Д.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**PLASTIC DEFORMATION AT FRICTION  
IN SINGLE CRYSTALS OF FCC METALS AND ALLOYS**

A.V. Chumaevskii<sup>1,2</sup>, S.Yu.Tarasov<sup>3</sup>, E.A.Kolubaev<sup>3</sup>

Scientific supervisor: Prof., Dr.Lychagin D.V.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

<sup>2</sup>Tomsk stateuniversity, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,

<sup>3</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4, 634021

E-mail: [tch7av@gmail.com](mailto:tch7av@gmail.com)

**Annotation.** By optical and scanning-electron microscopy investigated by shear in single crystals of fcc metals and alloys with different stacking fault energy, and in a state of shortand long-range order. The features of the process of plastic deformation depending on these parameters.

**Введение.** Пластическая деформация в подповерхностной области монокристаллов при трении имеет сложный и неоднородный характер. Из ранее проведенных работ по изучению пластической деформации в условиях трения-скольжения на монокристаллах меди с различной кристаллографической ориентацией известно, что деформация при трении обладает отличительными особенностями по сравнению с деформацией в условиях одноосного растяжения или сжатия [1-4]. Данные отличия связаны как с изменением схемы напряженного состояния, обуславливающим включение в деформацию новых систем сдвига и изменение интенсивности сдвига при удалении от зоны контакта, так и с динамикой процесса и наличием зон с градиентным характером напряжений. При этом, выявлено существенное влияние на процесс пластической деформации кристаллографической ориентации монокристаллов. В данной работе поставлена задача исследовать влияние степени дальнего порядка и энергии дефекта упаковки на развитие пластической деформации в монокристаллах ГЦК-металлов и сплавов.

**Материал и методика.** В работе исследованы монокристаллы Ni<sub>3</sub>Fe и Cu-10%Al, испытанные на трение по схеме «диск-палец» при скорости скольжения 500 мм/с, нагрузке 12 Н и пути трения 200 м.

Съемку боковых граней осуществляли на оптическом микроскопе LeicaDM2500P и растровом-электронном микроскопе TESCANVEGAIIILMU.

**Результаты и обсуждение.** В результате исследований выявлено, что деформационный рельеф, формирующийся на боковых гранях монокристаллов меди при трении существенно зависит помимо кристаллографической ориентации, от степени дальнего порядка и энергии дефекта упаковки.

В монокристаллах  $Ni_3Fe$  с дальним порядком (рис. 1) деформационный рельеф представлен меньшим количеством следов сдвига по плоскостям скольжения и практически полным отсутствием следов  $(1\bar{1}1)$ . Следует отметить, что при сжатии в данных монокристаллах деформационный рельеф представлен только тонким скольжением, и при наблюдении в оптическом или растровом-электронном микроскопе не обнаруживается. При трении деформационный рельеф огрубляется и возникает возможность его наблюдения на данных микроскопах.

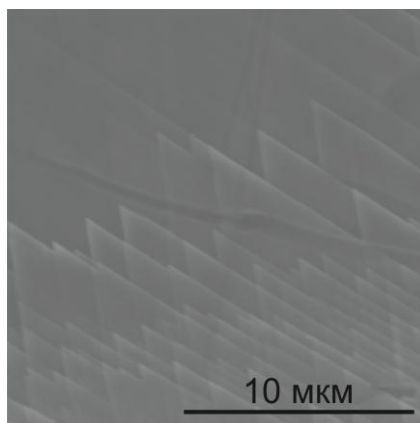


Рис. 1. Деформационный рельеф  $[110]$ -монокристаллов  $Ni_3Fe$  с дальним порядком

При трении монокристаллов  $Ni_3Fe$  с ближним атомным порядком картина деформационного рельефа существенно отлична. Наблюдается большое количество следов от сдвига по всем плоскостям скольжения (рис.2). Большую долю площади занимают области с тремя системами следов сдвига на поверхности боковых граней.

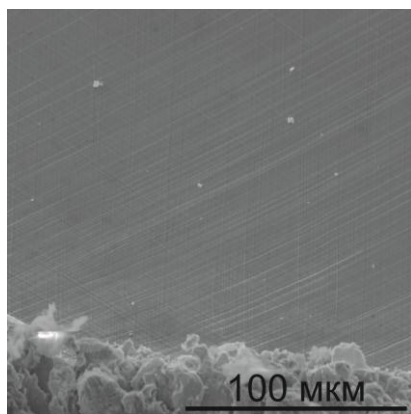


Рис. 2. Деформационный рельеф  $[110]$ -монокристаллов  $Ni_3Fe$  с ближним порядком

При трении монокристаллов сплава Cu-10%Al с низкой энергией упаковки деформационный рельеф представлен более грубым скольжением по двум равнонагруженным плоскостям скольжения (рис. 3). Также, как и в случае с монокристаллами  $Ni_3Fe$  с дальним атомным порядком, практически отсутствуют

следы от сдвига по плоскости  $(1\bar{1}1)$ . В данном случае также наблюдается низкая склонность данных монокристаллов к образованию пачек следов сдвига, что не характерно при деформации сжатием.

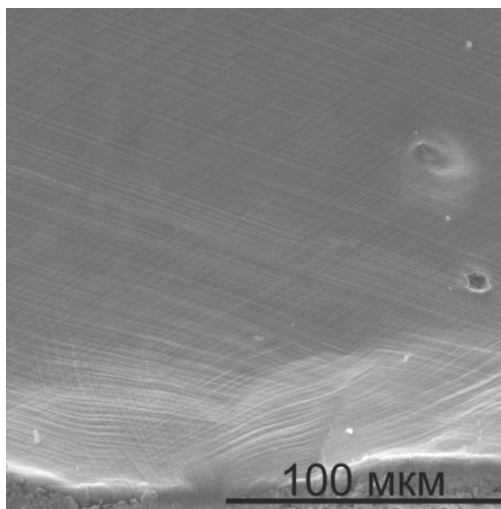


Рис. 3. Деформационный рельеф  $[110]$ -монокристаллов  $\text{Cu-10\%Al}$

Таким образом, проведенные исследования показывают, что на протекание пластической деформации в подповерхностной области при трении значительное влияние оказывает энергия дефекта упаковки и степень дальнего порядка монокристаллов, и, что не менее важно, имеются существенные особенности организации деформации по сравнению с деформацией в условиях одноосного сжатия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лычагин Д.В., Тарасов С.Ю., Чумаевский А.В. Складкообразование на поверхности боковых граней монокристаллов меди при одноосном сжатии и при трении. // Письма о материалах. – 2013. – Т.3. – № 3. – С. 202-205.
2. Chumaeveskii A.V., Lychagin D.V., Tarasov S.Y. and Melnikov A.G. Fragmentation, Texturing and Plastic Flow in the Subsurface of Friction-Processed Copper Single Crystal // Advanced materials research. – 2013. – V.872. – P. 30-35.
3. Лычагин Д.В., Тарасов С.Ю., Чумаевский А.В., Беляев С.А., Колубаев Е.А. Ориентационные зависимости пластической деформации  $[110]$ -монокристаллов меди в условиях сухого трения // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №12/2. – С. 160-165.
4. Лычагин Д.В., Тарасов С.Ю., Чумаевский А.В., Беляев С.А., Колубаев Е.А. Закономерности организации сдвига в подповерхностной области  $[111]$ -монокристаллов меди при трении // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №12/2. – С. 166-171.

## ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕДИ

Ши Кунь, Сюй Шупэн, Ларионов В.В.

Научный руководитель: профессор–доктор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [lvv@tpu.ru](mailto:lvv@tpu.ru)

## EFFECT OF HYDROGEN AND OXYGEN ON CONDUCTIVITY OF COPPER

Kun Shi, Shupeng Xu, V.V. Larionov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov

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

E-mail: [lvv@tpu.ru](mailto:lvv@tpu.ru)

**Annotation.** Investigated the variation of the electrical DC and eddy current (magnetic spectrometer (ACI)). Copper structure essentially depends on the production method of copper. For example, a composite material consisting of a matrix of copper and copper oxide particles. For the analysis of copper use different methods of control. The electrical conductivity is susceptibility parameter on the structure. Measurement of the properties of copper eddy currents when restructuring has advantages. In this work, the conductivity measurement is compared with a copper X-ray studies, with its microhardness defect density calculations with copper, which is made of oxygen and hydrogen. This provides information about changes in the structure of copper eddy current measurements. It is shown that the amount of active, reactive component and the phase relationship of the eddy currents greatly depends on the position of grains, pores and other defects, which allows the use of eddy for line control products, used in traditional methods of control hard to reach places. Information about the scattering power of defect scattering mechanism at different depths samples obtained through the use of currents of different frequencies. The values of the eddy currents depends on the amount of copper vacancies high-angle grain boundaries, dislocations, and low-angle and high angle boundaries. Change in the electrical conductivity of copper containing oxygen and hydrogen is compared with its structure. Studies of X-ray, microhardness, calculate the density of defects, compared with the change in the structure of copper on measurements of eddy currents. All measurements are compared by MSA with other methods: optical Olympus GX-71 and REM-125K electron microscopes, X-ray (diffractometer Shimadzu XRD-7000S) spectra of GD-Profilier. Highlight specific influence of some elements (N, O, H, etc.). Such comparisons are possible, since the eddy current penetration depth is a function of frequency. In this paper are examples of defects as pores, copper oxides as inclusions in the structure.

Поиск оперативных неразрушающих методов контроля необходимы как на стадии производства медных заготовок, так и в условиях их применения. Часто медь представляет собой композиционный материал, состоящий из медной матрицы и частиц оксида меди [1]. В ряде случаев формируются ультрамелкозернистые нано- и субмикроструктурные структуры меди [2], где реализуется высокая плотность дислокаций, сосредоточенных в субграницах. Электропроводность  $\sigma$  является структурно чувствительным параметром, поэтому она широко используется при исследовании

процессов протекающих в меди при подготовке образцов [3]. Измерение свойств меди вихревыми токами (ВТ) в ходе структурной перестройки имеет преимущества. В отличие от постоянного тока, когда  $\sigma$  уменьшается при введении любых видов дефектов, ВТ реагируют на возмущения вблизи дефекта не только величиной активного сопротивления, но и реактивного, а иногда и величиной сдвига фаз [4]. При этом можно получить информацию о рассеивающей способности дефекта на разных глубинах образцов [4]. В меди вакансии и высокоугловые границы зерен, дислокации, малоугловые и высокоугловые границы могут вносить различный вклад в значения ВТ [4]. Целью настоящей работы являлось исследование изменения  $\sigma$  меди, содержащей кислород и водород в сопоставлении с ее структурой. Оценка проводилась по изменению  $\sigma$  на постоянном токе и ВТ на МСА, по исследованию рентгенограмм, микротвердости, расчетами плотности дефектов, и получения информации об изменении структуры меди по значениям ВТ. Для сопоставления применялись: оптический Olympus GX-71 и электронный ЭМ-125K микроскопы, дифрактометр Shimadzu XRD-7000S, спектрометр GD-Profilier. Поэтому можно выделить конкретное влияние ряда элементов (N, O, Hи др.) на электропроводность слоев металла. Такие сопоставления возможны, так как глубина проникновения ВТ является функцией частоты. Примеры дефектов показаны на рис. 1. Поэтому измерения ВТ проводили как вдоль поры, так и перпендикулярно ее расположению.

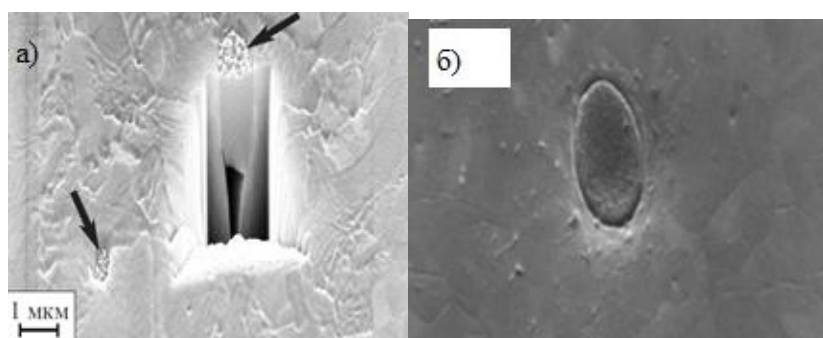


Рис. 1. Частицы оксидов меди 700 нм (стрелки) (а) и поры; оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  сечением  $1 \times 2$  мкм (б) [5]

Таблица 1

Изменение содержания водорода и кислорода по глубине медного образца M01 (GD-Profilier, соотношение сигналов Cu/H; Cu/O)

Глубина, мкм	0	0.1	0.25	0.5	1.0	8.0	10.0
Cu/H	3.4	4.6	9.3	12.7	14.0	17.5	24.0
Cu/O	40.8	40.7	40.5	40.5	40.5	200	2000

Удельное сопротивление образца меди  $0,0175906 \text{ мОм} \cdot \text{м}$  изменяется на 10-15 %. Размеры зерен существенно влияют на физико-механические свойства меди, в частности, на его электросопротивление как по постоянному току, так и изменению вихревых токов (ВТ) в зависимости от частоты. Электросопротивление, отнесенное к единице плотности дислокаций  $\Delta \rho_d / N_d$  сопротивление на единицу плотности дислокации  $\rho_d / N_d$ , удельное электросопротивление единицы плотности линейных дефектов  $\rho_L / N_L$ , сравнивали со значениями по формулам и таблицам из [3]. Плотность дислокаций  $N_d$  рассчитывали по данным таблицы 2 и по формуле из [7]:  $N_d = \pi \beta^2 \text{ctg}^2 \Theta / 16 b^2$ , где  $\beta$  – уширение рентгеновских линий, обусловленное микродеформацией решетки,  $\Theta$  – угол, соответствующий



максимуму рентгеновской линии,  $\mathbf{b}$  – вектор Бюргерса. По величине  $\rho_L / N_L$  и расстоянию между линейными дефектами, сравнивали изменение удельного электросопротивления, вносимое границами зерен на единицу их плотности в единице объема кристалла  $\rho_G / N_G = \rho_L / N_L D$ .

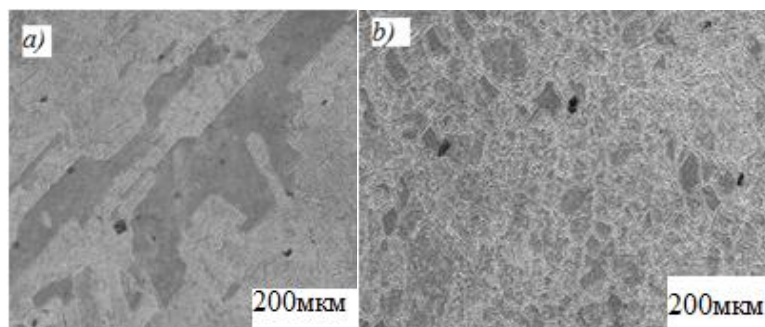


Рис. 2. Изображения микроструктуры образца, не прошедшего испытание по ГОСТ 24048-80 (a), прошедшего испытание по ГОСТ 24048-80 (b)

Таблица 2

Результаты рентгенографического исследования образцов Си

Название образца	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, объем. %	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки	Размер частиц по ОКР, нм	Микро-напряжение
Cu+H_	Cu_cubic	100	100	a = 3.6171	96.28	0.000344
Cu+H_8	Cu_cubic	100	100	a = 3.6193	74.31	0.000463

Выводы. Исследование изменения электросопротивления на постоянном и вихревом токе (магнитным спектрометром (МСА)) сопоставлено с исследования рентгенограмм меди, ее микротвердости, расчета плотности дефектов в меди, вносимые кислородом и водородом, позволяют получить информацию об изменении структуры меди по измерениям ВТ. Величина активной, реактивной составляющей вихревых токов существенно зависит от положения зерен, пор и других дефектов, что позволяет использовать ВТ для целей оперативного контроля изделий, эксплуатируемых в труднодоступных традиционными методами контроля, местах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания «Наука» 0.1325.2014.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логинов Ю.Н., Демаков С.Л., Илларионов А.Г., Иванова М.А. Взаимодействие частиц оксида меди с медью в процессе волочения // Металлы. – № 6. – 2012– С. 36–44.
2. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург, 2003. – УрО РАН. – 278 с.
3. Каролик А.С. Расчет термоэлектрических характеристик и электросопротивления границ зерен в одновалентных металлах // ФММ. – 1999. – Т. 88. – № 2. – С. 32–37.
4. Larionov V.V., Shupeng Xu, Kun Shi, Krening M.X. Effect of Hydrogen on Conductivity of Metals // Advanced Materials Research Vol. 1084 (2015) pp. 21–25.
5. Логинов Ю.Н., Демаков С.Л., Илларионов А.Г. и др. Возникновение пористых структур в кислородсодержащей меди при деформированном воздействии // Физическая мезомеханика. 2013. – 16, № 6. – С. 41–46.
6. Малыхин Д.Г., Корнеева В.В. Определение плотности дислокаций по рентгеновскому анализу микроискажений в поликристаллических материалах // Вісник Харківського університету. Серія фізична. – 2010. – Вып. 1. – № 887. – С. 115–117.



**СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПОСЛЕ  
ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ ТАНТАЛА**

Е.Ю. Шмидт<sup>1</sup>, С.Л. Гирсова<sup>2</sup>

Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Т.М. Полетика<sup>2</sup>,

профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер<sup>1,2</sup>

Национальный исследовательский Томский государственный университет,<sup>1</sup>

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

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,<sup>2</sup>

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [poletm@ispms.tsc.ru](mailto:poletm@ispms.tsc.ru)

**STRUCTURE OF TANTALUM-IMPLANTED TITANUM NICKELIDE SURFACE LAYERS**

E.Yu.Schmidt<sup>1</sup>, S.L.Girsova<sup>2</sup>,

Scientific Supervisors: Associate Prof., Dr. T.M. Poletika<sup>2</sup>, Prof., Dr. L. L. Meysner<sup>1,2</sup>

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Academicheskyy str., 2/4, 634055

E-mail: [poletm@ispms.tsc.ru](mailto:poletm@ispms.tsc.ru)

**Annotation.** *The effect of Ta implantation on NiTi surface micro- and nanostructure of the modified surface layers was investigated using transmission electron microscopy (TEM) and Auger spectroscopy.*

Материалы с эффектом памяти формы на основе никелида титана (NiTi) нашли широкое применение в медицине для изготовления имплантатов. С целью сохранения уникальных механических свойств NiTi и повышения функциональных свойств (биосовместимости, коррозионной стойкости, рентгеноконтрастности и других) используют различные способы модификации поверхности. Признанным методом создания протективных слоев на поверхности NiTi является ионная имплантация [1]. При воздействии высокоинтенсивными ионными пучками в поверхностном слое формируется сложная градиентная структура, происходит изменения фазового состава сплава. Механизмы обнаруженных эффектов остаются до конца не ясными, что связано с отсутствием надежных данных об эволюции структуры поверхностных и приповерхностных слоев в процессе имплантации. Целью данной работы является изучение на микро- и наноуровнях структуры поверхностных слоев NiTi после модификации пучками ионов Ta, обеспечивающей создание покрытий с хорошей биосовместимостью и свойствами рентгеноконтрастности [2].

Исследовали сплав состава Ni<sub>50,5</sub>Ti<sub>49,5</sub> со структурой B2. Ионную модификацию полированной поверхности материала проводили на ионном имплантере «ДИАНА-3» с применением импульсных однокомпонентных пучков ионов Ta с флюенсом  $D = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при среднем значении ускоряющего напряжения 80 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц. Температура образцов в процессе имплантации не превышала 473 К. Послойный элементный анализ модифицированной поверхности образцов проводили методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре «Шхуна-2» (НИТПУ). Исследования дефектной структуры модифицированной поверхности проводили методом

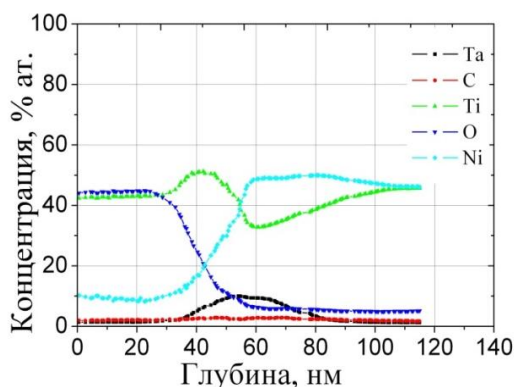


Рис.1. Концентрационные профили распределения элементов в поверхностных слоях NiTi, имплантированного Ta

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Использовали образцы, приготовленные в поперечном сечении (*cross-section samples*) ионным утонением на установке EM 09100IS (JEOL).

Концентрационные профили элементов в поверхностных слоях представлены на рис. 1. Согласно данным ОЭС на поверхности присутствует оксидный слой, обогащенный O и Ti, толщиной до 30 нм. Профиль распределения имплантированного Ta смещен на глубину оксидного слоя, а его

максимальная

концентрация (до 15 ат. %) локализована на расстоянии 50-60 нм от поверхности. Глубина смещения концентрационного профиля Ni в результате обеднения данным элементом поверхности составляет 60 нм. В целом толщина модифицированного слоя NiTi составляет примерно 100 нм.

Исследование структуры поверхностных слоев NiTi методом ПЭМ показало, что после ионно-пучковой обработки Ta формируется обособленный модифицированный слой, в котором можно выделить как минимум два основных подслоя: 1) поверхностный оксидный слой; 2) аморфный ионно-модифицированный слой (рис.2 а).

Верхний слой имеет толщину 20 - 25 нм. Микродифракционная картина области «г» (включает аморфный слой), наряду с диффузным гало, демонстрирует серию колец отдельных рефлексов, что свидетельствует частичной кристаллизации оксидного слоя (рис. 2 г). Так, внутри данного слоя можно наблюдать выделения нанокристаллитов размером до 20 нм, имеющие неоднородную внутреннюю

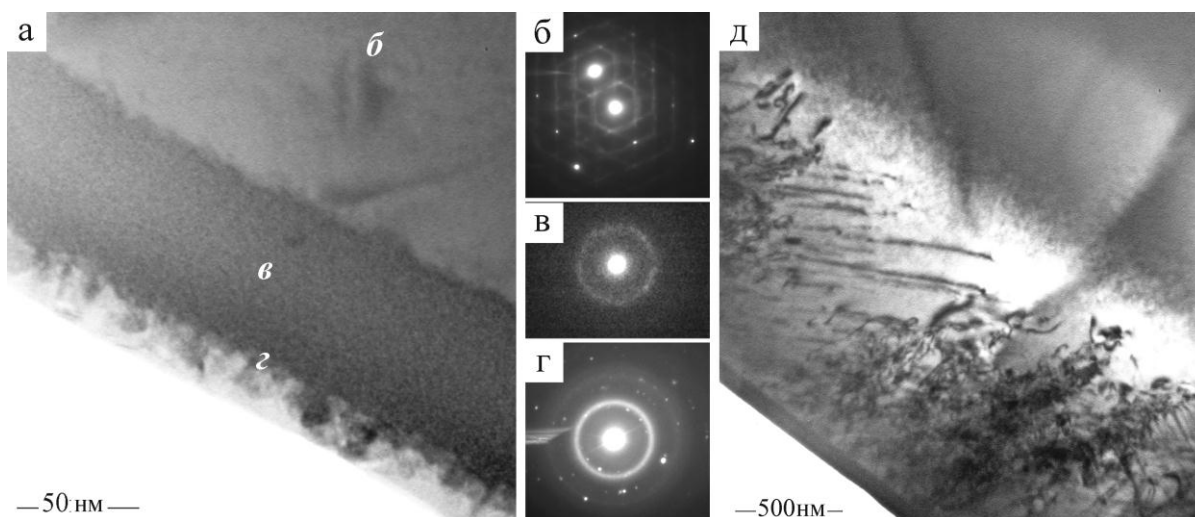


Рис.2. Поверхностные слои NiTi после имплантации Ta: а) - светлопольное изображение поверхностных слоев; б) - микродифракция приповерхностного слоя (область б); в) - нанодифракция аморфного ионно-модифицированного слоя (область в); г) - микродифракция оксидного слоя и частично аморфного слоя (область г); д) – приповерхностный дефектный слой структуру (рис. 2 а). Дифракционный анализ показал, что это оксиды  $TiO_2$  в модификациях бруксид и

рутил. Оксидов Та не обнаружено. Следует отметить, что наблюдаемые выделения распределены достаточно равномерно внутри слоя и ориентированы эпитаксиально к поверхности образца, что свидетельствует о структурно-деформационном воздействии на растущие частицы при возникновении внутренних напряжений [1].

Под поверхностным оксидным слоем расположен хорошо выраженный аморфный слой толщиной до 80 нм (рис. 1 а), который характеризует широкое диффузное гало, соответствующее отражению  $\{110\}$   $B_2$  (рис. 2 в). Анализ нанодифракционной картины позволил выявить неоднородность структуры диффузного кольца. Оказалось, что оно состоит из множества слабых «размытых» рефлексов, демонстрирующих формирование преципитатов, представляющих начальную стадию процесса распада аморфного состояния [3]. На светлоскопическом и темнопольном изображениях наблюдается характерный для аморфного состояния контраст типа «соль-перец», при этом в темном поле «светятся» отдельные нанокристаллы размером 2 - 4 нм. Ширина аморфного гало составляет около 0.32 нм, что позволяет рассматривать внутри него отражения от ряда близких по параметрам фаз, среди которых, помимо  $NiTi$   $B_2$ , наиболее вероятны  $NiTiO_3$ ,  $Ti_2Ni$  ( $Ti_4Ni_2O$ ),  $TiO$ . Следует также отметить неоднородность сорбционного контраста внутри аморфного слоя (рис. 2 а), которая позволяет разделить его по глубине на две зоны: ближе к поверхности - темный слой толщиной 30 - 40 нм, глубже - более светлый слой толщиной 40 - 50 нм. Согласно сорбционному  $Z$ -контрасту ( $Z$  – атомный номер элемента), в первом слое локализован наиболее тяжелый элемент Та ( $Z = 73$ ).

Между ионно-модифицированным аморфным слоем и основным материалом присутствует пограничный дефектный подслои (рис. 2 а), для которого характерна высокая плотность дислокационных петель вследствие конденсации точечных дефектов, диффундирующих из ионно-имплантируемого слоя [1, 3]. Эффект дальнего действия [1], наблюдаемый в приповерхностном слое  $NiTi$  после ионной имплантации Та на глубину 2-5 мкм, проявляется в генерации дислокаций, дислокационных петель, дислокационных скоплений, формировании сетчатой субструктуры (рис. 2д). Невысокая плотность дислокация связана с процессами возврата из-за температурного влияния.

Результаты исследования структуры поверхностного слоя  $NiTi$ , имплантированного Та (рис. 2), достаточно хорошо согласуются с данными ОЭС (рис.1). Неоднородное распределение элементов по глубине поверхностного слоя, сопровождается формированием ряда подслоев с различной структурой. Так, до глубины порядка 20 нм от поверхности образуется оксидный слой, содержащий кристаллические оксиды титана. Далее на глубину до 100 нм – аморфный слой, в котором локализован имплантируемый Та. Максимальная концентрация Та наблюдается на глубине 50 - 60 нм от облученной поверхности.

*Авторы выражают благодарность И.А. Шулепову (НИИПУ) за помощь в получении результатов Оже - электронной спектроскопии.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pogrebnjak A. D., Bratushka S. N. Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses // Russian Chemical Reviews. - 2013. - V. 82. - No.12. - P. 1135 - 1159.
2. Cheng Y., Cai W., Li H. T., Zheng Y. F. Surface modification of  $NiTi$  alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity // J Mater Sci – 2006 – V. 41. –P. 4961 – 4964.
3. Schmidt B. Nanostructures by ion beams // Radiation Effects & Defects in Solids. - 2007. - V. 162. - No. 3 – 4. -P. 171 – 184.

**ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ДВИЖЕНИИ КАПЛИ ВОДЫ С  
ТВЕРДЫМ ВКЛЮЧЕНИЕМ В СРЕДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВ**

О.В. Высокоморная, П.А. Стрижак, А.А. Щербинина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [vysokomornaja@tpu.ru](mailto:vysokomornaja@tpu.ru)

**HEAT AND MASS TRANSFER AND PHASE TRANSFORMATIONS DURING THE MOTION OF  
WATER DROPLETS WITH SOLID INCLUSION IN THE AREA OF HIGH-TEMPERATURE GASES**

A.A. Sherbinina, P.A. Strizhak, O.V. Vysokomornaya

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

E-mail: [vysokomornaja@tpu.ru](mailto:vysokomornaja@tpu.ru)

***Annotation.** Physical and mathematical models of heat and mass transfer at evaporation of water droplet with solid inclusion in the area of high-temperature gases are represented. The conditions of intensive evaporation of heterogeneous droplet were determined. The dependence of the typical droplet heating time before the beginning of intensive evaporation on the gas area temperature was established.*

Интенсификация фазовых переходов в капельных потоках жидкости за счёт введения твёрдых включений является перспективным направлением исследования процессов теплообмена. Технологии, основанные на результатах исследований процесса испарения капель жидкости с твёрдыми включениями, могут иметь ряд практических приложений: создание двухфазных газопаровых теплоносителей, термическая очистка жидкостей, системы тушения пожаров распылённой водой и др. [1, 2]. В последнее время были проведены экспериментальные исследования особенностей теплообмена при испарении капель воды с твёрдыми включениями в высокотемпературной (более 800 К) газовой среде [3, 4]. Однако условия экспериментов не всегда позволяют варьировать ключевые параметры исследуемой системы в широком диапазоне, что зачастую необходимо для анализа масштабов влияния тех или иных факторов. Проведение аналогичных исследований на базе численных моделей, учитывающих основные физические процессы, протекающие при прогреве и испарении неоднородной капли воды в высокотемпературной среде, являются с этой точки зрения наиболее целесообразными.

Цель работы – численное исследование процессов теплообмена при испарении неоднородной капли воды в среде высокотемпературных газов.

Схема области решения поставленной задачи теплообмена представлена на рис. 1. Предполагалось, что сферическая капля воды радиусом  $R_2$  с твёрдым углеродистым включением в центре радиусом  $R_1$  находится в среде высокотемпературных газов. Начальная температура капли составляла  $\Theta_0=0.3$ , температура газовой среды варьировалась в диапазоне  $\Theta_f=0.8\div 1.5$ . За счёт радиационного и кондуктивного механизмов теплообмена происходит прогрев капли, затем начинается фазовый переход на внешней её границе. Кроме того, часть тепла проводится слоем воды к твёрдому включению в центре капли, что приводит к разогреву поверхности углеродистой частицы. При

достижении условий парообразования на границе раздела фаз происходит формирование локальных очагов испарения, что приводит к интенсификации фазового перехода в неоднородной капле. При проведении численного моделирования размер капли варьировался в диапазоне  $R1=0.5 \div 1.5$ ; толщина пленки жидкости  $\delta R=0.1 \div 1$ .

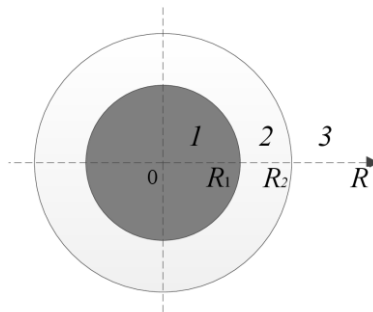


Рис. 1. Схема области решения задачи: 1 – твердое включение; 2 – вода; 3 – высокотемпературная газовая среда

Система дифференциальных уравнений в безразмерной постановке, описывающая представленную физическую модель включает в себя:

$$\frac{1}{Fo_1} \frac{\partial \Theta_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial \Theta_1}{\partial R}, \quad 0 < R < R_1; \quad (1)$$

$$\frac{1}{Fo_2} \frac{\partial \Theta_2}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta_2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial \Theta_2}{\partial R} + Sr_2 \frac{\partial H(R)}{\partial R}, \quad R_1 < R < R_2; \quad (2)$$

$$Fo_2 = \frac{\lambda_2 t_m}{\rho_2 C_2 r_m^2}, \quad Sr_2 = \frac{r_m}{\lambda_2 (T_m - T_0)}.$$

Начальные ( $\tau=0$ ) условия:  $\Theta=\Theta_0$  при  $0 < R < R_2$ . Граничные условия при  $0 \leq \tau \leq th$ :

$$R=0, \quad \frac{\partial \Theta_1}{\partial R} = 0; \quad R=R_1, \quad \frac{\partial \Theta_2}{\partial R} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{\partial \Theta_1}{\partial R} - Sr_2 [Q_e W_e - H(R_1)]; \quad R=R_2, \quad \frac{\partial \Theta_2}{\partial R} = Sr_2 [H(R_2) - Q_e W_e].$$

Здесь  $\Theta$  – безразмерная температура;  $\tau$  – безразмерное время;  $R$  – безразмерная координата;  $H(R)$  – плотность теплового потока от газовой среды, Вт/м<sup>2</sup>;  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К);  $t_m$  – масштаб по времени ( $t_m=1$  с);  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $C$  – теплоёмкость, Дж/(кг·К);  $r_m$  – масштаб по координате ( $r_m=10^{-3}$  м);  $T_m$  – масштаб температуры ( $T_m=1000$  К);  $T_0$  – температура в начальный момент времени, К;  $th$  – характерное время нагрева неоднородной капли до условий интенсивного парообразования;  $Q_e$  – тепловой эффект испарения воды, Дж/кг;  $W_e$  – массовая скорость испарения воды, кг/(с·м<sup>2</sup>); индексы «1», «2» соответствуют твёрдому включению и воде.

Методы и алгоритм решения системы нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений (1)–(2) в частных производных с соответствующими начальными и граничными условиями аналогичны [5, 6]. Для оценки достоверности результатов численных исследований выполнена проверка консервативности разностной схемы, алгоритм которой представлен в [5, 6].

В таблице 1 представлена зависимость характерного времени нагрева неоднородной капли воды до условий интенсивного парообразования  $th$  от безразмерной температуры внешней газовой среды  $\Theta_f$ .

Вследствие зависимости скорости испарения жидкости от  $\Theta_f$ , характерное время прогрева  $\tau_h$  с ростом температуры  $\Theta_f$  изменяется нелинейно.

Таблица 1

*Зависимость безразмерного времени нагрева капли до интенсивного парообразования от температуры газовой среды  $\Theta_f$  при разных толщинах пленки жидкости ( $R_2=1$ )*

$\Theta_f$	$\tau_h$		
	$\delta R=0.4$	$\delta R=0.5$	$\delta R=0.7$
1,35	5,23	6,31	8,92
1,4	1,92	2,04	2,88
1,45	0,96	1,02	1,26
1,5	0,83	0,94	1,03

Следует отметить, что при проведении анализа результатов моделирования в настоящей работе в качестве условия интенсивного испарения капли принималось достижение температуры  $\Theta$  на границе раздела сред  $R=R_1$  характерного значения 0,37, соответствующего кипению воды. В ходе численного моделирования фазового перехода при нагреве неоднородной капли в высокотемпературной среде было установлено, что условия интенсивного парообразования в зоне контакта твёрдого включения с водой реализуются только при температуре газов  $\Theta_f \geq 1,35$ . При меньших значения температуры газовой среды происходит испарение воды с внешней границы капли, однако твёрдое включение не разогревается до необходимой для начала испарения температуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МД–2806.2015.8).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин М.Н. Влияние направленного впрыска воды в теплогенераторе на давление получаемой парогазовой смеси // Промышленная энергетика. – 2010. – № 6. – С. 42–46.
2. Xiao X.K., Cong B.H., Wang X.S., Kuang K.Q., Yuen K.K., Liao G.X. On the behavior of flame expansion in pool fire extinguishment with steam jet // Journal of Fire Sciences. – 2011. – V. 29. – № 4. – P. 339–360.
3. Volkov R.S., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. The influence of initial sizes and velocities of water droplets on transfer characteristics at high-temperature gas flow // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2014. – V. 79. – P. 838–845.
4. Volkov R.S., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Influence of Solid Inclusions in Liquid Drops Moving through a High Temperature Gaseous Medium on Their Evaporation // Technical Physics. – 2014. – V. 59. – № 12. – P. 1770–1774.
5. Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Transient heat and mass transfer at the ignition of vapor and gas mixture by a moving hot particle // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2010. – V. 53. – № 5–6. – P. 923–930.
6. Vysokomornaya O.V., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Numerical Analysis of Heat-Mass Transfer Mechanisms in Gas-Phase Ignition of Films of Liquid Condensed Substances by a Laser Beam // Journal of Engineering Thermophysics. – 2010. – № 2. – P. 85–93.



## EFFECT OF UNIAXIAL STRESS ON CREEP BEHAVIOR OF AL-MG-SI ALLOY

S. Betayyeb, A. Diha, A. Beribeche, B. Hebal

Scientific supervisor: Prof. Z. Boumerzoug

University of Biskra, Biskra-07000, Algeria

e-mail: zboumerzoug@yahoo.fr

**Annotation.** *The creep behavior of an industrial Al-Mg-Si alloy made by wiredrawing process was investigated at 200°C with three stress levels, under uni-axial loads, in air. The curves present typical and classical creep behaviour. From this investigation, the effect of applied stress on time to rupture of drawn wires is observed during many tests.*

**Introduction.** In material science, creep is the tendency of a solid material to slowly more or deform permanently under the influence of stresses. In general, creep occurs in three stages: primary secondary and tertiary stage. Primary stage occurs at the beginning of the tests, and creep is most transiently. In secondary stage the rate of creep becomes roughly steady and it is called steady state creep. In tertiary stage, the creep rate increases until fracture of the material. However, mechanism of creep depend on some parameters, variation of grain shape (Schneibel, 1981) an a grain size distribution (Hazzledine, 1993), grain growth (Burton, 1993) and complex bwin/CSL boundary structure (Thorsen, 1999), and additional complications such as inert precipitate particle accumulation at grain boundaries (Burton, 1981) in alloys, make theoretical interpretation of the creep data even more difficult.

Under uniaxial tensile stresses applied at temperature above about one-half of the absolute melting point ( $T_m$ ). Most metals and alloys display normal creep strain/time curves. These curves are widely considered to show clearly defined primary, secondary and tertiary stages before fracture (Wilshire, 2007).

Al-Mg-Si alloys are widely used in industry due to their mechanical and chemical properties. The strengthening mechanisms of Al-Mg-Si alloys by precipitation have attracted attention of many researchers, however from our knowledge the creep behavior of this material is not studied. Consequently, the objective of this investigation is to present the creep behavior of this material.

**Experimental procedures.** The material used in this study is an industrial Al-Mg-Si alloy produced by wiredrawing process (Size: 2.5 x 100 mm). This material is submitted to successive reduction by cold wiredrawing process. The chemical compositions of the industrial Al-Mg-Si alloy wire are presented in Table 1.

Table 1

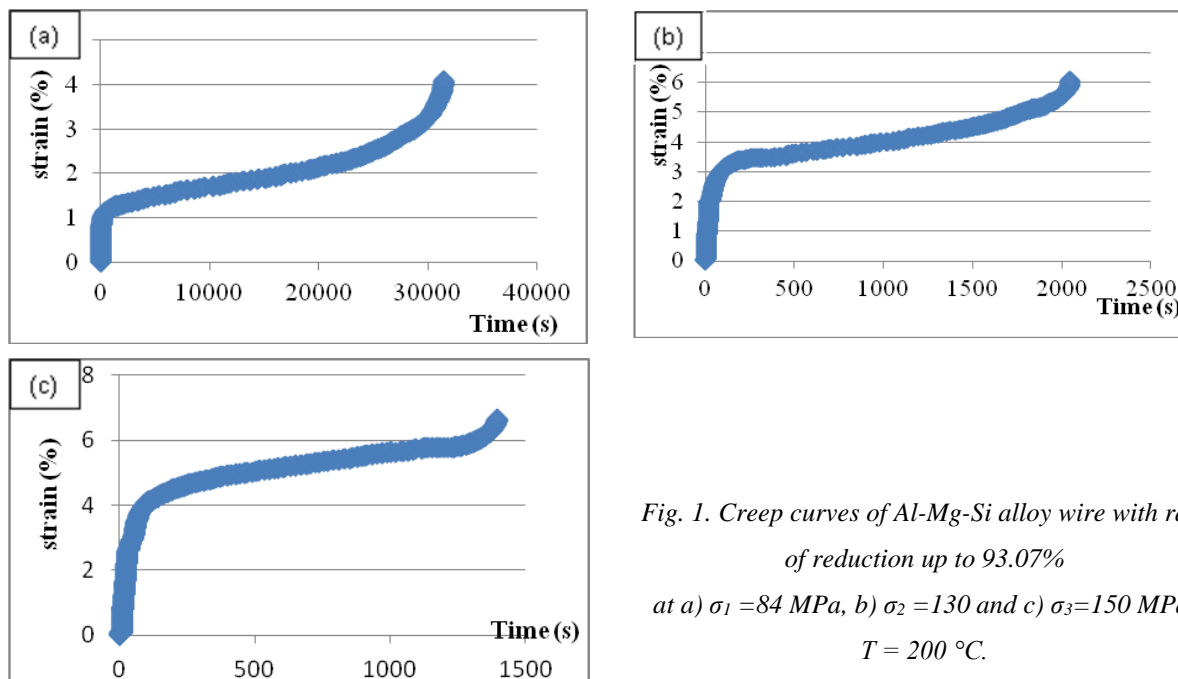
Chemical compositions of AlMgSi alloy (at %)

Cu	Fe	Si	Mg	Al
0.030	0.30	0.70	0.750	98.5

Creep tests were all made under uniaxial stress, which are applied by hanging loads on the end of the lever arm. All creep tests presented here were performed in tension. A creep machine conceptualized in our laboratory was used for this purpose. The sample strain was measured by an acquisition data computer. During the creep test, the temperature was maintained constant within  $\pm 2K$  of the test temperature. We notice that all creep tests were conducted in air.



**Experimental Results and discussion.** Figure 1 shows a creep curves, plotted as creep strain versus time for Al-Mg-Si alloy drawn wire with a rate of reduction up to 93.07 %. Creep tests were carried out at different stresses (84, 130 and 150 MPa.), with constant temperature of 200 °C (0.5T<sub>m</sub>). The curves present typical and classical creep behaviour. In addition, whenever the applied stress increases, the strain and strain rate increase, while the time to rupture decrease.



*Fig. 1. Creep curves of Al-Mg-Si alloy wire with rate of reduction up to 93.07%  
at a)  $\sigma_1 = 84$  MPa, b)  $\sigma_2 = 130$  and c)  $\sigma_3 = 150$  MPa,  
 $T = 200$  °C.*

**Conclusion.** A normal creep curves were recorded under tensile stress ranges giving creep lives up to about 40000 s at 200°C for Al-Mg-Si alloy. A minimum strain rate rather than a 'steady state' value is reached by the decreases of the secondary stage creep curves slopes, when the stress levels decreases. On this basis, the creep fracture properties should be interpreted in terms of the deformation mechanisms governing strain accumulation and the damage processes causing the tertiary acceleration and eventual failure.

## REFERENCES

1. Schneibel, J. H., Coble R.L., Cannon, R.M. The role of grain size distributions in diffusional creep // Acta. Metall. – 1981. – 29 (7). – P. 1285-1290.
2. Hazzledine P.M., Scheibel J.H. Theory of coble creep for irregular grain structures // Acta. Metall. Mater. – 1993. – 41 (4). – P. 1253-1262.
3. Burton B. A theoretical upper limit to Coble creep strain resulting from concurrent grain growth // Mater Sci. Eng. . – 1993. – 28 (18) . – P. 4900-4903.
4. Thorsen, P. A., Sorensen, J.B. Deposition of material at grain boundaries in tension interpreted in terms of diffusional creep // Mater Sci. Eng.. – 1999. – A 265 (1-2) . – P. 140-145.
5. Burton, B., Beere, W.B. (1981). Grain Boundary Diffusional // Creep of Materials Containing Particles. Phil Mag A. – 43 (6). – P. 1561-1568.
6. Wilshire B., Battenbough, A.J. Creep and creep fracture of polycrystalline copper // Mater. Sci. Eng. A . – 2007. – 443. – P. 156-166.

## **СЕКЦИЯ ХИМИЯ:**

- синтез и свойства функциональных материалов,
- физико-химические методы исследования материалов,
- нефтехимия и экология,
- органический синтез,
- катализ

## ИЗУЧЕНИЕ ФОТОНИКИ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНОВ ЦИНКА(II) И БОРА(III)

Ю.В. Аксенова, Д.Е. Башкирцев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Р.Т. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [juliya1711@rambler.ru](mailto:juliya1711@rambler.ru)

## RESEARCHING PHOTONICS OF ZINC(II) AND BORON(III) DIPYRRINS COMPLEXES

Iu.V. Aksenova, D.E. Bashkirtsev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.T. Kuznetsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [juliya1711@rambler.ru](mailto:juliya1711@rambler.ru)

**Annotation.** To date, the study of complexes of dipyrins with different structure is one of the most successful developing areas of modern chemistry. The most perspective members of this family are boron fluorinated complexes of dipyrins (BODIPY). Depending on the structure of the ligand and a solvent, they have optimal characteristics for the fluorophores (high fluorescence quantum yield, a good photostability). This fact allows speaking about promising application of these phosphors as effective laser dyes, probes, markers, sensors. Furthermore, dipyrins can form stable complexes with ions of *d*-elements, such as Zn(II). In comparison with BODIPY, advantage complexes of *d*-metals with dipyrins is easy to "self-assembly" in the "soft" conditions on complexing ions in solutions and in biological systems, as well as high sensitivity spectral-luminescence characteristics to changes in the structure of the chromophore and the nature of the solvent, which makes them very promising to fluorescent probes. To successfully apply dipyrins complexes and creation of various optical devices based on them must be systematic study of photochemical and photophysical properties and the establishment of their relationship from the structural features of the complexes. Therefore, the purpose of the work is to study the spectral-luminescent, lasing, sensory properties of different complexes of dipyrins, the optimal combination of which will indicate the direction of the most effective use of these dyes. In the study of photophysical and photochemical properties of a number of complexes of dipyrins found that the introduction of various substituents in the dye structure significantly affects on photonics of phosphors. The results obtained lasing and photochemical properties point to the possibility of creation stimulated emission with high efficiency. This means that it is possible to create an active medium on the basis of complexes of dipyrins.

Дипиррины – простейшие представители хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой. Их устойчивые ковалентные комплексы с катионами *p*-, *d*- и *f*-элементов обладают интенсивными хромофорными свойствами в видимой области спектра. Наиболее перспективные представители данного семейства это борфторидные комплексы дипирринов (BODIPY). В зависимости от структуры лиганда и растворителя они обладают нужными для флуорофоров характеристиками (высокий квантовый выход флуоресценции, высокая стабильность при облучении). В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов *d*-металлов с дипирринами, в частности комплексов Zn(II), является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры хромофора и свойств среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами. Кроме того, дипирриновые красители успешно зарекомендовали себя в качестве лазерных красителей на зеленую область спектра. Металлокомплексы

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

дипирринов также находят свое применение в биологических системах. Так комплексы цинка и меди используются в качестве ДНК интеркаляторов, данные соединения ингибируют репликацию ДНК в быстрорастущих раковых клетках [1]. На сегодняшний день продолжается активный поиск новых, более эффективных соединений этого ряда для создания на их основе материалов для лазерных сред, флуоресцентных зондов, маркеров, сенсоров. Систематическое изучение фотохимических и фотофизических свойств различных дипирринов позволит выявить наиболее перспективные комплексы для успешного практического применения в различных оптических устройствах.

Объектами данного исследования являлись координационные соединения бора (III) и цинка (II) с дипирриновыми лигандами различного строения (рис. 1). Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН [2] с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии.

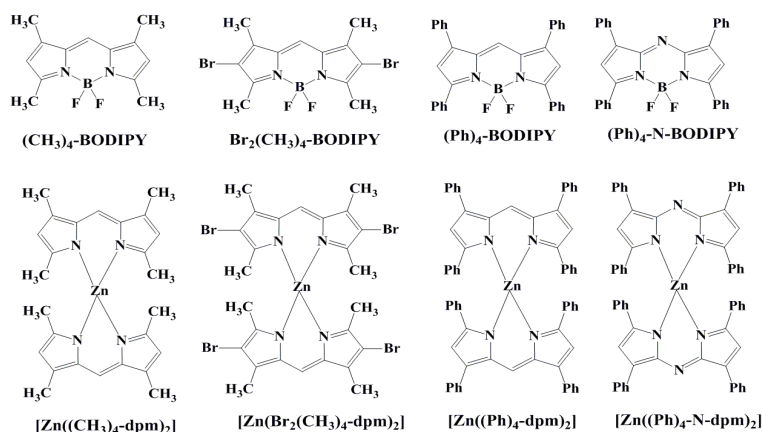


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных комплексов

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Интенсивность фосфоресценции, квантовые выходы и время жизни регистрировались при 77 К в этаноле с помощью спектрометра Cary Eclipse (Varian) и криостата Cryostat DN (Oxford Instruments). Генерационных характеристики изучены при возбуждении третьей ( $\lambda_{\text{ген}} = 355$  нм) гармоникой Nd:YAG-лазера. Энергия возбуждения и генерации измерялись в каждом импульсе оптическими измерителями OPHIR NOVA II (Израиль) и GENTEC E DUO (Канада).

Согласно экспериментальным данным, борфторидные комплексы дипирролилметенов характеризуются высокоинтенсивными максимумами поглощения в области 504-650 нм, отвечающими электронному переходу  $S_0\text{-}S_1$ , и излучения ( $S_1\text{-}S_0$ ) в области 545-675 нм (Таблица 1). Введение атомов галогенов слабо влияет на положение максимумов  $S_0\text{-}S_1$  и  $S_1\text{-}S_0$  переходов, хотя приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции. Введение фенильных заместителей и атома азота в структуру BODIPY приводит к общему батохромному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов в результате изменения размера и свойств  $\pi$ -системы. Двукратное увеличение числа хромофорных лигандов в дипирриновых комплексах цинка (II) приводит к увеличению коэффициентов экстинкции по сравнению с BODIPY, содержащих один dpm-лиганд. Квантовые выходы флуоресценции дипирринов цинка показывают меньшие значения по сравнению с соответствующими BODIPY. Несмотря на близость структуры комплексов, выходы флуоресценции различаются на порядки. Этот факт связан с тем, что при замене комплексообразователя – бора на цинк – происходит повышение

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции [3].

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики изученных комплексов

Соединение в этаноле	$\lambda_{\text{погл}}$ нм	$\epsilon$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл}}$ нм	$\phi_{\text{фл}}$ ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм)	$\lambda_{\text{фосф}}$ нм, 77К ( $\lambda_{\text{возб}}$ , нм)
$(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$	504	84000	514	0.8 (440)	-
$[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$	485	146200	491	0.008 (460)	740+820 (460)
$\text{Br}_2\text{-BODIPY}$	528	68700	545	0.4 (485)	795 (470)
$[\text{Zn}((\text{Br})_2\text{-dpm})_2]$	501	106000	526	0.004 (465)	744 (475)
$\text{Ph}_4\text{-BODIPY}$	566	78200	598	0.9 (520)	-
$[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$	525	297000	602	0.05 (570)	600+830 (560)
$\text{Ph}_4\text{-N-BODIPY}$	646	78500	675	0.2 (600)	680+740 (640)
$[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$	588	431000	-	-	765+810 (650)

Соединения  $(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$  и  $\text{Ph}_4\text{-BODIPY}$  имеют интенсивную флуоресценцию, что позволило получить генерацию вынужденного излучения при накачке третьей гармоникой Nd-YAG-лазера (355 нм). Другие представленные дипирриновые комплексы демонстрируют низкую эффективность флуоресценции. При изучении замороженных этанольных растворов (77 К) выявлено наличие фосфоресценции. Таким образом, полученные результаты указывают на возможность использования BODIPY-комплексов в качестве активных лазерных сред. Наличие долгоживущего излучения дипирриновых комплексов позволяет рекомендовать их для изучения взаимодействия с  $\text{O}_2$  с целью создания сенсоров на кислород, а также возможности получения электрофосфоресценции для создания светоизлучающих устройств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-90011-Бел\_а) и гранта Президента РФ НШ-1305.2014.2.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loudget A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – P. 4891–4932.
2. Berezin M.B., Antina E. V., Vyugin A. I., Semeikin A.S., Yutanova S. L. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl) - (1,2,3,7,8- pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl) methane and bis(1,2,3,7,9- P pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides // High Energy Chemistry. – 2015. – Vol. 49. – P. 16–23.
3. Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V., Baskirtsev D.E., Prokopenko A.A., Telminov E.N., Mayer G.V., Dudina E.V., Antina E.V., Nikonova A.Yu., Berezin M.B., Semeikin A.S. Photonics of zinc(II) and boron(III) chelates with methyl- and phenyl-sustituted dipyrromethenes and azadipyrromethenes // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – Vol. 82. – P. 1287–1292.

**ГИДРОГЕЛИ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ СУКЦИНАТА ХИТОЗАНА**И.Р. Аллаяров, Д.Р. Валиев, М.В. Базунова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. М.В. Базунова

Башкирский государственный университет, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, 450076

E-mail: [mbazunova@mail.ru](mailto:mbazunova@mail.ru)**HYDROGELS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS BASED ON WATER-ETHANOL  
SOLUTIONS OF CHITOSAN SUCCINATE**I.R. Allayarov, D.R. Valiev, M.V. Bazunova

Scientific Supervisor: associate Professor, candidate of chemical Sciences, M.V. Bazunova

Bashkir State University, Russia, Ufa, Zaki Validi str., 32, 450076

E-mail: [mbazunova@mail.ru](mailto:mbazunova@mail.ru)

**Annotation.** *Hydrogels for biomedical applications based on water-ethanol solutions of chitosan succinate. The rheological behavior of chitosan succinate solutions in ethanol-water mixtures are studied. Are found that throughout the range of concentrations of the polymer in an amount of addition of ethanol 20 vol. % greatly increases the modulus and the viscous modulus of gels. There has also been an increase in the activation energy of viscous flow, indicating occurring processes of structure formation in water-ethanol solutions of chitosan succinate. I.R. Allayarov, D.R. Valiev. M.V. Bazunova. Bashkir State University. mbazunova@mail.ru.*

Проблема создания биосовместимых полимерных гидрогелей с заданным комплексом свойств в настоящее время весьма актуальна. Особый интерес представляют полимеры природного происхождения (например, полисахариды), обладающие биоразлагаемостью и отсутствием токсичности. Гидрогели на их основе могут быть использованы в качестве транспортных форм лекарственных препаратов, ранозаживляющих покрытий, имплантируемых протезов.

Многие полисахариды, в том числе хитозан (ХТЗ), являются ассоциирующими полиэлектролитами, т.е. их макромолекулы состоят из заряженных участков цепи (гидрофильных блоков) и распределенных вдоль цепи гидрофобных групп – стикеров, способных агрегировать друг с другом и образовывать термообратимые связи. Такие полиэлектролиты могут образовывать кластеры конечного размера и, в принципе, формировать физический гель. Однако, из ХТЗ, очевидно в силу его полиэлектролитной природы, путем растворения в наиболее часто употребляемом растворителе – разбавленной уксусной кислоте, не удастся получить упруго-вязкие системы. Известно, что наиболее распространенным способом получения гелей и криогелей на основе хитозана, является сшивание его макромолекул глутаровым альдегидом. Однако, продуктами взаимодействия глутарового альдегида с амино-группами ХТЗ являются основания Шиффа, являющиеся достаточно токсичными. Нами выбран подход к созданию упруго-вязких систем на основе ХТЗ и его водорастворимого производного – сукцината хитозана (СХТЗ) без сшивающих агентов, заключающийся в изменении качества растворителя, а именно, замене воды на водно-спиртовые смеси

В ряду показателей и количественных параметров, характеризующих технологические процессы, связанные с получением и применением полимерных гелей важное место занимают реологические свойства (вязкость, предел текучести, модуль вязкости, модуль упругости, тиксотропность). В связи с этим, целесообразным является изучение гидродинамических свойств растворов СХТЗ в водно-этанольных смесях и их влияния на свойства получаемых на основе этих растворов плёночных и объёмных материалов биомедицинского назначения

Известно, что ухудшение качества растворителя, вызванное различными причинами, должно приводить к возрастанию степени ассоциации, так как контакты полимер – полимер становятся более вероятными, чем контакты полимер-растворитель. Этанол, как и вода, способен образовывать водородные связи. Однако вода обладает развитой пространственной структурой, а в этаноле существуют короткие цепочечные агрегаты. При этом, если в воде неспецифические взаимодействия составляют всего 7 %, то в этаноле такие взаимодействия достигают 43 %. Молекулы этанола из-за наличия этильного радикала образуют меньше водородных связей как с полимером, так и с соседними молекулами растворителя. В результате, уплотняется пространственная сетка воды. Эти факты могут сказаться на свойствах растворов изучаемых полисахаридов.

В качестве объекта исследования использовали СХТЗ с М.м. = 207 кДа, степенью замещения 75 % и характеристической вязкостью 3,20 дл/г ТУ 9284-027-11734126-08 производства ЗАО «Биопрогресс» «Щелково, Россия». В качестве растворителя использовалась бидистиллированная вода или водно-этанольные смеси с объёмным соотношением этанол-вода 10:90, 20: 80, 30:70 % об. Растворение осуществлялось в течение 24 часов. Реологические измерения растворов ХТЗ, СХТЗ и систем ХТЗ-золь AgI проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при 250С. Кривые течения и кривые вязкости получены в режиме непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 100 с-1. За наибольшую ньютоновскую вязкость принимали вязкость, определенную при скорости сдвига равной 0,1 с-1, за наименьшую – при скорости сдвига 100 с-1 [1-3]. Изучено реологическое поведение растворов СХТЗ в смесях этанол-вода различного объёмного соотношения, и, например, установлено, что во всём диапазоне концентраций полимера добавление этанола в количестве 20 об. % значительно, в 2 и более раза, увеличивает модуль упругости и модуль вязкости гелей (рис. 1). Наблюдается также увеличение энергии активации вязкого течения, свидетельствующее о протекающих процессах структурообразования в водно-этанольных растворах СХТЗ. При увеличении количества спирта вплоть до потери растворимости СХТЗ модуль упругости и модуль вязкости при низких частотах резко увеличиваются (рис. 2).

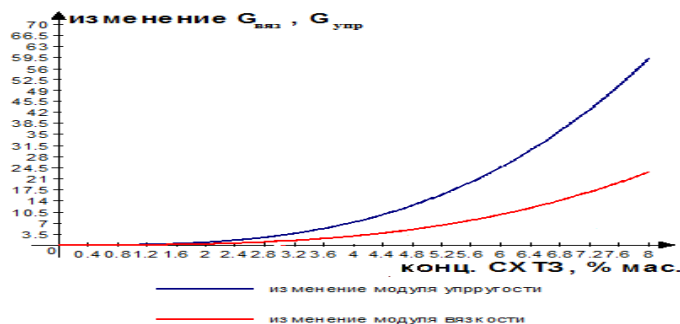


Рис. 1. Изменение прироста модуля упругости и модуля вязкости растворов СХТЗ в смеси этанол-вода (20: 80 % об.) по отношению к раствору СХТЗ в воде от концентрации полимера, 200С,  $f=1$  Гц



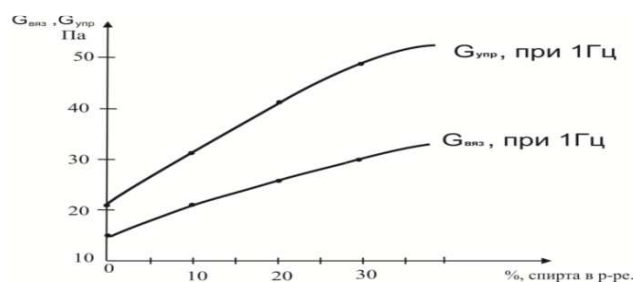


Рис. 2. Модуль упругости и модуль вязкости растворов СХТЗ в смеси этанол-вода с разным объёмным содержанием этанола, 20<sup>0</sup>С

Таблица 1

Энергия активации вязкого течения 6 % растворов СХТЗ в воде и в смеси этанол :вода 20:80 % об.

п/п	Образец	Е, кДж/моль
1	ХТЗ	28,8
2	СХТЗ в воде	32,0
3	СХТЗ в смеси этанол:вода 20:80 об. %	41,7

Таким образом, добавление спирта к раствору полисахарида будет способствовать формированию определённой структуры гелей, а также скажется на пористой структуре, морфологии и топографии поверхности плёночных и объёмных материалов, полученных на основе изучаемых растворов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулиш Е.И., Туктарова И.Ф., Чернова В.В. и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 4. – С. 14.
- Базунова М.В., Тухватуллин Р.Ф., Валиев Д.Р. Реологические особенности систем на основе полимер-коллоидных комплексов хитозана и его производных с частицами зольей йодида серебра. // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции: «Наука и образование в жизни современного общества». – Тамбов, 2015. – С. 13–15.
- Роговина Л. З., Васильев В. Г., Браудо Е. Е. К определению понятия «полимерный гель» // Высокомолекулярные соединения. –2008. – Т.50. – № 7. – С. 1397–1406.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ РЗЭ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОР-СОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

А.В. Ануфриева, П.Б. Молоков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.С. Буйновский

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Россия, г. Москва, ш. Каширское, 31, 115409

E-mail: [klameri7@gmail.com](mailto:klameri7@gmail.com)

## PROCESSING OF REE-PRODUCTION FROM PHOSPHORUS-CONTAINING CONCENTRATES

A.V. Anufrieva, P.B. Molokov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.S. Bujnovskij

National research nuclear university «MEPhI», Russia, Moscow, Kashirskoe shosse, 31, 115409

E-mail: [klameri7@gmail.com](mailto:klameri7@gmail.com)

**Annotation.** The article presents processing of REE-production from phosphorus-containing concentrates in terms of processing of monazite and apatite by nitric acid technology. The issues is given some preliminaries about REE, uranium and thorium content in the raw, and considered complications of the extraction of REE induced by presence of radioactive components. Research results of the REE- extraction from solutions of monazite concentrate' nitric leaching are given.

Хорошо известно, что многие фосфатные руды и концентраты содержат в различных количествах наряду с РЗЭ уран и торий. Например, в разных партиях монацитовых концентратов г. Красноуфимска сумма редких земель составляет 50-60 мас. %,  $\text{ThO}_2$  – 4-7 %,  $\text{SiO}_2$  – 0,6-2 % [1]. В таблице 1 приведены содержания урана и тория в апатитах различного генезиса ряда мировых месторождений и проявлений.

Таблица 1

Содержание урана и тория в ряде мировых апатитовых месторождений и проявлений

Местоположение и название месторождения / проявления	U, %	Th, %	Ссылка
Trans-Hudson Orogen, Circum-Superior Belt, Cape Smith Foldbelt, Lac Leclair Volcanic Assemblage	–	$4,39 \cdot 10^{-3}$	[2]
East African Rift, Ethiopian Rift, Anza Graben	0,0126	0,0661	[3]
Texas	–	0,00052	[4]
Basin And Range-Great Basin, Southwestern Great Basin, Arizona, San Carlos Volcanic Field	–	0,0013	
Mexican Volcanic Belts, Trans Mexican Volcanic Belt, Chiapas, El Chichon / Pacific Ocean	0,00105	0,00337	[5]
Mexican Basin And Range, Western Mexican Basin And Range (gulf Extensional Province), Jalisco, San Gaspar	–	0,00308	[6]
Northern Variscan Foreland, Midland Valley Scotland	0,0013	0,00486	[7]
North Atlantic Province, British Tertiary Volcanic Province, Morar, Atlantic Ocean	0,003025	0,0124	
North Atlantic Province, British Tertiary Volcanic Province, Morar, Atlantic Ocean	0,000107	0,000388	
Cenozoic Central European Volcanic Province, Eifel, East Eifel, Laacher See	–	0,00422	[8]

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Видно, что по сравнению с монацитовыми концентратами содержание радиоактивных элементов в целом в апатитовых рудах, и как следствие, в концентратах, мало и не играет значимой роли при переработке данного сырья на удобрения, т.к. в этом случае не возникает потоков их концентрирования. Но в связи с привлекательностью апатита как источника РЗЭ сырья из-за близости многих свойств урана, тория и РЗЭ при выделении редкоземельных элементов возникает опасность концентрирования радионуклидов до более значимых уровней.

При переработке руд и концентратов, содержащих уран, торий и РЗЭ, по азотнокислой технологии достаточно часто предлагается извлекать уран экстракционными методами. Наиболее широко применяемые экстрагенты – трибутилфосфат (ТБФ) и Ди2ЭГФК, и их смеси. Для выделения радия рекомендуется использовать хорошо зарекомендовавший себя способ – соосаждение сульфатом бария. Для осуществления процесса можно вводить в раствор соль бария, например, хлорид, с эквивалентным количеством сульфата натрия для образования осадка  $(Ba, Ra)SO_4$ .

Необходимо отметить принципиальное отличие процессов получения РЗЭ из монацита и апатита – если в первом случае сейчас монацит в России не перерабатывается, и рассматривать его можно как непосредственный источник РЗЭ, то апатит перерабатывает в значительных объемах, но как сырье для производства удобрений. Из этого следует, что при выборе способа извлечения РЗЭ из апатитового сырья следует ориентироваться на уже существующие технологии и промышленно освоенные технологии, выводя концентрат РЗЭ как дополнительный продукт при наименьшем влиянии на основные производственные потоки. В связи с этим оптимальным способом выделения РЗЭ-концентрата из азотнокислотных растворов переработки апатита является его выделение осаждением в форме гидратно-фосфатных осадков. После этого данный концентрат можно растворить в азотной кислоте и направлять на экстракционное извлечение РЗЭ при помощи ТБФ. Этот раствор, так же как и раствор от вскрытия монацитового концентрата, будет содержать значительное количество фосфорной кислоты, и будет иметь сложный состав, что позволяет говорить о схожести поведения рассматриваемых систем при экстракции.

Для проведения экспериментов по экстракционному извлечению РЗЭ из раствора азотнокислотного выщелачивания монацитового концентрата использовали раствор, полученный автоклавным способом разложения апатита, описанным нами в работе [9].

Экстракцию проводили в делительных воронках объемом 100 мл. Концентрация  $HNO_3$  в исходном растворе составляет 4 М, поэтому экстрагент (ТБФ требуемой концентрации) предварительно насыщали азотной кислотой с концентрацией, соответствующей рабочему раствору. Насыщение проводили в 2 ступени, при соотношении О:В = 1:1.

Встряхивание проводили с использованием лабораторного встряхивателя LS 110 с функцией нагрева, среднее время проведения процесса экстракции 10 минут, при необходимости при реэкстракции производили нагрев смеси до требуемой температуры. В связи с достаточно высокой плотностью исходного раствора ( $1,4 \text{ г/см}^3$ ) процесс расслаивания фаз происходил очень быстро.

В экспериментах варьировали следующими параметрами: составом исходного раствора; числом ступеней; соотношением О:В; видом реэкстрагирующего раствор и температурой процесса реэкстракции. Кроме того, для определения степени экстракции РЗЭ за 5 ступеней по схеме, имитирующей противоточный каскад в лабораторных условиях, провели опыты по так называемой

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

«схеме Альдерса». Условия проведения экстракции: О:В = 1,5:1, без нагрева, 3 делительных воронки объемом 100 мл.

Из сравнения полученных результатов можно сделать вывод, что при соотношении О:В = 1,5:1 РЗЭ извлекаются более полно – 99,3 % по сравнению с 95,6 %. Анализ на содержание основных примесей в реэкстракте – железа и кальция, показал, что  $[Fe_{общ}] = 0,2$  г/л,  $[Ca] = 0,15$  г/л, таким образом, очистка от железа произошла в 33,4 раза, от кальция – 2,7 раз. Анализ на содержание фосфора в реэкстрактах показал, что после первой ступени фосфор еще обнаруживается в концентрациях 0,1-0,2 г/л, но уже после второй ступени его содержание находится ниже предела обнаружения. Также на стадии реэкстракции не наблюдалось образования осадков фосфатов РЗМ. Это говорит о том, что выбранный режим вскрытия позволяет снизить концентрацию фосфат-иона в растворе до величины, не оказывающих влияния на экстракцию. Отмечено, что при проведении экспериментов по «схеме Альдерса» степень извлечения РЗЭ и Th несколько уменьшается (для РЗЭ составляет ~ 95 % по сравнению с 99 %, полученными по прямоточной схеме). Это соответствует тому, что по мере установления стационарного режима чистота рафината уменьшается, а его выход увеличивается (что было отмечено при измерении объемов полученных рафинатов).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Репина С.А., Попова В.И., Баженова Л.Ф. Минералогия монацитовых концентратов ОГУ «Уралмонацит» // Уральский минералогический сборник. – 2008. – № 15. – С. 17–26.
2. Baragar W.R.A., Mader U., LeCheminant G.M. Paleoproterozoic carbonatitic ultrabasic volcanic rocks (meimechites?) of Cape Smith Belt, Quebec // Canadian Journal of Earth Sciences. – 2001. – Т. 38, – № 9. – P. 1313–1334.
3. Bedinina R.M., Bodiniera J.-L. Distribution of incompatible trace elements between the constituents of spinel peridotite xenoliths: ICP-MS data from the East African rift // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – Т. 63, – 22. – P. 3883–3900.
4. Irving A.J., Frey F.A. Trace element abundances in megacrysts and their host basalts: Constraints on partition coefficients and megacryst genesis // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1984. – Т. 48, – № 6. – P. 1201–1221.
5. Luhr J.F., Carmichael I.S.E., Varekamp J.C. The 1982 eruptions of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico: Mineralogy and petrology of the anhydritebearing pumices // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1984. – Т. 23, – № 1-2. – P. 69-108.
6. Dobson P.F., Mahood G.A. Volcanic stratigraphy of the Los Azufres geothermal area, Mexico // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1985. – Т. 25, – № 3-4. – P. 273–287.
7. Coltorti M., Bonadiman C., Hinton R.W., Siena F., et al. Carbonatite Metasomatism of the Oceanic Upper Mantle: Evidence from Clinopyroxenes and Glasses in Ultramafic Xenoliths of Grande Comore, Indian Ocean // Journal of Petrology. – 1999. – Т. 40, – № 1. – P. 133–165.
8. Wörner G., Wright T.L. Evidence for magma mixing within the Laacher See magma chamber (East Eifel, Germany) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 1984. – Т. 22, – № 3-4. – P. 301–327.
9. Anufrieva A.V., Buinovskii A.S., Molokov P.B., Ageeva L.D., et.al. Processing of REE-containing ores and concentrates // Procedia Chemistry – 2014. – № 11. – P. 119–125.

**АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ  
И АСФАЛЬТО-СМОЛО-ПАРАФИНОВОГО ОТЛОЖЕНИЯ**А.М. Аюрова, Н.Н. Герасимова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.Н. Герасимова

Федеральное государственное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения

Российской академии наук, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: [dm@ipc.tsc.ru](mailto:dm@ipc.tsc.ru)**NITROGENOUS BASES OF HIGH PARAFFINIC OIL AND ASFALT-RESINOUS-PARAFFIN  
SEDIMENT**A.M. Ayurova, N.N. Gerasimova

Scientific Supervisor: associate professor, Dr. N.N. Gerasimova

Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, Akademichesky av., 4, 634055

E-mail: [dm@ipc.tsc.ru](mailto:dm@ipc.tsc.ru)

***Annotation.** Distribution and structure of the high-molecular and low-molecular nitrogenous bases in high paraffinic oil and the asphalt-resinous-paraffinic sediment received from it are studied. It is shown that high paraffinic oil and the asphalt-resinous-paraffinic sediment content are the low-molecular and high-molecular basis with low alkyl replacement. Sediment is enriched bases with high- alkyl replacement.*

В последние годы в объеме добычи и переработки жидких углеводородов возрастает доля высокопарафинистых нефтей. Добыча и транспорт такого нетрадиционного сырья осложнена в связи с образованием в нем асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) [1]. При разработке методов борьбы с такими отложениями широко используется информация о парафиновых углеводородах в высокопарафинистых нефтях [2]. При этом практически не учитываются данные о содержании и составе нефтяных гетероатомных соединений, в том числе, азотистых оснований (АО), которые являются природными поверхностно-активными веществами и оказывают существенное влияние на поведение нефтяной дисперсной системы при техногенном воздействии на нефтяные флюиды [3]. Детальная характеристика АО в нефти и в АСПО важна для понимания участия данных соединений в образовании АСПО.

Целью данной работы является сравнительное исследование распределения и состава АО в высокопарафинистой нефти и АСПО.

Для исследования использовали типичную высокопарафинистую нефть Южно-Табаганского месторождения и АСПО, полученное из нефти в лабораторных условиях методом холодного стержня [4]. Выход осадка составил 17,5 % мас. Из характеристик, приведенных в таблице 1, видно, что нефть и АСПО не различаются по содержанию твердых парафинов (П) и асфальтенов. Осадок более обогащен смолистыми компонентами, а также общим (Нобщ.) и основным (Носн.) азотом.

Таблица 1

## Характеристика объектов исследования

Объекты	Содержание, % мас.				
	П	Смолы	Асфальтены	Нобш	Носн
Нефть	9,2	6,47	1,22	0,26	0,017
АСПО	9,2	9,50	1,27	0,30	0,034

АО из деасфальтизированных образцов нефти и АСПО выделяли в два этапа. Вначале осаждали высокомолекулярные основания (ВМО) газообразным хлористым водородом, затем экстрагировали низкомолекулярные основания (НМО) уксуснокислым раствором серной кислоты [6]. Выделенные основания представлены полициклоароматическими конденсированными структурами с числом углеродных атомов в алкильном замещении до 15. Массовое содержание в нефти и в осадке ВМО (0,66 и 0,76 % мас.), и НМО (0,11 и 0,19 % мас.) различается не значительно. В обоих случаях преобладают высокомолекулярные компоненты. С выделенными из нефти соединениями связано суммарно больше основного азота (39,1 % отн.) исходного образца, чем с высоко- и низкомолекулярными соединениями, выделенными из АСПО (14,4 % отн.). Таким образом, большая часть АО (60,9 – 85,6 % отн.) осталась в рафинатах. Они могут быть представлены соединениями с развитым алифатическим обрамлением. Доля таких компонентов в составе оснований АСПО выше, чем в составе оснований нефти.

ВМО разделяли на растворимые и не растворимые в гексане компоненты. Для гексанрастворимых оснований (ВМО<sub>гр</sub>) характерны более низкие средние молекулярные массы ( $M = 484$  и  $538$  а.е.м. для нефти и АСПО, соответственно), чем для гексаннерастворимых оснований (ВМО<sub>гнр</sub>,  $M = 956$  и  $1243$  а.е.м.). Доминируют среди высокомолекулярных оснований ВМО<sub>гнр</sub> (75,8 и 61,1 % отн.). Структурно-групповой состав ВМО<sub>гр</sub> и ВМО<sub>гнр</sub> определен на основании данных ЯМР  $H^1$  спектров, элементного состава и молекулярных масс образцов [7]. Установлено, что средние молекулы всех продуктов представлены циклическими ядрами, состоящими из конденсированных нафтеновых и ароматических колец, соединенными с алкильными заместителями (таблица 2). Структуры ВМО<sub>гнр</sub> отличаются от структур ВМО<sub>гр</sub> большей общей цикличностью ( $K_o$ ). При этом, в средних молекулах всех образцов нафтеновые кольца ( $K_n$ ) преобладают над ароматическими ( $K_a$ ). В структурах гексанрастворимых соединений наблюдается наиболее развитое алкильное замещение.

Таблица 2

## Структурно-групповой состав азотистых оснований

Параметры		Нефть		АСПО	
		ВМС <sub>гр</sub>	ВМС <sub>гнр</sub>	ВМС <sub>гр</sub>	ВМС <sub>гнр</sub>
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	Ca	10,17	38,50	9,40	26,86
	Cn	13,49	43,44	17,38	35,19
	Sp	9,96	4,48	10,11	3,00
	Ca	4,83	12,48	4,53	9,81
	Cβ	15,60	31,26	20,14	25,38
	Cγ	3,02	4,48	2,82	3,00
Кольцевой состав	Ko	5,58	21,83	6,28	17,04
	Ka	2,33	9,19	2,10	6,40
	Kn	3,25	12,64	4,18	10,64

Согласно данным ИК спектроскопии, концентраты НМО, полученные из нефти и осадка, являются производными пиридина (1500-1600 см<sup>-1</sup>), часть структур которых содержит карбоксильную группу

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

(1728 и 3271 см<sup>-1</sup>). Азотсодержащие кислоты отделяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на оксиде кремния, модифицированном NaOH [5]. В результате были получены фракции Ф-1, в которых по результатам спектрального анализа отсутствуют карбоксилсодержащие основания, и фракции Ф-2, содержащие гибридные N,O-соединения.

Индивидуальный состав оснований, составляющих Ф-1 и ВМОгр, исследовали методом ХМС [8]. Показано что в составе одноименных продуктов, полученных из нефти и АСПО, присутствуют одинаковые наборы азааренов (таблица 3). Среди соединений Ф-1 идентифицированы алкилпроизводные хинолина, бензохинолина и азапирена. В составе ВМОгр дополнительно установлены алкилдибензохинолины. Максимум распределения соединений ВМОгр приходится на алкилбензохинолины, соединений Ф-1 – на алкилхинолины.

Таблица 3

## Структурный состав азотистых оснований

Соединения	Эмпирическая формула	Содержание, % мас. *10 <sup>-3</sup> (на образец)			
		Нефть		АСПО	
		Ф-1	ВМОгр	Ф-1	ВМОгр
Хинолины	C <sub>n</sub> H <sub>2n-11</sub> N	83,4	9,7	105,8	17,0
Бензохинолины	C <sub>n</sub> H <sub>2n-17</sub> N	14,5	274,2	12,7	53,2
Дибензохинолины	C <sub>n</sub> H <sub>2n-23</sub> N	Отс.	7,8	Отс.	6,6
Азапирены	C <sub>n</sub> H <sub>2n-21</sub> N	6,0	10,4	8,0	9,7

Из полученных результатов следует, что высокопарафинистая нефть и полученное из неё асфальто-смоло-парафиновое отложение близки по содержанию и составу малоалкилированных низко- и высокомолекулярных соединений. Отложение обогащено высокоалкилированными основаниями.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Л.В., Буров Е.А., Кошелев В.Н. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – №1. – С. 268–284.
2. Халикова Д.А., Юсупова Т.Н. Оценка влияния высокомолекулярных n-алканов на физико-химические свойства парафинистых нефтей. // Нефтегазовое дело. – 2009. – Т.7. – №1. – С. 133–136.
3. Землянский Е.О., Гребнев А.Н., Гуляев С.В. Моделирование процесса образования парафиновых отложений нефти на холодном металлическом стержне // Нефть и газ Западной Сибири: материалы междунар. научно-техн. конференции. – Тюмень: ТюмГНГУ, – 2005. – Т. 1. – С. 202–203.
4. Герасимова Н. Н. Азотистые основания самотлорских нефтей / Н. Н. Герасимова // Дисс. канд. хим. наук. – Томск. – 1988. – 179 с.
5. Огородников, В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти. / под ред. Г. В. Иванова – Новосибирск : Наука, 1987. – С. 49–67.
6. Кадычагов П.Б. Углеводороды и кислородорганические соединения в донных отложениях озер Алтая и Хакасии / П.Б. Кадычагов, О.В. Серебренникова, И.В. Русских, Е.В. Гулая, Е.Б. Стрельникова // Известия Томского политехнического университета. –2013. – Т.322. – №1– С. 130–135.



**СОСТАВ «СВЯЗАННЫХ» СОЕДИНЕНИЙ В МАСЛАХ БИОДЕГРАДИРОВАННЫХ НЕФТЕЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИХ «ON-LINE» ФЛЭШ-ПИРОЛИЗА**О.С. Баканова, В.Р. Антипенко

Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.Р. Антипенко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского  
отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: [olgapushkar@mail.ru](mailto:olgapushkar@mail.ru)**«BONDED» COMPOUNDS COMPOSITIONS IN THE OILS OF BIODEGRADATED PETROLEUM USING THEIR «ON-LINE» FLASH PYROLYSIS**O.S. Bakanova, V.R. Antipenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.R. Antipenko

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

4, Akademichesky Avenue, 634021 Tomsk, Russia

E-mail: [olgapushkar@mail.ru](mailto:olgapushkar@mail.ru)

**Annotation.** The urgency of the discussed issue is due to the necessity to obtain and summarize the information on the composition and structure of oily and resin-asphaltene components from unconventional hydrocarbon sources – heavy high-viscosity oils and natural bitumen, most of which are biodegraded, to solve the problem of their production, transportation and processing, as well as rational use of the products obtained. The main aim of the study: to obtain the information on the composition of «bonded» structural fragments in oily components. The methods used in the study: Methods of NMR <sup>1</sup>H and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), analytical pyrolysis «Rock-Eval and «on-line» flash pyrolysis». The results: Thermal cracking of oil components in the biodegraded oils under the conditions of a two-stage «on-line» flash pyrolysis provides additional information on the compositions of petroleum oils (mineral oils), which is unavailable at their direct GC/MS analysis. The data obtained indicate the presence of «bonded» forms of alkanes, alkylcyclohexanes, homohopanes and alkylbenzothiophenes in the compositions of the studied oily components.

Информация о составе компонентов (масел, смол и асфальтенов) тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов, большинство из которых являются биodeградируемыми, необходима для решения проблем их добычи, транспортировки, переработки и рационального использования [1]. Для перечисленных объектов даже анализ масел методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) дает ограниченную информацию. Это обусловлено тем, что в хроматограммах, наряду с пиками идентифицируемых соединений, присутствует так называемый «горб», в котором сосредоточено до 90–95 % компонентов масел. Состав этих соединений, не поддается идентификации традиционным вариантом ГХ-МС. Представленная в [2] информация свидетельствует о перспективности использования деструктивных методов для получения сведений о строении «связанных» фрагментов компонентов масел.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Целью настоящей работы является получение информации о строении структурных фрагментов, находящихся в компонентах масел в «связанном» виде.

В качестве объектов исследования были выбраны масла природного битума Ашальчинского месторождения [1] (МАБ), масла нефти Ай-Яунского месторождения [3] (МАЯН), а также масла нефти Вахского месторождения, подвергнутой глубокой биодеградации в лабораторных условиях [4] (МВБН).

Из результатов, полученных с использованием ГХ-МС, следует, что некоторые соединения не выявляются при прямом анализе изученных образцов масел нефтей и природного битума.

Пиролитический анализ проводили в варианте «Rock-Eval» [5], а также путем сочетания двухступенчатого флэш-пиролиза и ГХ-МС продуктов деструкции в режиме «on line». Пиролитический анализ в варианте «Rock-Eval» проводили на пиролизаторе SR Analyzer™ «Humble Instruments & Services, Inc.» с использованием следующей температурной программы нагрева: изотермический (150 °C) нагрев в течение 3 мин, затем линейный нагрев со скоростью 25 °C/мин до 600 °C и выдержка при этой температуре в течение 1 мин.

Флэш-пиролиз масел проводили последовательно в две ступени при 300 и 600 °C в течение 15 с каждая. Первая температура является переходной между испарением образца и деструкцией лабильных связей (C–S и S–S), вторая соответствует завершению его деструкции. В интервале 400–600 °C осуществляется деструкция прочных связей (C–C и C–O). Анализ летучих продуктов в режиме «on-line» осуществляли на системе: газовый хроматограф HP 6890, масс-селективный датчик MSD 5975C. В газовом хроматографе использовали колонку HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной нанесенной фазы 0,25 мкм. Температурная программа: изотерма при 40 °C (4 мин), нагрев со скоростью 5 °C/мин до 290 °C с выдержкой при этой температуре в течение 10 мин.

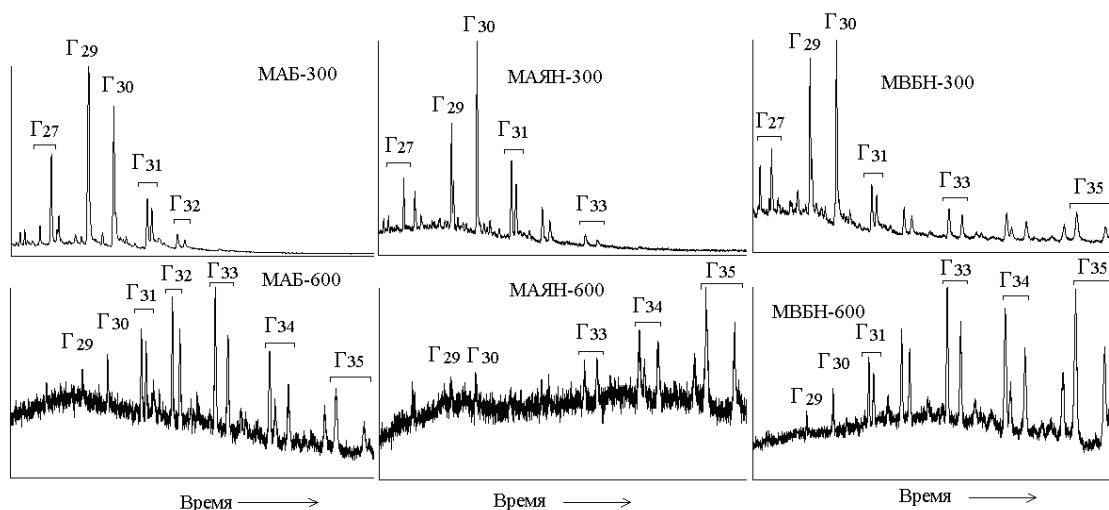
Как правило, состав большинства соединений, выявленных методом ГХ-МС в летучих продуктах флэш-пиролиза изученных образцов при 300 °C, практически не отличается от состава соответствующих соединений в исходных образцах масел. Более существенное отличие характерно для летучих продуктов, полученных при 600 °C. Возросла относительная интенсивность пиков алканов, появились низкомолекулярные гомологи n-алканов и  $\alpha$ -олефинов, в пользу n-алканов изменилось отношения  $Pr/n-C_{17}$  и  $Ph/n-C_{18}$ , возросли отношения  $Pr/Ph$ ,  $i-C_{18}/Pr$  и  $i-C_{18}/Ph$ . Все перечисленные изменения являются результатом крекинга соответствующих структурных фрагментов и соединений в компонентах, сосредоточенных в «горбу».

Результаты ГХ-МС-анализа летучих продуктов флэш-пиролиза изученных масел при 600 °C по характеристичным ионам с  $m/z=82+83$  свидетельствуют о наличии алкилциклогексанов в качестве структурных фрагментов в компонентах, сосредоточенных в «горбу».

Как видно из рисунка, при увеличении температуры флэш-пиролиза от 300 до 600 °C среди гопанов во всех без исключения образцах резко увеличилась доля гомологов состава  $C_{31}-C_{35}$ . Причем, она существенно превышает долю гомологов  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{30}$ , которые преобладали в исходных маслах и летучих продуктах их флэш-пиролиза при 300 °C. Аналогичные изменения наблюдались при повышении температуры флэш-пиролиза масел асфальтита Ивановского месторождения от 400 до 650 °C [2]. Единственным источником «высокомолекулярных» гопанов в продуктах высокотемпературной ступени флэш-пиролиза могли быть только компоненты масел, в которых эти структурные фрагменты находились в «связанном» состоянии. Термическая деструкция не дает возможность однозначно

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

определить характер этой связи. С учетом того, что соединения, которые не были выявлены в исходных образцах, идентифицируются только в летучих продуктах флэш-пиролиза при 600 °С, логично предположить, что это углерод-углеродная связь (С–С).



Цифры соответствуют общему числу атомов углерода в молекуле гопанов

Рис 1. Масс-хроматограммы по иону с  $m/z=191$  (гопаны) летучих продуктов флэш-пиролиза МАБ, МАЯН и МВБН при 300 и 600 °С

В отличие от МАБ и МАБ-300, в летучих продуктах их флэш-пиролиза при 600 °С появились бензотиофены. Что свидетельствует о наличии алкилбензотиофенов в качестве «связанных» структурных фрагментов компонентов масел.

Таким образом, термический крекинг компонентов масел биodeградированных нефтей в условиях флэш-пиролиза в сочетании с ГХ-МС-анализом летучих продуктов в режиме «on-line» позволяет получить дополнительную информацию о составе нефтяных масел, которая недоступна при их прямом ГХ-МС-анализе. Полученные результаты свидетельствуют о наличии «связанных» форм алканов, алкилциклогексанов, гомогопанов и алкилбензотиофенов в составе компонентов изученных масел.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. М.: Наука, 1999. – 304 с.
2. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Состав летучих продуктов флэш-пиролиза природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 6. – С. 403–412.
3. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М: Недра, 1987. – 181 с.
4. Сваровская Л.И., Ельчанинова Е.А. Индикаторы окисления углеводородов нефти микрофлорой глубинных вод Вахской залежи // Вода: химия и экология. – 2014. – № 7. – С. 75–80.
5. Peters K. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. – 1986. – V. 70. – № 3. – P. 318–329.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В  
ОРГАНАХ SYRIAN GOLDEN HAMSTER МЕТОДОМ АТОМНО - ЭМИССИОННОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ**

Е.Н. Блохина, Д.А. Кокова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Лаборатория физико-химических методов анализа

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [lpina5940@rambler.ru](mailto:lpina5940@rambler.ru)

**DEVELOPMENT OF METHOD FOR DETERMINATION OF THE CONCENTRATION HEAVY  
METALS IN ORGANS SYRIAN GOLDEN HAMSTER BY ATOMIC - EMISSION  
SPECTROSCOPY WITH MICROWAVE PLASMA**

E.N. Blohina, D.A. Kokova

Tomsk State University,

Laboratory for physicochemical analyses methods,

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [lpina5940@rambler.ru](mailto:lpina5940@rambler.ru)

**Annotation.** *The technique of sample preparation of golden hamster organs (liver, heart, lungs) and marita with the using microwave sample preparation Speedware four SW- 4 (Berghof, USA) including dissolving and masking of organic matrix was elaborated. Lower limit of quantification of metal concentration (Fe, Zn, Cd, Sb, Bi, Cu, Co, Ni, Mo, Al, Mn, Pb) in hamster organs (liver, heart, lungs) and marit was determed.*

Пробоподготовка является важнейшей стадией химического анализа веществ и материалов. В химическом анализе веществ и материалов применяются десятки методов пробоподготовки. Следует также отметить, что сложность и длительность способа пробоподготовки могут оказать решающее влияние на выбор и оценку эффективности того или иного метода аналитического контроля. Более того, если недавно под пробоподготовкой обычно понимали просто разложение пробы, то сегодня в процесс пробоподготовки все чаще включают все этапы формирования аналитической формы для конкретного метода анализа — осаждение, испарение, разделение, концентрирование и т. п. На современном этапе ученые-аналитики всего мира уже не спорят о том, что наиболее надежными и эффективными являются автоклавные методы пробоподготовки, предусматривающие использование систем герметично замкнутых реакционных объемов с микроволновым или резистивным нагревом. При этом основная часть принадлежит автоклавной пробоподготовке в микроволновых сверхвысокочастотных (СВЧ) печах. СВЧ системы являются приоритетными пробоподготовительными средствами в современных лабораториях. Микроволновое излучение (МВИ) в последние годы нашло широкое применение в различных областях химии и технологии: в комбинаторной и координационной химии, органическом синтезе, органическом и неорганическом анализе.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Основным аналитическим приложением МВИ является подготовка проб, цель которой – получение заданного компонента в форме, удобной для определения, чаще всего растворенной. Наиболее полно исследованы процессы микроволнового разложения (растворения) объектов различной природы. Эти операции широко применяются в рутинном анализе.

Достоинствами атомно-спектроскопических методов – атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного – является универсальность и экспрессность, что особенно важно при анализе большого числа проб. Метод пламенной фотометрии достаточно широко используется в практике клинических лабораторий при определении щелочных металлов в биологических жидкостях ввиду простоты выполнения, экспрессности и доступности оборудования. Широкое применение атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой, метода привлекателен как многоэлементный.

В рамках исследования влияния сибирской двуустки на накопление тяжёлых металлов в органах золотистых хомяков проводимого Центральной научно-исследовательской лабораторией Сибирского медицинского университета города Томска (ЦНИЛ СибГМУ). [1] Была поставлена задача определения концентрации тяжелых металлов (Hg, As, Fe, Zn, Cd, Sb, Bi, Cu, Co, Ni, Mo, Al, Mn, Pb) в печени, сердце, лёгких и маринованных золотистых хомячков. Для проведения анализа сотрудниками ЦНИЛ СибГМУ была проведена первичная пробоподготовка (замораживание и лиофилизация), далее подготовленные образцы хранились при  $-80^{\circ}\text{C}$  в морозильной камере.

Для определения концентрации тяжелых металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии микроволновой плазмы (МП-АЭС) необходимо было провести пробоподготовку, которая обеспечит полное удаление органических компонентов, постоянство определяемых элементов и перевод их в форму, удобную для последующих операций анализа.

Описано множество методов пробоподготовки биологических проб для АЭС-анализа [2,3]. Для данных образцов был предложен метод кислотного разложения в микроволновой печи. Кислотное разложение проб проводилось в системе микроволновой пробоподготовки Speedware four SW-4 (Berghof, США) с использованием  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ . Измерение холостых растворов показало, что содержание анализируемых металлов находится ниже предела обнаружения метода. Биологические пробы (печень, сердце, лёгкие, маринованные) массой  $\sim 0.4$  г помещались во фторопластовые автоклавы, прибавлялось 5 мл азотной кислоты (хч) и 1 мл соляной кислоты (хч), автоклавы закрывались и помещались в систему микроволновой пробоподготовки, где подвергались микроволновому и термическому воздействию по программе, приведенной в таблице 1.

Таблица 1

Условия проведения микроволновой пробоподготовки проб

№ шага программы	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление	Время роста, мин	Время удерживания, мин	Мощность, %
1	180	40	10	5	60
2	200	40	1	25	60
3	50	0	1	10	0
4	50	0	1	5	0
5	50	0	1	5	0

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В результате пробоподготовки были получены прозрачные растворы без посторонних включений, пригодные для анализа методом МП-АЭС. Полученные растворы переносились в мерную колбу на 25 мл и доводилось до метки водой 1 степени чистоты. Содержание Fe, Zn, Cd, Sb, Bi, Cu, Co, Ni, Mo, Al, Mn, Pb в растворах после вскрытия проводили атомно-эмиссионным методом на спектрометре Agilent 4100 (USA) при определенных условиях, приведенных в таблице 2. Градуировка осуществлялась с использованием многоэлементного стандартного раствора в матрице из 5% HNO<sub>3</sub>. Линейные коэффициенты корреляции для всех аналитов превысили 0,999.

Таблица 2

*Условия проведения атомно-эмиссионного анализа с микроволновой плазмой Agilent 4100*

Параметр прибора	Настройка
Распылитель	Стеклянный концентрический
Камера распылителя	Однопроходная стеклянная циклоническая
Трубки для образцов	Оранжевые/зеленые
Трубки для отходов	Голубые/голубые
Время считывания	15 с
Давление в распылителе	160–220 кПа
Количество повторов	3
Время стабилизации	15 с
Коррекция фона	Автоматически

Предложенная методика позволила установить концентрации Fe, Zn, Cd, Sb, Bi, Cu, Co, Ni, Mo, Al, Mn, Pb в органах хомяка (печень, сердце, лёгкие, мариты) со следующим нижним пределом количественного определения: Fe – 47 ppm, Zn – 29 ppm, Cd – 20 ppm, Sb - 250 ppm, Bi -8 ppm, Cu – 8 ppm, Co - 20, Ni - 6 ppm, Al - 2 ppm, Mn - 4 ppm, Pb - 20 ppm, Cr - 3 ppm.

Определение Hg и As данным методом не представляется возможным, вследствие низкой чувствительности метода.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Lezhava S.P. Opisthorchisfelineus Infection and Harmful Metals Bio-Concentration: A Pilot Study in Hamster Model / S.P. Lezhava, A.G. Pershina, D.A. Kokova et al //Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1085. – P. 370–376.
2. Кингстон Г.М., Джесси Л.В. Пробоподготовка в микроволновых печах. — М.: Мир, 1991. — 326 с.
3. Орлова В.А. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе / Дис. докт. хим. наук. — М., 2001. — 313 с.

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НАНЕСЕННЫХ НА  
СИЛИКАГЕЛЬ Pd-Ag НАНОЧАСТИЦ – КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО**И.С. Бондарчук, Г.В. Мамонтов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [ivanich\\_91@mail.ru](mailto:ivanich_91@mail.ru)**FEATURES OF STRUCTURAL PHASE STATE OF THE SUPPORTED ON THE SILICA GEL  
Pd-Ag NANOPARTICLES – CATALYSTS OF DEEP OXIDATION OF CO**I.S. Bondarchuk, G.V. Mamontov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [ivanich\\_91@mail.ru](mailto:ivanich_91@mail.ru)

**Annotation.** *Palladium and bimetallic Pd-Ag catalysts supported on silica gel were synthesized and studied. The structure of Pd-Ag nanoparticles of supported catalysts investigated by X-ray diffraction (XRD). The addition of silver leads to a distortion of the crystal lattice of palladium, which may indicate, that the interaction between the phases of silver and palladium. For estimates of coherent scattering regions (CSR), i.e. the average crystallite size of silver and metal oxides used Selyakov-Scherrer equation.*

Сплавы на основе палладия обладают уникальными физико-химическими и физико-механическими свойствами. Это способствует широкому использованию этих сплавов в различных отраслях промышленности, например, в химической промышленности [1]. Сплавы на основе палладия находят применение как мембранные материалы, поскольку мембранные сплавы должны обладать набором необходимых функциональных свойств: хорошей водородной проницаемостью, высокими механической прочностью и термической стойкостью в газовой среде. Широкое применение палладиевые сплавы нашли в катализе. В ряду сплавов на основе палладия практическое применение находят сплавы в системах Pd-Cu, Pd-Ni, Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Rh, Pd-Ru и др. [2]. С большинством элементов палладий образует сложные системы с большим числом химических соединений [3, 4]. С другой стороны, палладий хорошо растворяет легирующие металлы, образуя значительные области твердых растворов [3, 4]. Для палладия характерно образование большого числа упорядоченных структур в твердых растворах [5]. В системах на основе палладия вторыми образующими сплав элементами металлами являются соседи палладия в Периодической таблице: это кобальт, родий, иридий из VIIA подгруппы, никель и платина из VIIIA подгруппы (к которой и принадлежит палладий) и медь, серебро и золото из IB подгруппы. У этих образующих сплав элементов близкое к палладию электронное строение.

Используемые современной промышленностью катализаторы, как правило, являются сложными многокомпонентными системами, причем число компонентов в промышленных катализаторах часто



весьма значительно. Уже при двух образующих систему компонентах структурно-фазовые состояния компонентов катализатора могут быть довольно сложными и разнообразными.

В настоящее время активные, селективные и стабильные катализаторы на основе нанесенных частиц благородных металлов играют значительную роль в химической и нефтехимической промышленности. С их участием проводят крупнотоннажные процессы гидрирования, крекинга, полимеризации, гидроочистки и окисления. Для решения этих и других нетривиальных каталитических задач все чаще используют системы на основе наночастиц би- и полиметаллических сплавов. Большой интерес уделяется Pd-Ag частицам, нанесенным на различные носители. Так, катализаторы на их основе являются одними из перспективных среди биметаллических систем в реакциях селективного гидрирования и глубокого окисления СО. Каталитические и адсорбционные свойства биметаллических частиц будут напрямую связаны со структурой и свойствами биметаллических Pd-Ag наночастиц. Данные исследования являются актуальными и в настоящее время остаются малоизученными.

Таким образом, исходя из всего вышесказанного, целью работы было получение и изучение структурно-фазового состояния наночастиц палладия и серебра, нанесенных на силикагель – катализаторов Pd-Ag/SiO<sub>2</sub>.

Носитель SiO<sub>2</sub> был получен золь-гель методом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) в качестве предшественника оксида кремния, воды в качестве растворителя и концентрированной азотной кислоты в качестве катализатора гидролиза. Удельная поверхность силикагеля, определенная по многоточечному методу БЭТ, составила 65,3 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0,31 см<sup>3</sup>/г. Катализаторы синтезировали методом последовательной пропитки носителя по влагоемкости с использованием водного раствора H<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] и водного раствора AgNO<sub>3</sub>. После каждой пропитки образцы прокаливали в атмосфере воздуха при 500 °С в течение 5 ч до полного разложения предшественника активного компонента. Синтезированные серии образцов с варьируемым соотношением Pd:Ag (при общем содержании металлов в катализаторе 4 мас. %) приведены в таблице 1.

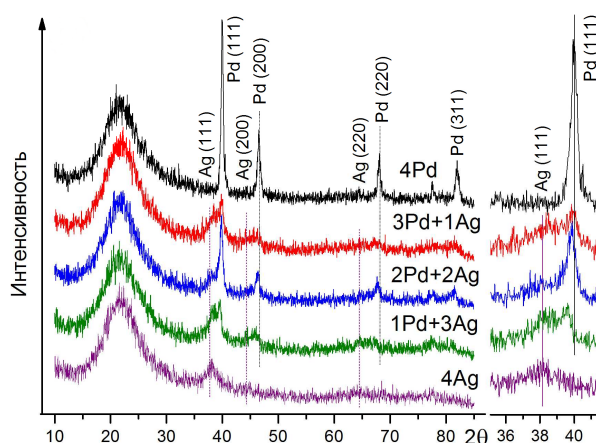


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированных катализаторов, восстановленных в H<sub>2</sub>/Ar при 500°С

Фазовый состав синтезированных катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Дифракционные пики кристаллических фаз обрабатывали с использованием

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

программного обеспечения POWDER CELL 2.4 и сравнивали с пиками стандартных соединений из базы данных PCPDFWIN. Размер кристаллитов серебра и оксидов металлов рассчитывали по уравнению Селякова-Шеррера.

На рисунке 1 представлены данные РФА для катализаторов, восстановленных при 500°C. Для них характерно присутствие рефлексов металлического палладия (40,0°, 46,5°, 68,1° и 82,0°), а также слабо выраженных рефлексов металлического серебра (38,1°, 44,3° и 64,5°). Низкая интенсивность и уширение рефлексов серебра связаны с малым размером кристаллитов Ag (в области предела детектирования – 3-4 нм, таблица 1). В то время как для фазы палладия хорошо выраженные рефлексы даже при уменьшении его содержания указывают на относительно большие размеры частиц палладия (ОКР 13,8-19,6 нм, таблица 1). При более детальном анализе видно, что рефлексы Pd смещаются в область меньших углов, а серебра – в область больших углов. Это свидетельствует об искажении параметров кристаллической решетки за счет образования межфазной границы Pd-Ag или образовании двух Pd-Ag сплавов: одного, обогащенного палладием, другого – серебром (таблица 1).

Таблица 1

*Свойства синтезированных катализаторов по данным РФА*

Катализатор	Pd, мас. %	Ag, мас. %	<i>D</i> (Ag), нм	<i>d</i> <sub>111</sub> (Ag), Å	<i>a</i> (Ag), Å	<i>D</i> (Pd), нм	<i>d</i> <sub>111</sub> (Pd), Å	<i>a</i> (Pd), Å
4Pd	4	0	-	-	-	19,6	2,25	3,90
3Pd+1Ag	3	1	3,8	2,33	4,04	13,8	2,26	3,91
2Pd+2Ag	2	2	3,2	2,32	4,02	16,0	2,26	3,91
1Pd+3Ag	1	3	4,6	2,34	4,05	18,4	2,28	3,95
4Ag	0	4	3,5	2,36	4,09	-	-	-
<i>d</i> <sub>111</sub> – межплоскостное расстояние			<i>D</i> – ОКР (средний размер кристаллитов)			<i>a</i> – параметр кристаллической решетки		

В настоящей работе синтезированы и исследованы серебряные, палладиевые и биметаллические Pd-Ag катализаторы, нанесенные на силикагель. Установлено, что добавление серебра приводит к искажению кристаллической решетки палладия, что может указывать на взаимодействие между фазами серебра и палладия. Показано, что серебро и палладий находятся в разных фазах, но при этом взаимодействуют между собой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. – М.: Наука, 1967. – 215 с.
2. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н. Б., Рошан Н.Р. // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – С. 36-40.
3. Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И., Полякова Р.С. // Металлохимические свойства элементов периодической системы. / – М.: Наука, 1966. – 352 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 – 2000. Т. I – 3.
5. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. – 247 с.

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ  
НА ВЫХОД ЛАКТИДА И ЕГО ЧИСТОТУ**В.В. Ботвин, О.С. Гордеева

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [botvinilo1991@gmail.com](mailto:botvinilo1991@gmail.com)**INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT OF LACTIC ACID OLIGOMERS  
ON LACTIDE YIELD AND ITS PURITY**V.V. Botvin, O.S. Gordeeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [botvinilo1991@gmail.com](mailto:botvinilo1991@gmail.com)

***Annotation.** From the 1970s to the present time medical materials, based on polylactide, attracted great attention of scientists. This paper is devoted to investigation of molecular weight influence of lactic acid oligomers on yield and purity of lactide. It is shown that oligomers with molecular weight from 600 to 1100 g/mol are the most proper for pure lactide synthesis.*

Уже более 40 лет ученые во всём мире занимаются исследованиями по созданию биосовместимых и биоразлагаемых синтетических материалов. Одним из таких материалов является полилактид (ПЛ). Исходным веществом для его производства является молочная кислота, которая относится к типу возобновляемого сырья. ПЛ находит широкое применение в медицине, фармакологии, лёгкой и пищевой промышленности [1]. Широкий спектр областей применения ПЛ и ежегодно увеличивающееся число работ, посвященных полилактидному направлению, свидетельствует об актуальности исследований. В силу обратимости реакции поликонденсации молочной кислоты невозможно получить ПЛ с высокой молекулярной массой (ММ). Высокомолекулярный ПЛ получают ионной полимеризацией циклического диэфира молочной кислоты (лактида), который синтезируют из олигомеров молочной кислоты путем термической циклизации.

Целью настоящей работы является изучение влияния ММ олигомеров молочной кислоты на выход и чистоту лактида.

Синтез олигомеров молочной кислоты проводили в ротационном испарителе **Heidolph Laborota 4003 Control** в присутствии катализатора – *n*-толуолсульфокислоты (*n*-ТСК) при температуре 180 °С и давлении 100 мбар. Лактид получали на стандартной установке для вакуумной перегонки при температуре 200 °С и давлении 50 мбар в присутствии оксида цинка в качестве катализатора (1 масс%). Очистку лактида проводили двукратной перекристаллизацией из этилацетата.

В табл. 1 приведены результаты влияния количества катализатора на ММ олигомеров молочной кислоты, которую определяли методом гель-проникающей хроматографии (Agilent Technologies 1200).

Таблица 1

*Влияние концентрации катализатора на молекулярную массу олигомеров молочной кислоты*

Содержание <i>n</i> -ТСК, масс%	ММ, г/моль	Степень полидисперсности	Степень полимеризации
0	600	1,5	8
1	1100	2,0	15
3	2200	2,2	30
5	3500	2,2	48

При увеличении количества катализатора (табл. 1) ММ олигомеров молочной кислоты увеличивается. При увеличении количества *n*-ТСК изменяется окраска олигомеров: слегка тёмным становится олигомер молочной кислоты, полученный в присутствии 5 масс% катализатора. Окраска олигомера несомненно влияет на чистоту полученного из него лактида.

Используемый в медицине ПЛ должен обладать высокой степенью чистоты, которая, по большей части, определяется степенью чистоты лактида в качестве исходного мономера. Образование лактида сопровождается образованием побочных продуктов: воды, молочной кислоты и димера молочной кислоты. Их количество во многом зависит от ММ олигомера молочной кислоты, из которого получают лактид. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача определить влияние ММ олигомеров молочной кислоты на выход и чистоту лактида.

В табл. 2 представлены результаты влияния ММ олигомеров молочной кислоты на выход и чистоту лактида. Массовую долю лактида определяли методом ВЭЖХ (Agilent Technologies 1200).

Таблица 2

*Влияние молекулярной массы олигомеров молочной кислоты на выход и чистоту лактида*

ММ, г/моль	Выход лактида-сырца, %	Выход лактида после очистки, %	Массовая доля лактида-сырца, %	Массовая доля лактида после очистки, %
600	68,2	21,1	83,6	99,2
1100	93,9	36,0	85,2	98,9
2200	88,4	26,5	77,5	97,9
3500	18,4	5,1	74,3	97,0

Выход лактида максимален (табл. 2) при проведении реакции деполимеризации олигомера с ММ 1100 г/моль. При этом наиболее чистый лактид получается из олигомера молочной кислоты с ММ 600 г/моль. Идентификацию лактида проводили методами ИК- (рис.1) и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии (рис. 2). ИК-спектр очищенного лактида совпадает со спектром, представленным в литературе [2], во всём диапазоне волновых чисел. В ЯМР <sup>1</sup>Н спектре в области 5,0 ppm присутствует квартет, отвечающий протонам метиновой группы, а в области 1,6 ppm имеется дуплет, соответствующий протонам метильной группы лактида.

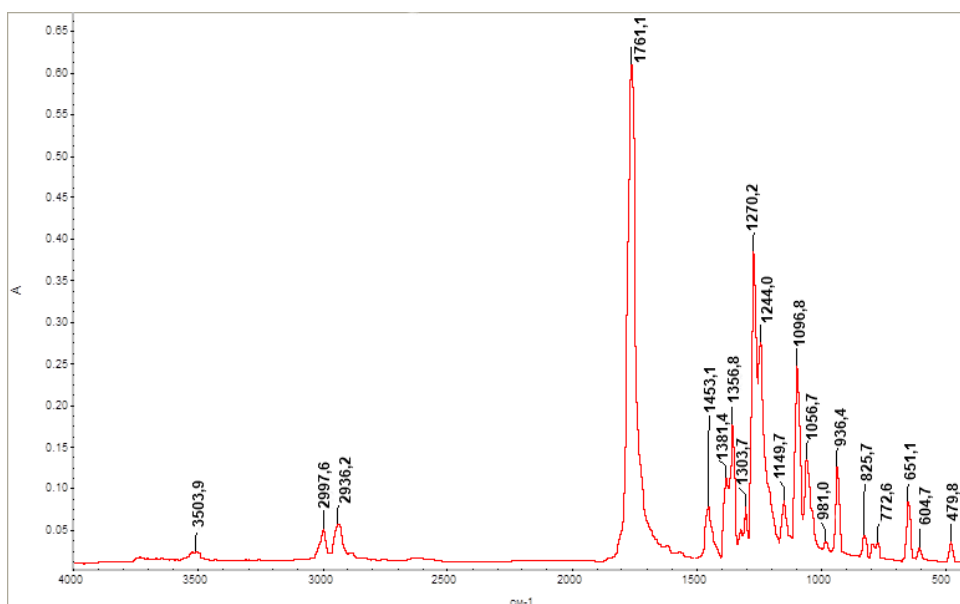


Рис. 1. ИК-спектр перекристаллизованного лактида,  
полученного из олигомера молочной кислоты с ММ ~600 г/моль

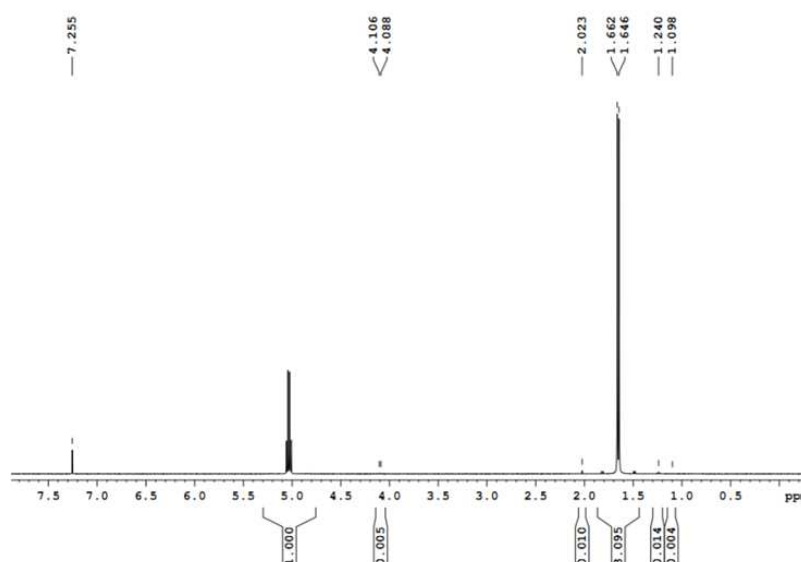


Рис. 2. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР перекристаллизованного лактида ( $\text{CDCl}_3$ ), ММ исходного олигомера ~600 г/моль

Выводы:

1. Для синтеза высокомолекулярного ПЛА следует использовать лактид, полученный из олигомера молочной кислоты с ММ от 600 до 1100 г/моль.
2. Выход лактида до и после очистки максимален при ММ исходного олигомера около 1100 г/моль.
3. Лактид высокой степени чистоты получается из олигомера с ММ ~600 г/моль.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Lasprilla, G. Martinez, B. Lunelli et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices // Biotechnology Advances. – 2012. – Vol. 30. – P. 321–328.
2. C. C. Erbetta, R. J. Alves, J. M. Resende et al. Synthesis and Characterization of Poly(D,L-Lactide-co-Glycolide) Copolymer // Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology. – 2012. – Vol. 3. – P. 208–225.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ФОРМОРАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА**А.А. Владимиров<sup>1,2</sup>, П.В. Лапсина<sup>2</sup>, Е.И. Кагакин<sup>3</sup>, Д.В. Дягилев<sup>1</sup><sup>1</sup>Кемеровский государственный университет, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, 650043<sup>2</sup>Кемеровский научный центр СО РАН, Россия, г. Кемерово, пр. Советский, 18, 650000<sup>3</sup>Кузбасский государственный технический университет,  
Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, 650000E-mail: [fizickemsu@mail.ru](mailto:fizickemsu@mail.ru)**EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON SIZE-CHARACTERISTICS OF  
NANOSTRUCTURED POWDERS OF NICKEL AND COBALT**A.A. Vladimirov<sup>1,2</sup>, P.V. Lapsina<sup>2</sup>, E.I. Kagakin<sup>3</sup>, D.V. Dyagilev<sup>1</sup><sup>1</sup>Kemerovo State University, Russia, Kemerovo, Krasnaya str., 6, 650043<sup>2</sup>Kemerovo Scientific Center SB RAS, Russia, Kemerovo, Soviet pr., 18, 650000<sup>3</sup>Kuzbass State Technical University, Russia, Kemerovo, Vesennaya str., 28, 650000E-mail: [fizickemsu@mail.ru](mailto:fizickemsu@mail.ru)

**Annotation.** In this paper one of the chemical methods for the preparation of nanostructured powders of nickel and cobalt by reduction of poorly soluble carbonate aqueous solution of hydrazine hydrate is considered. The influence of preparation conditions (concentration of the reducing agent, temperature, magnetic field) on size-characteristics of powders is studied.

Быстрые темпы развития современных технологий постоянно требуют создания новых материалов с улучшенными свойствами. В связи с этим получение и исследование свойств наноструктурированных металлических порошков является одним из наиболее важных и перспективных направлений в современной науке и материаловедении. Современные методы получения металлических наноструктур очень разнообразны [1, 2]. Выделяют химические методы получения наноразмерных частиц металлов. Это связано с тем, что данный класс методов позволяет в широких пределах контролировать дисперсность, состав, стабильность получаемых частиц путем регулирования условий синтеза. Однако интерес представляет получение наноструктурированных порошков из твердофазных прекурсоров, практически нерастворимых в реакционной среде.

В работах [3, 4] рассмотрен один из химических способов получения наноструктурированных порошков никеля и кобальта путем восстановления труднорастворимой соли карбоната никеля водным раствором гидразингидрата. При этом формирование металлических порошков протекает в относительно мягких контролируемых условиях.

Исследования морфологии порошков проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM6390 SEM с приставкой для элементного анализа JED 2300, комплексом рентгеновских дифракционных методов (дифрактометры КРМ-1 и ДРОН- 3.0).

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что образцы представляют собой рентгенографически чистые никель и кобальт. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа содержание никеля в образцах составляет более 95 масс. %, кобальта более 90 масс. %, остальная доля приходится на кислород.

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии частиц полученных порошков. Согласно результатам исследования методом РЭМ все порошки никеля и кобальта, полученные восстановлением малорастворимых карбонатов, представляют собой сложные агломераты микронного размера, состоящие из нанометровых фрагментов.

Результаты исследования полученных порошков методом РЭМ, хорошо согласуются с результатами исследования их методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР). По данным МУР функции распределения частиц никеля и кобальта по размерам имеют бимодальное распределение. Первый пик функции распределения частиц, лежащий в области до 40 нм, характеризует размер нанокристаллитов. Второй пик, лежащий в области 0,1-0,7 мкм, характеризует размер агломератов исходных нанокристаллитов. Бимодальное распределение частиц порошков сохраняется при варьировании условий синтеза (концентрации восстановителя, температуры).

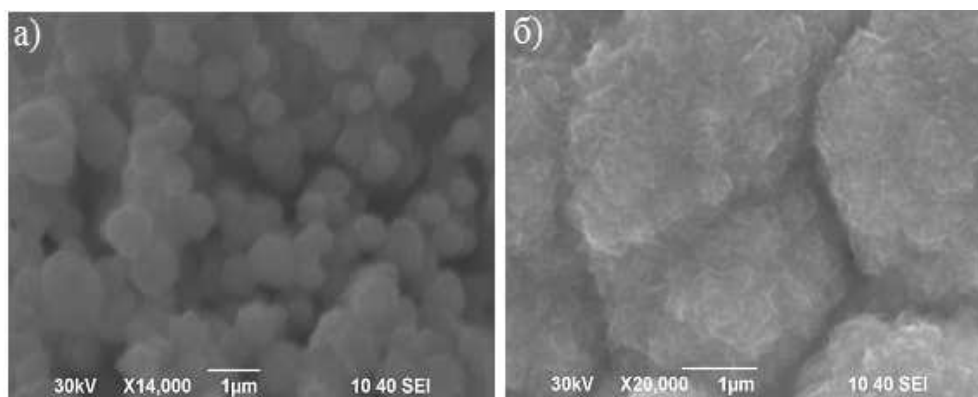


Рис. 1. Растровые электронные микрофотографии порошков: а) никеля; б) кобальта

Для порошков никеля наблюдается уменьшение среднего размера агломератов (рис. 2 а) и некоторое увеличение размера нанокристаллитов (рис. 2 б) в зависимости от количества гидразина. А для порошков кобальта концентрация восстановителя не оказывает существенного воздействия на средний размер агломератов и нанокристаллитов, наблюдается лишь тенденция уменьшения этих размеров (рис. 2 в, г). Полученный результат показывает, что концентрация восстановителя слабо влияет на процесс восстановления твердофазных прекурсоров.

С увеличением температуры для порошков никеля наблюдается уменьшение размеров агломератов, на размер частиц порошков кобальта увеличение температуры значительного влияния не оказывает.

Наложение внешнего магнитного поля с индукцией 0,108 Тл в процессе химического восстановления кристаллического карбоната никеля до металлического никеля способствует образованию агломератов со средним размером 500 нм, которые в свою очередь, по данным исследования РЭМ, организуются в упорядоченные протяженные структуры, длиной до 1000 мкм (рис.3).



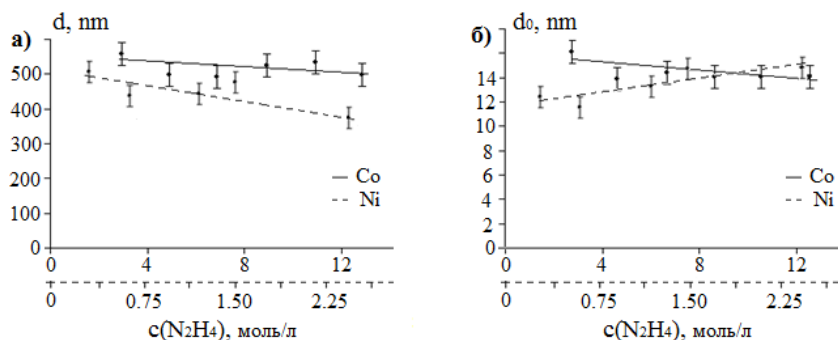


Рис. 2. Изменение размерных параметров, рассчитанных по результатам исследований МУР, порошков никеля и кобальта в зависимости от молярной концентрации гидразина:

а) средневзвешенный размер, рассчитанный по всей кривой  $D_m(d)$ ; б) средневзвешенный размер частиц, рассчитанный по первому максимуму функции  $D_m(d)$

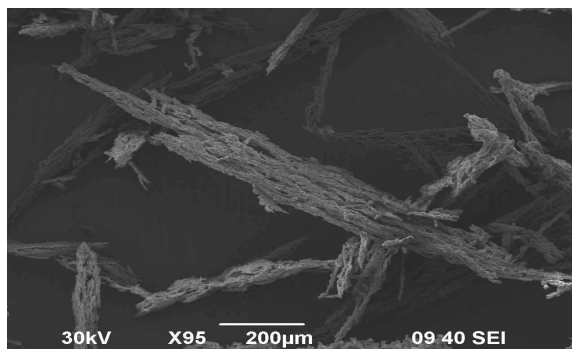


Рис.3. Растровая электронная микрофотография металлических частиц никеля, полученных в магнитном поле

Таким образом показана возможность получения наноструктурированных порошков никеля и кобальта из труднорастворимых солей. Варьируя условия синтеза, можно получать порошки с заданными форморазмерными характеристиками, что открывает возможность их перспективного использования при создании широкого круга функциональных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.
2. Балоян Б.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учебное пособие. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», 2007. – 125 с.
3. Лапсина П.В. Наноструктурированные порошки Ni, Co и системы Ni-Co, полученные восстановлением кристаллических карбонатов водным раствором гидразингидрата: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово, 2013. – 20 с.
4. Лапсина П.В., Кагакин Е.И., Додонов В.Г. Получение наноструктурированных порошков серебра, никеля и кобальта из их кристаллических солей // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – № 4-5. – С. 1414–1417.

**БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ ГАЗА**О. Ю. Водорезова

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Л.Н. Курина, к.х.н. Н.И. Косова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [olga.vodorezova@yandex.ru](mailto:olga.vodorezova@yandex.ru)**BIFUNCTIONAL CATALYSTS FOR CONVERSION OF  
SYNTHESIS GAS TO DIMETHYL ETHER**O.Y. Vodorezova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.N. Kurina, PhD. N.I. Kosova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [olga.vodorezova@yandex.ru](mailto:olga.vodorezova@yandex.ru)

**Abstract.** A series of bifunctional catalysts CuZnAl(Cr, Zr)/HZSM-5 were prepared by physically mixing the powders. The catalytic systems was evaluated in the development of STD process (synthesis gas to dimethyl ether). The experimental results show that CuZnAlCr/HZSM-5 = 1/1 catalyst exhibit the highest catalytic activity for synthesis of dimethyl ether from synthesis gas.

Диметиловый эфир (ДМЭ) это полезное сырье в химической промышленности для получения многих веществ, включая диметилсульфат, метилацетат и легкие олефины. Он используется также в качестве аэрозольного пропеллента вместо хлорфторуглеродов, которые разрушают озоновый слой атмосферы. Кроме того, ДМЭ используется как альтернативное экологически чистое дизельное топливо или добавка к топливу с низким выхлопом оксидов серы и азота, близким к нулю дымообразованием и низким уровнем шума двигателя, по сравнению с использованием традиционного дизельного топлива [1, 2].

Традиционно ДМЭ получают дегидратацией метанола. Однако интенсивно развивается прямой способ получения ДМЭ из синтез-газа (STD process) на гибридных катализаторах, содержащих 2 типа центров: металлические (основные) для синтеза метанола и кислотные для дегидратации метанола. STD процесс оказался продуктивнее двустадийного метода получения ДМЭ благодаря синергетическому эффекту и смещению термодинамического равновесия.

Обычно катализаторы STD процесса состоят из катализаторов синтеза метанола (Cu/Zn, Zn/Al, Zn/Cr, CuZnAl, CuZnCr и др.) и катализаторов дегидратации метанола (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или цеолиты). Широко распространены медь-цинк основные катализаторы синтеза метанола, их часто модифицируют металлами, такими как Zr, Cr, Ce, Ti и др. В качестве кислотного катализатора для синтеза ДМЭ из синтез-газа часто используют цеолит HZSM-5, т.к. он обладает большей кислотностью по сравнению с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и наличие воды не снижает его каталитической активности [3,4].

Целью настоящей работы являлось синтез и исследование каталитических свойств бифункционального катализатора в синтезе ДМЭ из CO и H<sub>2</sub>. В качестве катализатора дегидратации

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

метанола до ДМЭ был использован цеолит HZSM-5 с силикатным модулем 30, полученный в институте химии нефти СО РАН г. Томск. В качестве катализаторов синтеза метанола были приняты к изучению образцы, полученные в институте катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирска методом соосаждения в непрерывном режиме [5]. Бифункциональный катализатор синтеза диметилового эфира ( $\text{CuZnAl}(\text{Cr}, \text{Zr}) + \text{HZSM-5}$ ) был получен методом физического смешивания порошков катализаторов синтеза метанола и его дегидратации с последующим таблетированием под давлением и фракционированием.

Каталитические исследования образцов в потоке реакционной смеси проводили на каталитической установке для проведения процессов при повышенном давлении, с проточным реактором в стационарном режиме в следующих условиях:  $P = 3 \text{ МПа}$ ,  $T = 220 - 280^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ,  $W = 576 \text{ ч}^{-1}$ .

Изучалось влияние промотирования катализатора синтеза метанола и температуры проведения процесса на выход продуктов и селективность по диметиловому эфиру в реакции превращения  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  на приготовленных бифункциональных катализаторах. На рисунке 1 представлены результаты каталитических испытаний бифункциональных катализаторов синтеза ДМЭ, состоящих из медьсодержащих катализаторов синтеза метанола с добавками d-элементов и цеолита, в качестве катализатора дегидратации. В исследованном температурном интервале при близких значениях конверсии  $\text{CO}$  ( $T = 280^\circ\text{C}$ ) больший выход и селективность в отношении ДМЭ, меньшее содержание побочных продуктов показал образец  $\text{CuZnAlCr}/\text{HZSM-5}$ . Для сравниваемых образцов при температуре  $260^\circ\text{C}$  выход ДМЭ равнозначен и равен 10 %. При этой температуре минимальное значение конверсии  $\text{CO}$  составляет 73 % для катализатора, содержащего оксид хрома.

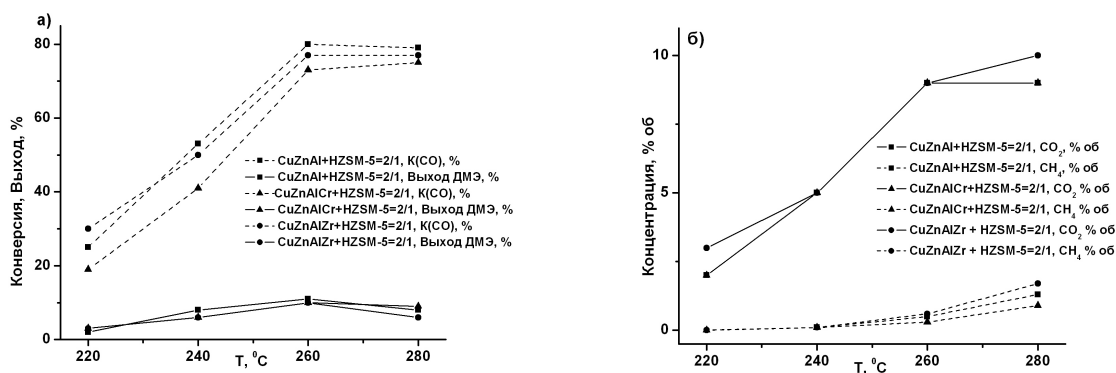


Рис. 1. Результаты каталитических испытаний: а) зависимость конверсии  $\text{CO}$  и выхода ДМЭ от температуры б) концентрации побочных продуктов

Для одностадийного синтеза ДМЭ должен быть получен баланс между двумя каталитическими функциями (кислотные и основные свойства). Необходимых кислотных свойств катализатора можно добиться путем регулировки силы или количества кислотных центров. Для первых растет риск образования побочных продуктов, в то время как последний требует большего количества кислотных центров. Поэтому должен быть целесообразным выбор соотношения основной к кислотной функции. Так, для катализаторов  $\text{CuZnAlCr}/\text{HZSM-5} = 1/1$ ,  $2/1$  и  $3/1$  суммарная концентрация кислотных центров составляет 868, 672 и 523 мкмоль/г соответственно и образцы, обладающие наибольшим количеством кислотных центров, показывают большую каталитическую активность. Для того чтобы оценить оптимальное соотношение двух типов центров, получали смешанные катализаторы с различными соотношениями кислотного и медьсодержащего компонента. По результатам из таблицы 1, в качестве катализатора синтеза метанола был выбран образец с добавкой хрома  $\text{CuZnAlCr}$ . Каталитические испытания проводили в тех же условиях при соотношении катализаторов  $\text{CuZnAlCr}/\text{HZSM-5} = 1/1$ ,  $2/1$  и

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

3/1. Результаты представлены в таблице 1.

В интервале температур 220 – 280 °С при близких значениях конверсии СО ( $T = 280$  °С), больший выход и селективность в отношении ДМЭ, меньшее содержание побочных продуктов показал образец CuZnAlCr/HZSM-5 = 3/1. Однако, из-за высокого соотношения катализаторов синтеза метанола и его дегидратации, по-видимому, образуется избыток метанола, который не успевает превратиться в ДМЭ, следовательно, скорость реакции синтеза метанола не является ограничивающей.

Таблица 1

Влияние соотношения компонентов бифункционального катализатора

CuZnAlCr/HZSM-5 [30] на конверсию СО и выход ДМЭ

CuZnAlCr /HZSM-5	1/1				2/1				3/1			
T, °С	220	240	260	280	220	240	260	280	220	240	260	280
K CO, %	28	43	61	74	19	41	73	75	40	65	83	77
Выход ДМЭ, %	3	7	11	5	3	6	10	9	5	10	13	12
Концентрация CO <sub>2</sub> , % об.	2	5	8	11	2	5	9	9	3	8	9	9
Концентрация CH <sub>4</sub> , % об.	0,02	0,2	0,9	2,4	0,02	0,1	0,3	0,9	0,01	0,1	0,3	0,8
Продукты в жидкой фазе, % масс												
CH <sub>3</sub> OH	98	-	-	87	-	-	-	99	-	99	99	99,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1	-	-	12	-	-	-	0,02	-	0,4	0,4	-
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0,3	-	-	0,2	-	-	-	0,09	-	0,1	0,04	-
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0,13	-	-	0,08	-	-	-	-	-	0,08	0,04	-

Для катализатора состава CuZnAlCr/HZSM-5 = 1/1 при температуре 260 °С выход ДМЭ составляет 11 %, селективность в отношении ДМЭ 18 % при меньшей конверсии СО 61 %. С повышением температуры увеличивается доля побочных реакций. Уменьшение селективности и выхода по диметиловому эфиру с повышением температуры выше 260 °С связано, вероятно, с термодинамическими ограничениями экзотермической реакции и, во-вторых, спеканием Cu, что способствует частичной потере активности катализатора [6, 7].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Часть II. Метанол и синтезы на его основе // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №12. – С. 65–69.
2. Розовский А.Я. Экологически чистые моторные топлива на базе природного газа // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 701–712.
3. Розовский А.Я. Теоретические основы процесса синтеза метанола // А.Я. Розовский, Г.И. Лин. – М.: Химия. – 1990. – 272 с.
4. J. Erena, R. Garona, J. M. Arandes, A. T. Aguayo, J. Bilbao. Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaHZSM-5 bifunctional catalyst // Catalysis today. – 2005. – 107 – 108. – P. 467–473.
5. Пат. RU 2055639 Рос. Фед.
6. James T. Sun, Ian S. Metcalfe, Mortaza Sahibzada. Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Methanol synthesis catalyst by sintering // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – № 38 – P. 3868–3872.
7. Xin-Mei Liu, G. Q. Lu, Zi-Feng Yan, and Jorge Beltramini. Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub> // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – № 42. – P. 6518–6530

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ТЕТРАФТОРОБРОМАТОВ  
НАТРИЯ И РУБИДИЯ**

А.А. Воробьева

Научный руководитель: ассистент, С.И. Ивлев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [anechka\\_vorobyova@mail.ru](mailto:anechka_vorobyova@mail.ru)

**DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES OF SODIUM AND RUBIDIUM  
TETRAFLUOROBROMATES**

A.A. Vorobyova

Scientific Supervisor: S.I. Ivlev

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

E-mail: [anechka\\_vorobyova@mail.ru](mailto:anechka_vorobyova@mail.ru)

***Annotation.** In this study the determination of the crystal structures of sodium and rubidium tetrafluorobromates was carried out using powder X-ray diffraction data. Indexing of the diffraction patterns was conducted in the software package WinXPow. Then the patterns were processed in the software package Jana2006. In the result the cell parameters, space groups, and atom positions were determined.*

Важное место в технологии редких элементов и материалов, применяющихся в атомной промышленности, занимают процессы получения фтористых соединений элементов. Многие из фторирующих агентов, например, трифторид брома  $\text{BrF}_3$ , нашли применение в промышленности, они могут эффективно применяются для вскрытия различных руд и концентратов. Но высокая реакционная способность фторокислителей, применяющихся в настоящее время, сильно осложняет их использование в промышленности, создаёт определённые сложности при их хранении и транспортировке [1].

В настоящее время заменой традиционным фторокислителям является применение тетрафтороброматов щелочных металлов, которые способны также одновременно окислять весь ряд радиоактивных и редкоземельных элементов. Они представляют собой твёрдые вещества, состав которых может быть описан формулой  $\text{MeBrF}_4$ . Многие из физико-химических свойств тетрафтороброматов не могут быть определены прямыми методами вследствие их высокой активности и коррозии материалов аппаратуры. В настоящее время для определения их свойств могут быть использованы расчётные методы современной квантовой химии твёрдого тела, поэтому одним из важных вопросов является изучение кристаллических структур тетрафтороброматов, что является исходными данными для таких расчётов [2].

Литературный поиск показал, что на сегодняшний день кристаллические структуры, необходимые для проведения таких расчётов, установлены не для всего ряда тетрафтороброматов. Целью данной работы являлось устранение этого пробела, а именно, определение кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Синтез тетрафтороброматов натрия и рубидия в настоящем исследовании проводился по методике, основанной на следующем взаимодействии:



Смесь реагентов в начальный момент времени представляла собой систему, состоящую из твердого хлорида щелочного металла и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и инертного хладона. В качестве хладона использовался фреон с температурой кипения 47,5 °С. При этом плотность трифторида брома больше плотности хладона, поэтому  $\text{BrF}_3$  находился на дне реактора. Полученные в ходе синтеза тетрафтороброматы после измельчения помещались в стеклянные капилляры Линдемана, которые далее герметично запаивались и использовались в дифракционных экспериментах.

Съёмка дифрактограмм тетрафтороброматов натрия и рубидия проводилась на дифрактометре Stoe Stadi-P с использованием  $\text{Cu-K}\alpha$  излучения. Шаг сканирования составил 0,015 °, время сбора данных при каждом значении угла – 10 секунд. Пример полученной дифрактограммы для случая  $\text{RbBrF}_4$  представлен на рисунке 1.

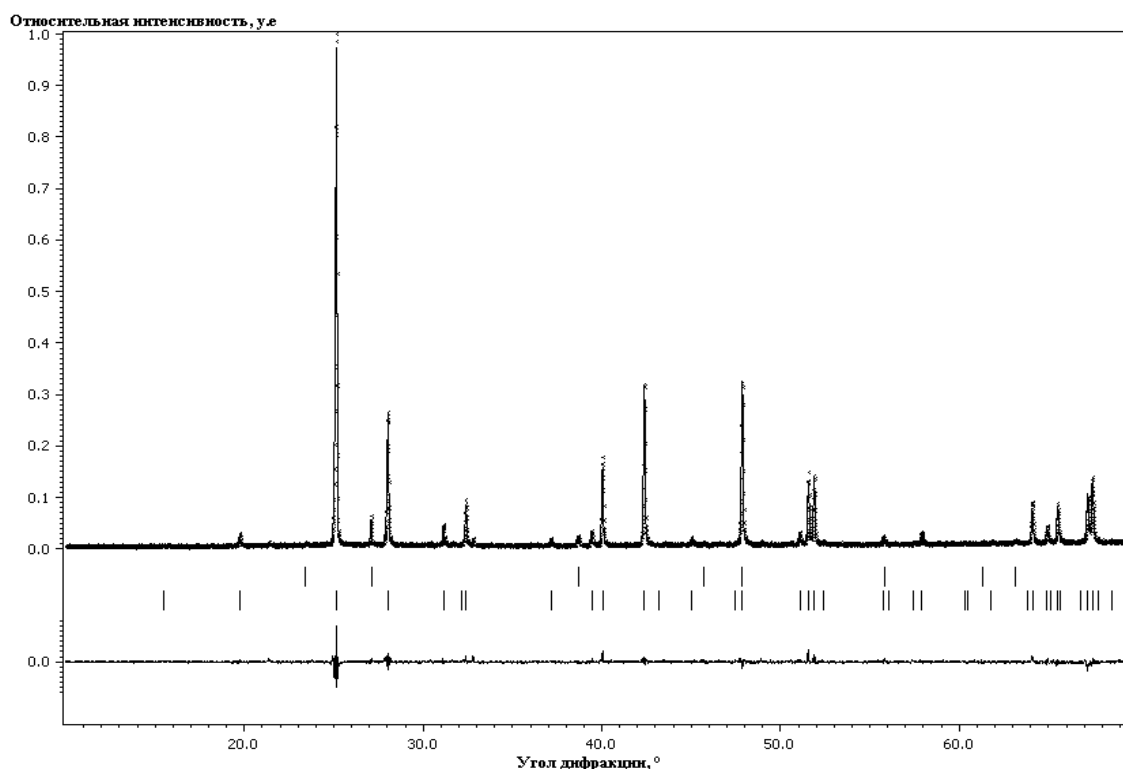


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{RbBrF}_4$

Затем проводилось индексирование дифрактограмм в штатном программном обеспечении дифрактометра – WinXPow. В обоих случаях были получены решения в центрированных тетрагональных типах решётки с достаточно достоверными показателями. В обоих случаях найденное решение представляло собой тетрагональную центрированную решётку. Дальнейшая обработка дифрактограмм проводилась в программном комплексе Jana2006. Определение кристаллических структур тетрафтороброматов натрия и рубидия проводилось исходя из предположения, что соединения  $\text{NaBrF}_4$  и

RbBrF<sub>4</sub> изоструктурны соединению KBrF<sub>4</sub>. Некоторые кристаллографические данные полученных структур приведены в таблице 1. Фрагмент элементарной ячейки RbBrF<sub>4</sub> представлен на рисунке 2.

Таблица 1

Основные результаты NaBrF<sub>4</sub> и RbBrF<sub>4</sub>

Соединение	Пространственная группа	Параметры решётки, Å	Z	R <sub>p</sub>	R <sub>all</sub>
NaBrF <sub>4</sub>	I4/mcm	$a=5.7847$ , $b=5.7847$ , $c=10.4005$	4	0.064	0.96
RbBrF <sub>4</sub>	I4/mcm	$a=6.3655$ , $b=6.3655$ , $c=11.4816$	4	0.098	0.837

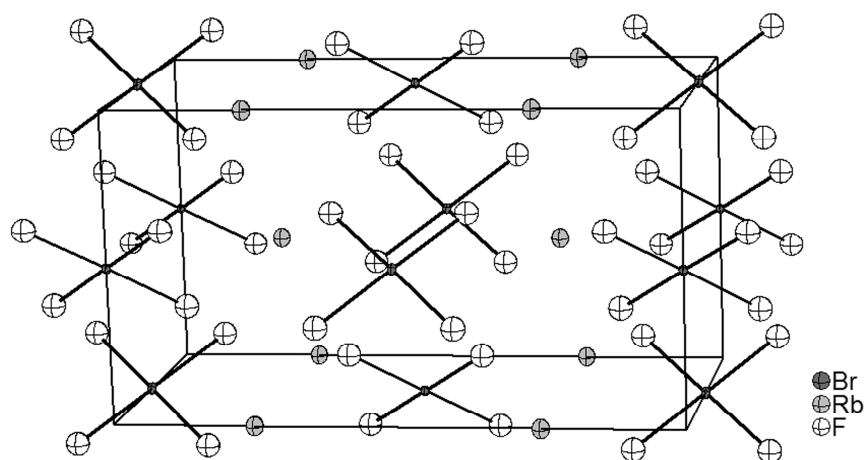


Рис. 2. Фрагмент элементарной ячейки тетрафторобромата рубидия

Опубликованные в настоящей работе кристаллические структуры тетрафтороброматов натрия и рубидия экспериментально установлены впервые и в настоящее время подготавливаются для внесения в международную кристаллографическую базу данных ICSD.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опаловский А.А. Фторгалогены щелочных металлов // Успехи химии. – 1967. – Т. 36. – №10. – С. 1674–1700.
2. Митькин В. Н. Фторокислители в аналитической химии благородных металлов // ЖАХ. – 2001. – Т. 56. – № 2. – С. 118–142.



**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО  
ЗОНДА 4-ДИМЕТИЛАМИНОХАЛКОНА**М.В. Гатина, О.М. Жаркова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Ю.П. Морозова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [mari.gatina@mail.ru](mailto:mari.gatina@mail.ru)**THE SOLVENT EFFECTS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF FLUORESCENT PROBE  
4-DIMETHYLAMINOCHALCONE**M.V. Gatina, O.M. Zharkova

Scientific Supervisor: Associate Professor. PhD. Yu.P. Morozova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [mari.gatina@mail.ru](mailto:mari.gatina@mail.ru)

**Annotation.** The 4-dimethylaminochalcone (DMCH) is nonrigity molecule. The four conformations of probe were obtained for ground and fluorescent states. The energies and dipole moments of the ground and fluorescent states were calculated for received conformations in cyclohexane and acetone. The effect of dipole-dipole interactions and hydrogen bonding on fluorescent state is considered. It was shown that fluorescent properties depend on acidic and basic parameters of the solvent. The fluorescence quantum yield is equal to 0.2–0.1 in solvents with basic parameters and 0.01–0.004 in solvents forming a hydrogen bonding with DMCH. The molecular system DMCH in homogenous solvents (cyclohexane, ethanol) is heterogeneous.

**Введение.**

4 -диметиламинохалкон (ДМХ) – один из первых флуоресцентных зондов, используемый для изучения протеинов, биологических мембран, белков.[1] В настоящее время 4-диметиламинохалкон широко применяется в клинической диагностике.[2] Интерес к этой молекуле обусловлен чрезвычайно высокой чувствительностью ее флуоресцентных параметров к свойствам микроокружения. Целью работы было изучение влияния растворителя на фотофизические свойства флуоресцентного зонда ДМХ.

**Методы исследования**

Исследование молекулы ДМХ проводилось с использованием экспериментальных и теоретических методов. В качестве экспериментальной методики регистрировались спектры поглощения и флуоресценции молекулы 4-диметиламинохалкона. Электронные спектры поглощения регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000. Спектры флуоресценции регистрировались на установке для снятия спектров люминесценции СДЛ-2. с регистрацией в режиме счета фотонов. Исследуемое вещество: 4-диметиламинохалкон ( $C_{17}H_{17}NO$ ), фирма SIGMA-ALDRICH (Германия). Используемые растворители: гексан, ацетон, этанол – 95 %, тритон X-100 – BioXtra. В качестве теоретических методов использовались: метод молекулярной механики, метод молекулярной динамики (пакет программ Chem. Office Ultra V.10.0), метод нестационарной теории функционала плотности

(Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT). Расчеты выполнялись на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia в межрегиональном суперкомпьютерном центре Томского госуниверситета.

Обсуждение результатов.

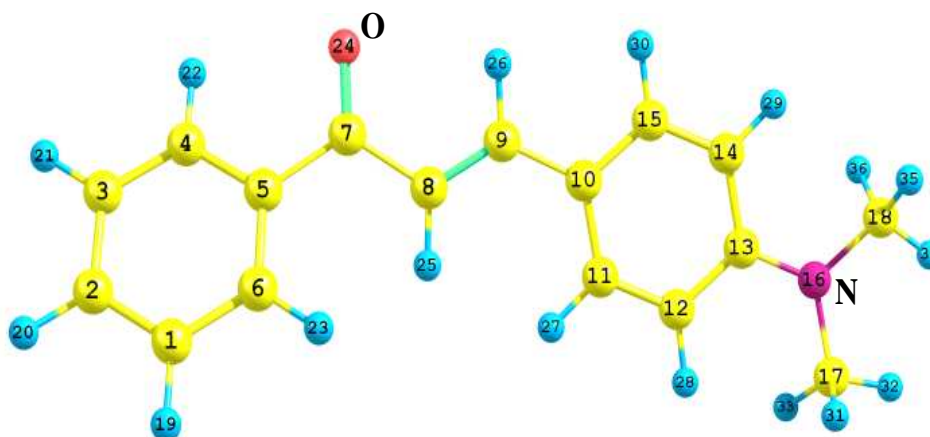


Рис. 1. Структурная формула 4-диметиламинохалкона

ДМХ имеет три электрофильных центра: карбонильную группу (C7-O24), диметиламиногруппу (C18-N16-C17) и двойную связь (C8-C9).

В ходе работы было показано, что молекула ДМХ является структурно нежесткой. В основном состоянии  $S_0$  для молекулы ДМХ имеет место 4 конформации, соответствующие структурам зонда с углами поворота:  $\beta(C6-C5-C7-C8) = 18,2^\circ$  - Конформация «А»,  $\beta(C6-C5-C7-C8) = 157,9^\circ$  - Конформация «В»,  $\beta(C9-C8-C7-O24) = 153,7^\circ$  - Конформация «С»,  $\beta(C8-C9-C10-C11) = 164,9^\circ$  - Конформация «D». В возбужденном  $S_1$  состоянии для молекулы ДМХ имеет место 4 конформации, соответствующие структурам зонда с углами поворота:  $\beta(C6-C5-C7-C8) = 22,9^\circ$  - Конформация «А'»,  $\beta(C6-C5-C7-C8) = 176,1^\circ$  - Конформация «В'»,  $\beta(C9-C8-C7-O24) = 130,5^\circ$  - Конформация «С'»,  $\beta(C8-C9-C10-C11) = 162,3^\circ$  - Конформация «D'».

Для молекулы ДМХ в циклогексане характерно значительное изменение дипольного момента при переходе из основного состояния в возбужденное: состояние  $S_0$  7.73–8.55 Д, для  $S_1$  состояния  $\pi\pi^*$  типа 20,52 – 21.77 Д и для  $\pi\pi^*$  типа – 4.91 Д.

В инертном растворителе гексане область полосы флуоресценции составляет 400 – 540 нм. Максимум полосы флуоресценции ~ 436 нм. Отметим, что в гексане наблюдается слабая флуоресценция. Приведенный расчёт показал, что для молекулы 4-диметиламинохалкона в геометрии возбужденного состояния для инертного растворителя возможны четыре конформации (табл.1).

Таблица 1

Положение энергетических уровней (нм) и силы осциллятора (f) ДМХ в возбужденном состоянии с учетом растворителя (циклогексан)

S	Конформация «А*»		Конформация «В*»		Конформация «С*»		Конформация «D*»	
	E, нм	f	E, нм	f	E, нм	f	E, нм	f
$S_1$	463	0,001	459	0,682	485	0,324	461	0,103

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Сопоставляя результаты эксперимента и расчета, заметим, что флуоресценция ДМХ в гексане обусловлена по крайней мере двумя излучательными центрами.

На структурную нежесткость молекулы оказывает влияние вязкость растворителя. Таким вязким растворителем является тритон X-100. Область экспериментальной полосы флуоресценции в полярном растворителе тритоне X-100 составляет 450 – 650 нм,  $\lambda_{\text{max}} = 516$  нм. Контур полосы простой и узкий. Квантовый выход флуоресценции высокий[2]. В данном растворителе преобладает плоская конформация.

Область экспериментальной полосы флуоресценции в полярном растворителе ацетоне 490 – 598 нм. Максимум полосы флуоресценции ДМХ в ацетоне 519 нм. При различной концентрации ДМХ в ацетоне  $10^{-4}$  М,  $10^{-5}$  М,  $10^{-6}$  М спектры пересекаются в одной точке, равной 507 нм, следовательно, имеется не один центр испускания.

Область экспериментальной полосы флуоресценции в полярном растворителе этаноле соответствует 450 – 670 нм. Максимум полосы флуоресценции молекулы составляет 543 нм. Полоса флуоресценции в этаноле сложная, возможно, сформирована несколькими конформациями.

Смещение полосы флуоресценции от циклогексана к этанолу составляет  $4500 - 4600 \text{ см}^{-1}$ . Это смещение обусловлено диполь-дипольными взаимодействиями и специфическими (водородная связь). Для оценки вклада каждого вида взаимодействия подбирали бинарный растворитель (неполярный + полярный) с одинаковой диэлектрической проницаемостью, но разными параметрами кислотности: этанол=0.4, ацетон=0, т.е. наличие водородной связи и ее отсутствие. Анализ смещения полосы флуоресценции двух смесей относительно конформаций молекулы ДМХ в циклогексане дает величину сдвига за счет водородной связи  $1700 - 1400 \text{ см}^{-1}$ .

Квантовый выход флуоресценции ДМХ равен 0.1 – 0.2 для основных растворителей и 0.001 – 0.004 для растворителей, образующих водородную связь с молекулой зонда.

**Заключение**

1. Флуоресценция ДМХ в гомогенных растворителях (гексан, циклогексан, этанол) носит гетерогенный характер.
2. При значении диэлектрической проницаемости бинарных смесей  $\sim 2,5$  образование водородной связи дает сдвиг  $1700-1400 \text{ см}^{-1}$ .
3. Флуоресцентное состояние  $\text{пл}^*$  типа наблюдается только для одной конформации

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов – М.: Мир, 1989. – 500 с.
2. Сакович Р.А. Квантово-химическое моделирование электронного возбуждения и релаксации в молекуле флуоресцентного зонда 4-диметиламинохалкона Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – Москва, 2014 – 24 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ N-ПАРАФИНОВ ПРИ ПОНИЖЕННОМ МОЛЬНОМ  
СООТНОШЕНИИ ВОДОРОД/СЫРЬЕ**

П.А. Глик<sup>1</sup>, В.В. Платонов<sup>2</sup>, К.О. Фефелова<sup>1</sup>

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>2</sup>ООО «КИНЕФ», Россия, г. Кириши, Шоссе Энтузиастов, 1, 187110

E-mail: [glik.pavel@mail.ru](mailto:glik.pavel@mail.ru)

**RESEARCH OF Pt-CONTAINING CATALYST'S ACTIVITY OF DEHYDROGENATION  
PROCESS OF HIGHER N-ALKANES AT THE LOWERED MOLAR RATIO HYDROGEN/RAW**

P.A. Glik<sup>1</sup>, V.V. Platonov<sup>2</sup>, K.O. Fefelova<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.N. Ivashkina

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>2</sup>ООО «KINEF», Russia, Kirishi, Shosse Entuziastov, 1, 187110

E-mail: [glik.pavel@mail.ru](mailto:glik.pavel@mail.ru)

**Annotation.** Describes a process for the dehydrogenation of higher n-alkanes. Characterized by a complex process dependent on many technological parameters. The influence of the molar ratio of hydrogen/raw materials quality and quantity of the resulting product. The dependence of the activity of the dehydrogenation catalyst from the molar ratio of hydrogen/raw material. The effect of feedstock for monitoring and control of water flow. Recommendations on the supply of water to the reactor under reduced molar ratio of hydrogen/raw material.

Ввиду повышенного спроса на поверхностно-активные вещества (ПАВ), причем с каждым годом спрос только увеличивается, актуальным является проведение оптимизации процесса дегидрирования высших n-парафинов, как ключевой стадии комплексного производства. Поскольку процесс дегидрирования осуществляют на дорогостоящих платиносодержащих катализаторах (содержание Pt – 0,90-1,1 % масс.), то основной задачей оптимизации является увеличение производительности реактора дегидрирования по целевым продуктам – олефинам, при сохранении высокой активности катализатора более продолжительный период.

В качестве основных технологических параметров, которые влияют на концентрацию олефинов в продуктовом потоке, а также определяют скорость дезактивации катализатора, являются температура, состав сырья, расход деминерализованной воды в реактор, тип и марка катализатора, а также мольное соотношение водород/сырье. Ранее было показано, что регулирование расхода воды в реактор дегидрирования должно осуществляться в зависимости от интенсивности коксонакопления [1]. Вместе с тем, до настоящего времени не рассматривались условия работы катализатора при относительно низком значении мольного соотношения водород/сырье.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Поэтому целью данной работы стало определение оптимального расхода воды в реактор дегидрирования высших парафинов при работе промышленной установки в условиях пониженного мольного соотношения водород/сырье.

Мольное соотношение водород/сырье при проведении процесса дегидрирования поддерживается в диапазоне 6/1–8/1. Анализ производственных данных показал за длительный период времени, что при мольном соотношении водород/сырье равном 7/1, концентрация олефинов в продуктовом потоке реактора дегидрирования не превышала 8,5–8,8 % масс. Поскольку процесс протекает с увеличением объема системы, то при повышении данного мольного соотношения до 8/1 наблюдалось снижение концентрации олефинов в продуктах процесса до 7,2–7,4 % масс. Таким образом, уменьшение расхода водородсодержащего газа в реактор дегидрирования обеспечит увеличение выхода олефинов, вместе с тем это приведет к увеличению скорости побочных реакций коксообразования, компенсировать которое позволяет оптимизация расхода деминерализованной воды [2].

Для решения данной задачи была использована компьютерная моделирующая система PDA (Pacol-Define-Alkylation), в основе которой лежит программно-реализованная нестационарная математическая модель процесса дегидрирования [3]. С помощью программы на усредненном составе сырья были рассчитаны показатели процесса дегидрирования при пониженном мольном соотношении водород/сырье (6/1), полученные результаты были апробированы на действующем заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ» в г.Кириши. Совместно с технологами предприятия был разработан план производственного эксперимента на промышленной установке получения олефинов. Результаты эксперимента с высокой точностью подтвердили адекватность математической модели (рис.1).

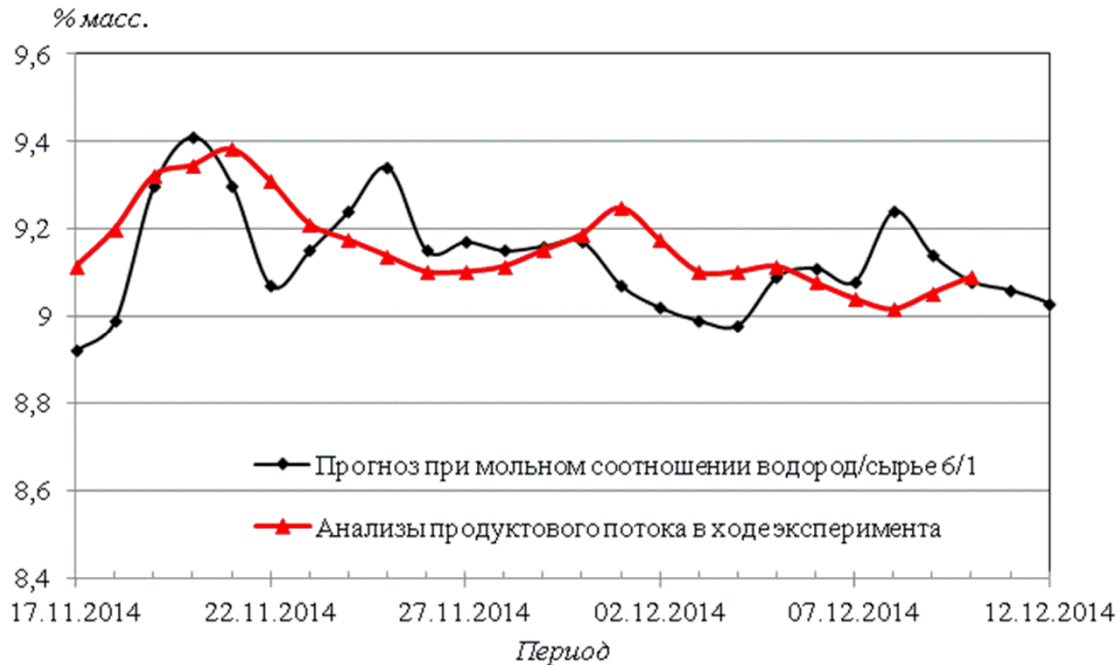


Рис. 1. Концентрация олефинов в продуктовом потоке согласно прогнозируемому расчету и лабораторным анализам в ходе эксперимента

Согласно рис. 1, расхождение рассчитанных на модели и полученных экспериментально значений концентрации олефинов не превышают 0,10–0,15 % масс. Отклонение модели от реальных значений проведения эксперимента не превысило 1,5 %.

На основании результатов численного и опытно-промышленного эксперимента были выработаны рекомендации по изменению подачи деминерализованной воды в реактор при повышении в реакторе температуры в ходе сырьевого цикла. Для двух типов сырья с разным содержанием *n*-парафинов C10–C13 ( $L = (C10+C11)/(C12+C13)$ ) были рассчитаны зависимости расходов воды в реактор с учетом температурного режима (рис. 2), при котором проводился эксперимент.

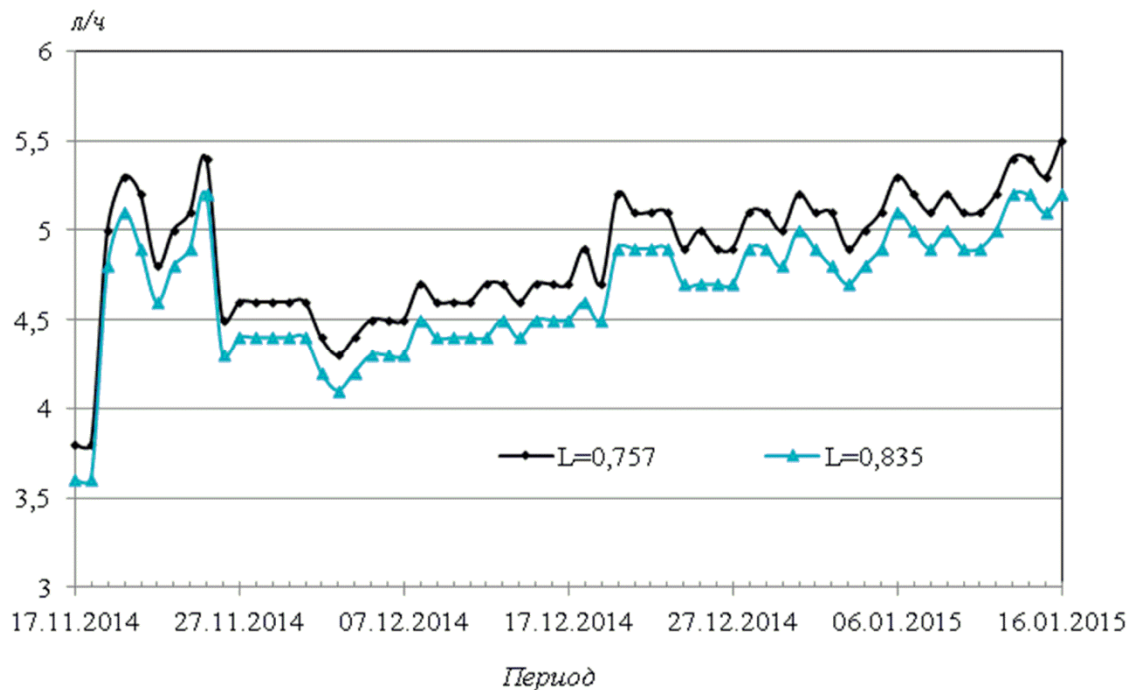


Рис. 2. Динамика подачи воды в реактор дегидрирования для различных типов сырья при температурном режиме ведения эксперимента

В результате проведенных расчетов и экспериментов на действующем производстве удалось не только выявить закономерности изменения активности катализатора дегидрирования при различном мольном соотношением водород/сырье, но и выработать рекомендации по оптимизации расхода воды в реактор для различного по составу сырья. Данные рекомендации обеспечили увеличение выхода олефинов на 3-5 % при сохранении прежней скорости дезактивации катализатора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2486168 РФ. МПК C07C 5/333, C07C 11/02. Способ управления активностью катализатора процесса дегидрирования высших *n*-парафинов / И.А. Козлов, А.Б. Андреев, и др. Заявлено 10.04.2012; Опубл. 27.06.2013, Бюл. № 41. – 10 с.
2. Кравцов А.В. , Иванчина Э.Д. , Ивашкина Е.Н. , Францина Е.В. , Киселёва С.В. , Романовский Р.В. Термодинамическая устойчивость коксогенных соединений, образующихся на поверхности платиносодержащих катализаторов дегидрирования, при окислении их водой // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 4. – С. 302–311.
3. Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Романовский Р.В. Разработка математической модели управления активностью катализатора дегидрирования парафинов в производстве линейных алкилбензолов // Химическая технология. – 2014. – Т. 238. – С. 129–139.

**ЗАЖИГАНИЕ ДИСПЕРГИРОВАННОГО УГЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ГАЗОВЫМ ПОТОКОМ**К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков, П.А. Стрижак,

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [dmitriyog@tpu.ru](mailto:dmitriyog@tpu.ru)**IGNITION OF DISPERSED COAL BY LOW-TEMPERATURE GAS FLOW**K.Yu. Vershinina, D.O. Glushkov, P.A. Strizhak,

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

E-mail: [dmitriyog@tpu.ru](mailto:dmitriyog@tpu.ru)

**Annotation.** The regularities of physicochemical processes occurring under coal dust particles heating by air flow were investigated by means of experimental setup of gas flow high-speed diagnostics. Qualitative and quantitative characteristics were determined for the processes of coal dust inert heating, moisture evaporation, thermal decomposition, forming of combustible gas mixture, volatiles and carbon oxidation. It was found that oxidizer temperature required for coal particles ignition is no less than 500 °C. The experimental results can be used for developing predictive models of technological processes fire hazard of dust-preparation systems at coal-fired thermal power plants.

В качестве объекта исследования выбран бурый уголь Канско-Ачинского бассейна, который широко используется в качестве топлива на тепловых электростанциях крупнейших регионов России (Красноярский край, Республика Хакасия, Иркутская область). Образцы угольной пыли были получены путем размельчения крупных частиц твердого топлива с использованием шаровой барабанной мельницы. Размер 80% частиц угля в полидисперсной смеси образца не превышал 200 мкм.

Для анализа значений времен задержки зажигания в условиях реального технологического процесса и более детального изучения тепломассопереноса в окрестности частицы угля проведены экспериментальные исследования с использованием установки (рис. 1).

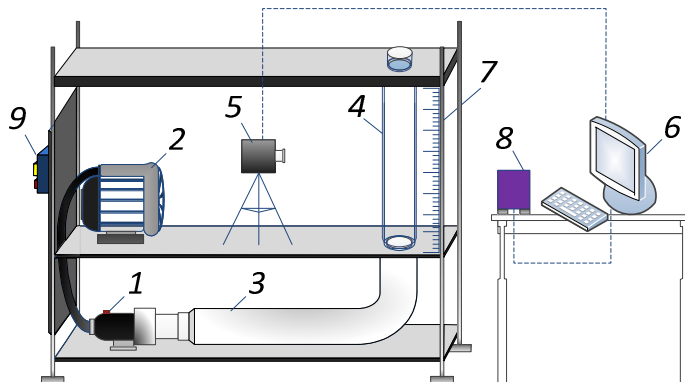


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – воздушнонагреватель; 2 – вентилятор высокого давления; 3 – канал движения нагретого воздуха; 4 – полый стеклянный цилиндр; 5 – высокоскоростная видеокамера; 6 – персональный компьютер; 7 – штатив; 8 – аналитические весы; 9 – пульт управления



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Основными элементами установки являются: воздушонагреватель 1 (максимальная температура воздуха на выходе 650 °С), вентилятор высокого давления 2 (статическое давление 8 кПа), высокоскоростная камера 5 (скорость съемки 4200 кадров/с, разрешение 1200х800), персональный компьютер 6 со специализированным программным обеспечением Tema Automotive.

При планировании эксперимента принята следующая схема исследуемого процесса. Частица угля фиксировалась на оси симметрии полого цилиндра. Затем в цилиндр подавался горячий воздух. При определении интегральных характеристик температура воздуха варьировалась в интервале от 200 до 600 °С, скорость потока была постоянной и составляла 1 м/с. При нагревании частицы происходило термическое разложение угля. За счет механизмов диффузионно-конвективного массопереноса летучие перемешивались с окислителем. В окрестности частицы образовывалась горючая газовая смесь. При достижении достаточных для зажигания значений температур и концентраций газообразных продуктов термического разложения в смеси происходило возгорание. Интервал времени от момента начала нагрева частицы угля в цилиндре 4 до момента появления пламени фиксировался видеокамерой 5 и регистрировался на персональном компьютере 6 (рис. 1). Значение этого интервала определяло время задержки зажигания  $t_d$ . Обработка результатов видеосъемки проводилась при помощи специализированного программного обеспечения Tema Automotive.

В результате экспериментальных исследований установлены предельные значения температур воздуха ( $T_{\min}$ ), при которых реализуется зажигание частиц угля размерами  $r=50-500$  мкм (таблица 1). Также определены времена задержки зажигания частиц угля при температуре внешней газовой среды  $T=600$  °С (таблица 1).

Таблица 1

*Предельные температуры окислителя  $T_{\min}$  и времена задержки зажигания частиц угля  $t_d$  (при  $T=600$  °С)*

$r$ , мкм	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
$T_{\min}$ , °С	600	592	584	577	571	567	563	560	557	554
$t_d$ , с	6,1	6,5	7,0	7,2	9,9	11,8	13,0	16,5	19,1	21,9

На рис. 2 приведены распределения температур в системе «частица – окислитель» в различные моменты индукционного периода. Видно, что в результате процесса термического разложения угля поглощается большое количество энергии, что ведет к снижению температуры воздуха в окрестности частицы. С ростом концентрации горючих газов энерговыделение нелинейно возрастает в результате ускорения реакции окисления. Это приводит к повышению температуры на границе «частица – окислитель» и ускорению прогрева глубинных слоев частицы. Рост скорости окисления газовой смеси сопровождается уменьшением концентрации горючих веществ в зоне экзотермической реакции. Зажигание происходит при достаточных концентрациях и температурах смеси летучих с кислородом воздуха.

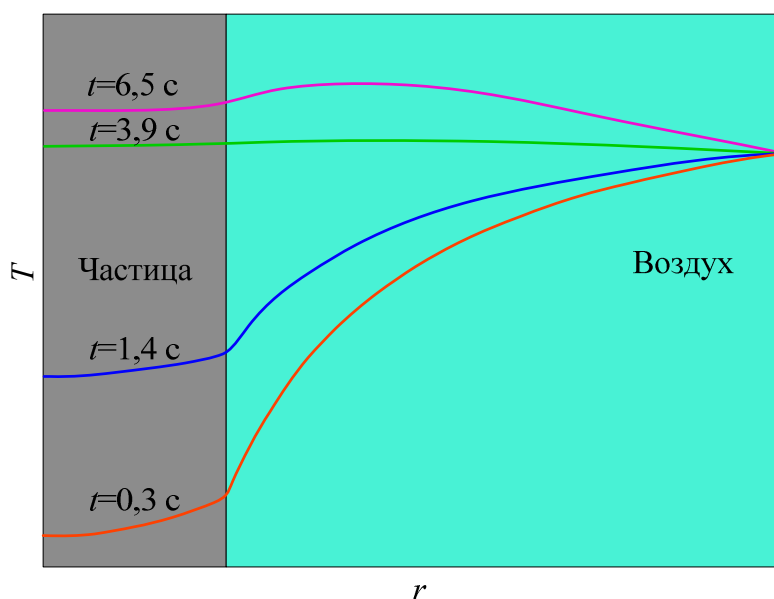


Рис. 2. Распределения температуры в окрестности частицы при  $r=100$  мкм и  $T=600$  °С в разные моменты времени

Совокупность данных о предельных температурах окислителя и длительности протекания индукционного периода (таблица 1) может быть использована при оценке потенциальной опасности процесса нагрева угольной пыли в условиях реального технологического процесса. Максимальные значения  $t_d$  для частиц размерами  $r=50$ – $500$  мкм не превышают 22 с (таблица 1). Установленные времена загорания при относительно невысокой температуре воздуха позволяют объяснить возможные причины нерегламентированных возгораний в агрегатах и системах (например, топливоприготовления) объектов теплоэнергетики [1, 2]. В частности, при подготовке топлива к сжиганию возможно продолжительное нахождение угольной пыли в газовой среде с температурой более 500 °С в течение времени, существенно превышающем  $t_d$ . При полидисперсном составе угольной пыли реализация условий загорания хотя бы одной из частиц инициирует воспламенение других частиц в ее окрестности.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31304 мол\_а.**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захматов В.Д. Угроза государственной программе по энергетической независимости Украины – переводу газовых электростанций на угольную пыль // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. – № 8. – С. 63–69.
2. R.C. Carini, K.R. Hules. Prevention, Detection, and Control of Coal Pulverizer Fires and Explosions. – Electric Power Research Institute, 2000. – 284 p.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ****ПОРОШКОВ  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$** Е.Ю. Готовцева, А.А. Бирюков

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Сибирский физико-технический институт им. В. Д. Кузнецова

Национального исследовательского Томского государственного университета,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [kara4578@mail.ru](mailto:kara4578@mail.ru)**THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION PHOTOCATALYTIC PROPERTIES****POWDER  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$** E.Yu. Gotovtseva, A.A. Biryukov

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. V.A. Svetlichnyi

Kuznetsov Siberian Physical-Technical Institute

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [kara4578@mail.ru](mailto:kara4578@mail.ru)

***Annotation.**  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  based composites were synthesized in several stages. The composites exhibited photocatalytic activity in aqueous solution of Nile blue decomposition under visible light. It was shown that  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  powders were resistant to light radiation because they did not photodegrade during long period of time.*

Создание фотоактивных материалов (композитов), успешно работающих в видимой области спектра, для разложения органических загрязнителей в водных средах и атмосфере на сегодняшний день является важной задачей. Как правило, для таких целей используют фотокатализаторы на основе оксидов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и/или халькогенидов металлов, например,  $\text{CdS}$  [1]. Однако их исходная эффективность при облучении видимым светом не очень высока. Так  $\text{TiO}_2$ , для увеличения поглощения в видимой области спектра требуется модифицировать, а  $\text{CdS}$  защитить от фокоррозии (например, создать частицы типа ядро/оболочка,  $\text{CdS}@\text{ZnS}$ ). В связи с вышесказанным актуальным является разработка методов синтеза новых эффективных композиционных материалов для фотокаталитических приложений, работающих не только в УФ- но и в видимом диапазоне света.

Цель данной работы заключалась в разработке нового подхода к синтезу материалов на основе композитов  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  с высокой фотокаталитической активностью для разложения органических загрязнителей в жидкости при облучении видимым светом и высокой фотокоррозионной стойкостью.

**Синтез.** На первом этапе был синтезирован тонкодисперсный порошок  $\text{SiO}_2$ . В качестве источника ионов кремния использовали тетраэтоксисилан ( $\text{ТЭОС}$ ), в качестве катализатора гидролиза и поликонденсации  $\text{ТЭОСа}$  использовали 25 % раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а также дистиллированную воду и этиловый спирт. В химически стойком стакане, вышеуказанные реагенты смешивали в следующей последовательности:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  –  $\text{ТЭОС}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{NH}_4\text{OH}$  в соотношении (1:1:0,5:0,075) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 мин. Далее стакан помещали на электрическую плитку и проводили

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

полное выпаривание растворителя. В результате был получен однородный порошок  $\text{SiO}_2$  со средним размером частиц порядка 400 нм – по данным ПЭМ. Далее к порошку  $\text{SiO}_2$  добавляли  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Содержание Cd по отношению к  $\text{SiO}_2$  в полученных образцах, составляло от 1 до 50 %. Порошки тщательно перемешивали, а затем помещали в муфельную печь на 3 часа при температуре 900 °С, в результате чего образовывался метасиликат кадмия ( $\text{CdSiO}_3$ ) – по данным рентгенофазового анализа. Затем, отдельно в  $\text{H}_2\text{O}$  растворяли тиаоацетамид в концентрациях, обеспечивающих для каждого порошка соотношения Cd к S 1:1, соответственно. В растворы помещали отожженные порошки  $\text{CdSiO}_3$  и доводили до кипения, затем остужали и сливали воду. Синтезированные таким образом фотокатализаторы  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  промывали большим количеством  $\text{H}_2\text{O}$ , для полного удаления следов органических частей продуктов распада тиаоацетамида.

Характеризация композитов. На рисунке 1 приведены спектры поглощения синтезированных порошков  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$ . Для всех композитов наблюдается характерное для частиц CdS поглощение с краем полосы в области ~ от 480 нм до 620 нм. С увеличением процентного содержания частиц CdS в матрице  $\text{SiO}_2$ , край полосы поглощения сдвигается в длинноволновую область спектра, что говорит об укрупнении частиц сульфида кадмия с увеличением их содержания в матрице диоксида кремния.

Образование частиц CdS в матрице  $\text{SiO}_2$ , так же подтверждается КР спектрами (рисунок 2). В КР спектре наблюдаются две рамановские моды: однофононная в области  $299,5 \text{ см}^{-1}$  и двухфононная в области  $592 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие частицам CdS [2]. Образование сульфида кадмия, так же было подтверждено данными рентенофазового анализа.

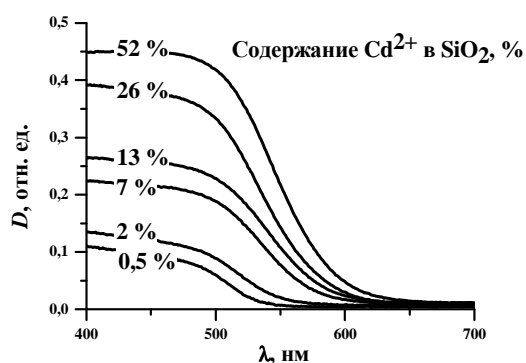


Рис. 1. Спектры поглощения порошков  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$

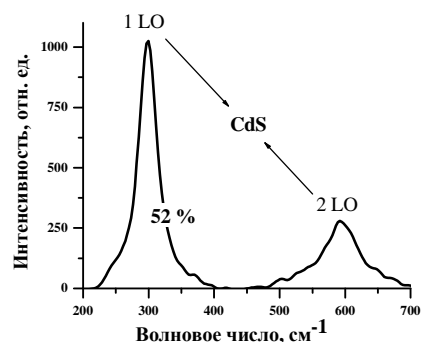


Рис. 2. КР – спектры образца  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  содержащего 52 % частиц CdS в  $\text{SiO}_2$

Фотокаталитические свойства композитов. На примере фоторазложения красителя нильского синего (НС) были проведены исследования фотокаталитической активности синтезированных порошков  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$ . В стеклянные пробирки, содержащие 10 мл водного раствора НС ( $C_{\text{НС}} = 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), добавляли по 8 мг синтезированных порошков  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  и облучали лампой накаливания мощностью 75 Вт. Облучение проводили снизу через тонкий слой осевшего на дно пробирки порошка композита, расстояние до облучаемого раствора составляло 15 см от лампы накаливания. После каждой серии облучения, растворы центрифугировали в течение 5 мин со скоростью  $5000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$  для удаления фотокатализатора. Эффективность фотораспада красителя оценивали по падению оптической плотности в максимуме его длинноволновой полосы поглощения ( $\lambda = 627 \text{ нм}$ ) в сравнении с распадом красителя,

облучаемого в тех же условиях без катализатора и с промышленным катализатором – диоксидом титана марки Degussa P25. Более подробно методика исследования фотокаталитических свойств описана в [3].

На рисунке 3 приведены спектры изменения поглощения водного раствора НС. Видно, после фотооблучения видимым светом раствора содержащего порошок катализатора  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  (содержание частиц CdS в матрице 26 %), оптическая плотность после 80 мин в максимуме длинноволновой полосы поглощения уменьшается более чем в 2 раза, что обусловлено на первом этапе, как сорбцией красителя на порошок, так и частичным фотораспадом красителя. После 80 мин облучения скорость фотораспада красителя замедляется, после 200 мин распадается порядка 40 % НС. После 380 мин облучения с катализатором  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  краситель распадается почти весь – 97 %, за это же время с фотокатализатором  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) распадается всего 60 %.

Следует отметить, синтезированные по данной методики фотокатализаторы превосходят, как по фотостабильности, так и активности схожие фотокатализаторы, представленные в работе [3].

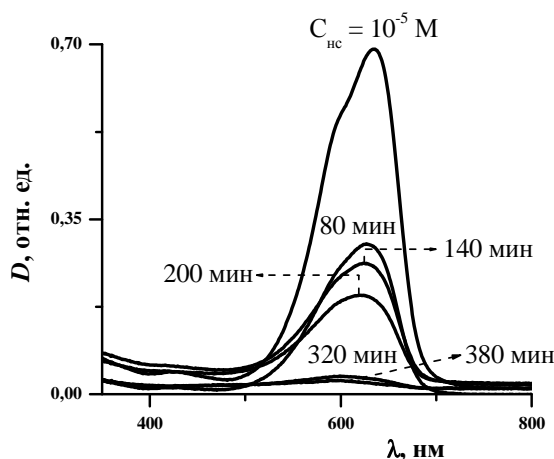


Рис. 3. Изменение спектров поглощения НС при облучении лампой накаливания в присутствии фотокатализатора  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$ , содержание  $\text{Cd}^{2+}$  в  $\text{SiO}_2$  26 %

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания, код проекта 1347).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hui Li, Zhengbin Xia, Jiangqiong Chen, Liang Lei, Junheng Xing Constructing ternary CdS/reduced graphene oxide/ $\text{TiO}_2$  nanotubearrays hybrids for enhanced visible-light-driven photoelectrochemical and photocatalytic activity // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – V. 168. – P. 105–113.
2. Vineet Singh, Pratima Chauhan Synthesis and structural properties of wurtzite type CdS nanoparticles // Chalcogenide Letters. – 2009. – V. 6. – № 8. – P. 421–426.
3. A. A. Biryukov, E. Yu. Gotovtseva, V. A. Svetlichnyi, and E. A. Gavrilenko Synthesis and Photocatalytic Properties of  $\text{SiO}_2/\text{CdO}/\text{CdS}$  Nanocomposite Materials // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87. – № 11. – P. 1599–1606.

**ВЫБОР КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ АППАРАТА РАСТВОРИТЕЛЯ  
ДИОКСИДА ПОЛУТОНИЯ**Е.О. Григорьева

Научный руководитель: начальник лаб. №3, к.х.н. И.Г.Ефремов

Федеральное государственное унитарное предприятие Горно-химический комбинат,

Россия, г.Железногорск, 662974

E-mail: [elenagrigorieva92@gmail.com](mailto:elenagrigorieva92@gmail.com)**CHOICE CONSTRUCTION MATERIAL FOR DEVICES SOLVENT PLUTONIUM DIOXIDE**E.O. Grigoreva

Scientific Supervisor: Head of the Laboratory. №3, I.G.Efremov

Federal State Unitary Enterprise Mining and Chemical Combine,

Russia, Zheleznogorsk, 662974

E-mail: [elenagrigorieva92@gmail.com](mailto:elenagrigorieva92@gmail.com)

***Annotation.** The article is devoted to the selection of the structural material for the installation for plutonium dioxide dissolving. The article reveals the basic properties, which a structural material should have. Based on the identified properties a series of experiments was made.. It was determined the effect of structural material on the kinetics of generation of silver and corrosion properties of materials. As a result chosen structural materials for the installation can be concluded as suitable materials. Results obtained in this study can be applied for the design of industrial equipment and in future research.*

В настоящее время развитие атомной энергетики связано с развитием реакторов на быстрых нейтронах, основным топливом, для которых является МОХ-топливо. Применение плутония при производстве МОХ-топлива возможно лишь при его очистке от  $\text{Am}^{241}$ . Одним из важных этапов очистки  $\text{PuO}_2$  является его растворение в азотной кислоте с последующим проведением экстракции.

Существуют перспективные методы растворения, которые позволяют уменьшать коррозионное влияние на конструкционные материалы. Одним из таких методов является электрохимический метода растворения диоксида плутония в присутствии медиатора. Наиболее важным направлением изучения данного процесса является выбор конструкционного материала.

Так как в процессе растворения диоксида плутония данным методом используются растворы с высоким окислительным потенциалом необходимо применение конструкционного материала со следующими технологическими свойствами: высокая коррозионная стойкость; низкое ингибирование процесса электрохимического генерирования  $\text{Ag(II)}$

В связи с этим был проведен ряд опытов по изучению влияния предполагаемых конструкционных материалов на кинетику накопления двухвалентного серебра, а также исследование коррозионных свойств конструкционных материалов. При изучении опыта исследования данного процесса наиболее перспективными материалами являются цирконий марки Э110 и титан ВТ1-0.

Для определения влияния конструкционных материалов на кинетику процесса электрохимического получения  $\text{Ag}^{2+}$  используется электролизер с ионообменной мембраной. Катод изготовлен из сетки титана марки ВТ0-1. Анод выполнен из листовой платины чистотой 99,99 процентов. Разделительная мембрана, разделяющая анодное и катодное пространство – катионообменная или фторопластовая. Длительность электрогенерирования  $\text{Ag}(\text{II})$  до отбора проба 1 час, эксперименты проводились в течении 6 часов. Плотность тока  $3\text{A}/\text{дм}^2$ . Определение концентрации ионов  $\text{Ag}(\text{II})$  проводились в присутствии образцов титана марки ВТ1-0, циркония Э110 и без них, а также в присутствии дисперсной фазы (диоксида титана) и без нее перманганатометрическим методом.

Данные о кинетике накопления  $\text{Ag}(\text{II})$  в растворе 6 моль/л  $\text{HNO}_3$  в растворе, содержащем 0,05 моль/л  $\text{Ag}(\text{I})$  в присутствии титана и циркония представлены на рисунках 1, 2:

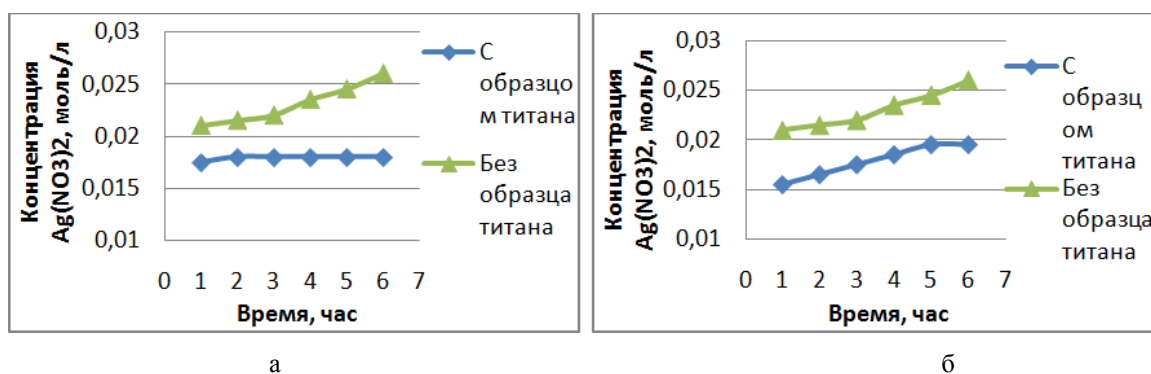


Рис.1. Концентрации  $\text{Ag}(\text{II})$  при проведении процесса с образцом титана и без образца титана при плотности тока  $i=3\text{A}/\text{дм}^2$ : а - в отсутствии дисперсной фазы  $\text{TiO}_2$ ; б - в присутствии дисперсной фазы  $\text{TiO}_2$

Было установлено, что присутствие образца титана ВТ1-0 ( $S = 29\text{ см}^2$ ; толщина – 0,3 мм) вызывало уменьшение стационарной концентрации  $\text{Ag}(\text{II})$  с 0,025 моль/л до 0,017 моль/л. При этом выход  $\text{Ag}(\text{II})$  по току за первый час ГСЭ уменьшался с 42 до 31 процентов.

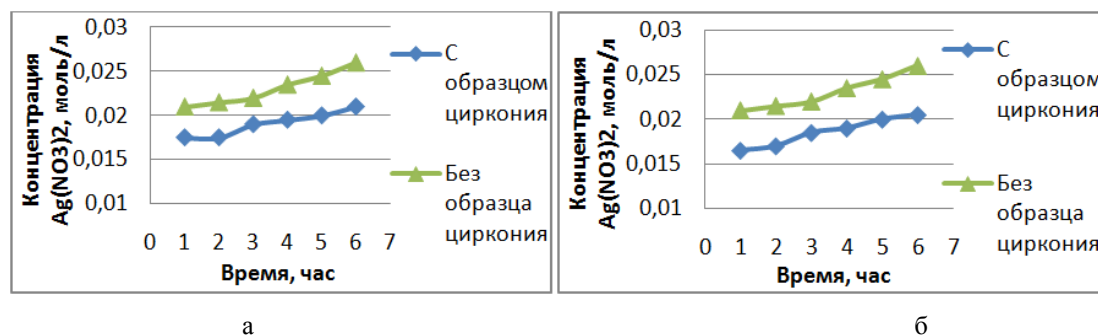


Рис.2. Концентрации  $\text{Ag}(\text{II})$  при проведении процесса с образцом циркония и без образца циркония при плотности тока  $i=3\text{A}/\text{дм}^2$ : а - в отсутствии дисперсной фазы  $\text{TiO}_2$ ; б - в присутствии дисперсной фазы  $\text{TiO}_2$

Присутствие сплава циркония Э110 в электролите вызывало уменьшение стационарной концентрации  $\text{Ag}(\text{II})$  в электролите с 0,025 до 0,019 моль/л. При этом, выход  $\text{Ag}(\text{II})$  за первый час электролиза был близок к 34 процентам.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Как показали результаты испытаний, концентрация  $\text{Ag(II)}$  в растворе, полученном в присутствии  $\text{Ti}$  оказалась меньше, чем в растворе, полученном в присутствии  $\text{Zr}$  в среднем на 17 процентов. Также концентрация  $\text{Ag(II)}$  в растворе, полученном в присутствии  $\text{Ti}$  оказалась меньше, чем в «холостом» опыте примерно на 30 процентов, но т.к. растворение  $\text{PuO}_2$  начинается уже через 2 часа, при средней концентрации  $\text{Ag(NO}_3)_2=0,015\text{ моль/л}$ , следовательно, титан марки ВТ1-0 удовлетворяет условиям проведения процесса растворения  $\text{PuO}_2$ .

**Коррозионные испытания конструкционных материалов**

Диоксид плутония имеет микротвердость порядка 105НВ, при перемешивании и соприкосновении  $\text{PuO}_2$  с поверхностью конструкционного материала может происходить истирание поверхности.

Были проведены опыты на износ титановой и циркониевой пластин при плотности тока  $3\text{ А/дм}^2$ . Образец материала испытывался в течении 6 часов, при перемешивании со скоростью 700об/мин. с мониторингом массы образца каждый час.

Таблица 1

Массовые потери титана ВТ1-0 в среде 6М  $\text{HNO}_3$  и в присутствии окислителя  $\text{Ag}^{2+}$

Время, час	Потеря массы, г	Время, час	Потеря массы, г
1	0,0006	4	0
2	0,0002	5	0,0001
3	0	6	0

Суммарные потери по массе в течении шести часов составили  $\sum m=0,0009\text{ г}$ . По полученным данным можно рассчитать скорость коррозии  $g_k$  и глубинный показатель коррозии  $h_k$ .

Таким образом, скорость равномерной коррозии для титана ВТ1-0 составляет  $g_k = 0,0506\text{ г/(м}^2 \times \text{ч)}$ , глубинный показатель коррозии  $h_k = 0,097\text{ мм/год}$ .

Также проверке был подвержен образец циркония Э110.

Таблица 2

Массовые потери циркония в среде 6М  $\text{HNO}_3$  и в присутствии окислителя  $\text{Ag}^{2+}$

Время, час	Потеря массы, г	Время, час	Потеря массы, г
1	0,0004	4	0,0002
2	0,0005	5	0,0001
3	0,0002	6	0,0001

Потери по массе, при плотности тока  $3\text{ А/дм}^2$  в течение 6 часов, составили  $\Delta m=0,0015\text{ г}$ .

Скорость равномерной коррозии, при площади образца  $3078\text{ мм}^2$  составляет  $g_k = 0,074\text{ г/(м}^2 \times \text{ч)}$ , глубинный показатель коррозии  $h_k = 0,11\text{ мм/год}$ .

Цирконий имеет, в сравнении с титаном, более высокую скорость коррозии, что неизбежно приведет к уменьшению срока службы аппарата растворения. А также с экономической точки зрения, в силу того, что цена циркония превышает цену титана в три раза целесообразней использовать в качестве конструкционного материала титан марки ВТ1-0. Таким образом, на основе полученных результатов, можно сделать вывод, что в качестве конструкционного материала для аппарата-растворителя диоксида плутония целесообразней использовать титан марки ВТ1-0.

**ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ СИШТОФА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛЯНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**М.А. Душкина

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dushkinama@tpu.ru

**ASSESSMENT OF SUITABILITY OF SI-STOFF FOR FOAM GLASS PRODUCTION**M.A. Dushkina

Scientific adviser: professor, DPil O.V. Kazmina

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

E-mail: dushkinama@tpu.ru

***Annotation.** In this work gives the analysis of suitability of use of by-product processing aluminum for manufacture of heat-insulating material construction purpose.*

В настоящее время наблюдается тенденция к комплексному безотходному использованию природных минеральных ресурсов. Наряду с разработкой и внедрением эффективных способов обогащения минерального сырья большое внимание уделяется поиску возможных путей использования и утилизации побочных продуктов и отходов обогащения. Одним из таких материалов является сиштоф — побочный продукт кислотной переработки алюминий-содержащего сырья (нефелин, бокситы). В зависимости от перерабатываемой породы химический состав сиштофа несколько отличается, но является высококремнеземистым с содержанием аморфного  $\text{SiO}_2$  более 75 %. Сиштоф характеризуется большой дисперсностью и реакционной способностью, что делает перспективным его применение в производстве строительных силикатных материалов [1-2].

Целью настоящего исследования — оценить пригодность сиштофа в качестве основного сырья для получения пеностекляного материала по низкотемпературной технологии при температурах, не превышающих 900 °С.

Согласно данной технологии материал получается через две стадии. На первом этапе синтезируется гранулят, представляющий собой стеклообразный продукт с содержанием остаточной кристаллической фазы не более 25 %. На второй стадии готовится пенообразующая смесь с последующим ее вспениванием и получением пеноматериала [3]. Ранее было установлено, что для синтеза гранулята пригодными являются различные кремнеземистые материалы природного и техногенного происхождения, например, такие как диатомит, опока, маршалит, микрокремнезем и др [4]. Учитывая высокую активность сиштофа, обусловленную наличием аморфного  $\text{SiO}_2$ , частицы которого характеризуются большой дисперсностью, и высокое содержание  $\text{SiO}_2$ , можно предположить, что данный материал возможно использовать в производстве пеностекла. Однако наряду с этими факторами, на процесс получения пеноматериала оказывает влияние состав исходной шихты, присутствие примесей

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

окислительного и восстановительного характера, вязкость расплава. Поэтому оценка пригодности шихтофа проводилась предварительно по расчетным данным с последующей экспериментальной проверкой.

В работе исследован шихтоф со следующими характеристиками. Химический состав материала на 90% представлен оксидом кремния с незначительными примесями оксидов алюминия, железа и титана (таб. 1). Фазовый состав шихтофа на 80 % состоит из аморфной составляющей и 20 % кристаллической фазы в виде кварца. По гранулометрическому составу материал является тонкодисперсным. Согласно данным лазерного дисперсионного анализа исследуемый шихтоф на 100 % состоит из частиц диаметром до 100 мкм. Данные показатели являются благоприятной предпосылкой для низкотемпературного синтеза стеклогранулята.

Таблица 1.

## Химический состав шихтофа

Содержание оксидов, мас.%					
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	ППП
90,5	2,2	0,2	0,7	0,1	3,7

Проведенные с использованием трехкомпонентной системы Na<sub>2</sub>O – CaO – SiO<sub>2</sub> расчеты, позволили выбрать составы стекол, подходящие для синтеза низкотемпературного гранулята (таб. 2). Для данных стекол рассчитаны составы шихт, использованные в работе.

Таблица 2.

## Граничные составы стекла

Состав стекла, мас.%			Обозначение шихты
Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	
16	11	73	ШС-1
21	5	74	ШС-2

В качестве компонентов шихты, помимо шихтофа как основного стеклообразователя, для введения щелочных и щелочно-земельных оксидов использовали соду и доломит. Как показал термический анализ шихт (рис. 1), основные реакции силикатообразования заканчиваются при температурах до 800 °С, о чем свидетельствует выход термогравиметрической кривой на горизонталь при 760 °С.

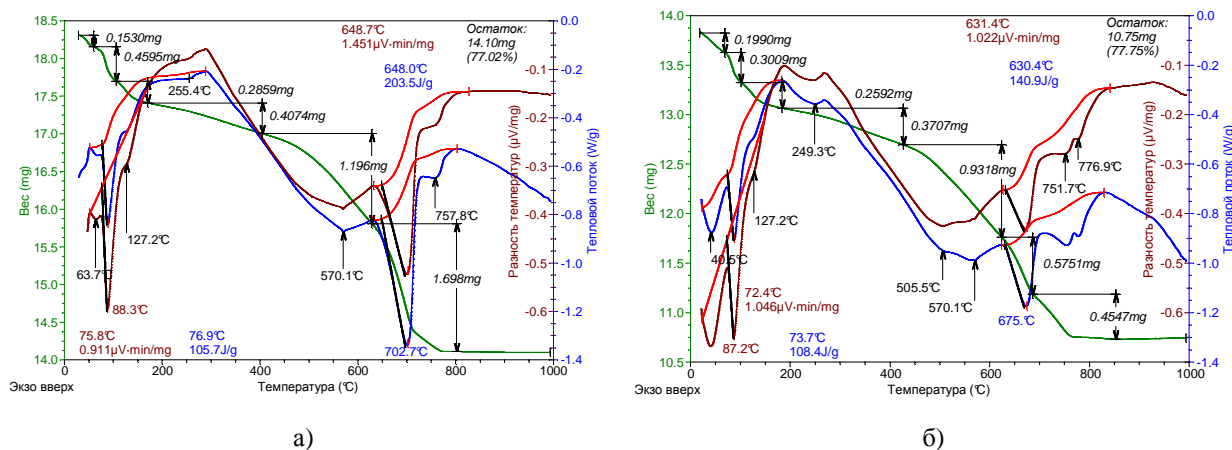
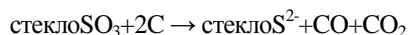


Рис. 1. TG, DTA, DTG кривые сырьевых шихт: а) ШС-1; б) ШС-2

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Подготовленные шихты уплотнялись методом полусухого прессования и подвергались термической обработке при различных температурах. Анализ рентгенограмм синтезированного гранулята показал, что при температурах 900 °С для шихты ШС-1 и при 830 °С для шихты ШС-2 получается стеклогранулят с содержанием стеклофазы в количестве 90 и 95 % соответственно. Это является достаточным количеством для получения пеноматериала.

Стеклогранулят измельчали до удельной поверхности 6000 см<sup>2</sup>/гр и готовили пенообразующую смесь с использованием сажи в количестве 0,5 мас.%. Гранулы пенообразующей смеси, полученные с использованием воды в качестве связки подвергали вспениванию в температурном диапазоне 800 – 850°С при изотермической выдержке 10-15 минут. Анализ структуры получаемых гранул показал необходимость введения дополнительного окислителя в виде сульфат иона для более активного протекания процессов вспенивания, которые схематично можно представить уравнением:



Указанные условия позволили получить пеноматериал с плотностью 250-300 кг/ м<sup>3</sup>, с водопоглощением 2-2,5 %, теплопроводностью 0,08-0,09 Вт/(м·К) и прочностью не менее 2 МПа, что указывает на возможность применения материала как теплоизоляционного.

Выполненные исследования показали принципиальную возможность использования сиштофа в качестве основного кремнеземистого компонента шихты для получения низкотемпературного гранулята, с содержанием стеклофазы порядка 90 % при температурах не превышающих 900 °С. Данный гранулят пригоден для получения качественного пеноматериала при условии корректировки пенообразующей смеси компонентом, содержащим сульфат-ион.

*Комплексный термический анализ и определение гранулометрического состава проведены на оборудовании ЦНИО (ТПУ).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминий-содержащего сырья кислотными способами — М.: «Наука», 1982. — 208 с.
2. Суворова О.В., Манакова Н.К. Утилизация горнопромышленных отходов Кольского полуострова с получением гранулированного пористого материала. // Экология промышленного производства. – 2014. Т.1. – С. 2–5.
3. Казьмина О.В., Верещагин В. И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов // Стекло и керамика. – 2009. – № 10. – С. 5–8.
4. Казьмина О.В., Верещагин В. И., Абияка А.Н. Пеностеклокристаллические материалы на основе природного и техногенного сырья. Изд-во Томского политехнического университета. – 2014. – 246 с.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЕГИРОВАНИЯ ОЛОВОМ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ИНДИЯ**В.В. Жек, Р.А. Неведов, В.И. Сачков

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Т.Д. Малиновская

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [zhhek\\_v@sibmail.com](mailto:zhhek_v@sibmail.com)**EFFECTIVENESS OF DOPING TIN DISPERSED INDIUM OXIDE**V.V. Zhek, R.A. Nefedov, V.I. Sachkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.D. Malinovskaya

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [zhhek\\_v@sibmail.com](mailto:zhhek_v@sibmail.com)

**Annotation.** A method for determining the area of the formation of substitutional solid solutions in the system of In-Sn-O, have semiconducting properties.

Широкое применение полупроводниковых материалов в современной технике во многом определяется возможностью контроля концентрации носителей заряда легированием полупроводников гетеровалентной примесью. В настоящей работе предлагается методика оценки эффективности легирования дисперсного оксида индия оловом.

В соответствии с существующими классическими представлениями о формировании примесной проводимости в полупроводниковых соединениях, при замещении атома основной решетки атомом примеси, имеющим другую степень окисления, атом примеси отдает (в случае, когда его степень окисления выше степени окисления замещаемого атома), либо забирает (в случае, когда его степень окисления меньше степени окисления замещаемого атома) электроны, причем, количество электронов соответствует разнице степеней окисления атома примеси и замещаемого атома. Следовательно, можно считать, что в случае, когда эффективность легирования (число электронов приходящихся на один атом примеси) соответствует разнице степеней окисления примесного и основного атомов, т.е. теоретическому количеству электронов (дырок), которые должны образовываться в полупроводнике при его легировании, в системе происходит образование твердого раствора замещения. В случае, когда эффективность легирования меньше теоретического количества электронов (дырок) которые должны образовываться в полупроводнике при его легировании, однако рентгенофазовый анализ не показывает наличия второй фазы, в системе, наряду с образованием твердого раствора замещения образуются фазы твердых растворов внедрения и (или) вычитания. Для определения эффективности легирования необходимо определение теоретической и действительной концентрации свободных носителей заряда, формулу расчета которых в полупроводниковом материале в зависимости от концентрации легирующей примеси можно представить следующим образом:

$$N_{e_{теор.}} = \frac{N_a \rho z}{M} \cdot \frac{C}{100},$$

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

где  $N_{e_{теор.}}$  - теоретическая концентрация свободных носителей заряда,  $\text{см}^{-3}$ ;  $N_a$  - число Авогадро,  $\text{моль}^{-1}$ ;  $\rho$  - плотность материала,  $\text{г/см}^3$ ;  $M$  - молярная масса материала,  $\text{г/моль}$ ;  $C$  - концентрация легирующей примеси, ат. %;  $z$  - стехиометрический коэффициент.

Определяем отношение величины истинной концентрации свободных носителей заряда к  $N_{e_{теор.}}$ :

$$N_{e_{yo.}} = \frac{N_{e_{ист.}}}{N_{e_{теор.}}} = \frac{100N_{e_{ист.}}M}{zN_a\rho}.$$

При замещении атома индия оловом (IV) атом олова должен давать в зону проводимости один электрон. При этом следует учесть то, что молекула  $\text{SnO}_2$  и молекула  $\text{In}_2\text{O}_3$  по стехиометрии соотносятся как 1:2 по атомам металла. С учетом этого получим следующие выражения для теоретической и удельной концентрации свободных носителей заряда:

$$N_{e_{теор.}} = \frac{zN_a\rho}{100M} C_{Sn} = \frac{2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 7,1}{100 \cdot 277,64} C_{Sn} = 3 \cdot 10^{20} C_{Sn},$$

$$N_{e_{yo.}} = \frac{N_{e_{ист.}}}{N_{e_{теор.}}} = \frac{N_{e_{ист.}}}{3 \cdot 10^{20} C_{Sn}}.$$

Видно, что теоретическая концентрация свободных носителей заряда должна быть прямо пропорциональна концентрации легирующей примеси. Однако на практике это соблюдается только в области формирования твердого раствора замещения, когда все атомы легирующего компонента замещают узлы кристаллической решетки основного материала, при этом эффективность легирования должна быть на уровне 1. Таким образом, если величина эффективности легирования меньше 1, это может свидетельствовать о том, что  $100 \cdot (1 - N_{e_{yo.}})$  % атомов введенного легирующего компонента не участвуют в замещении атомов основного компонента и, соответственно, в системе, помимо твердого раствора замещения, возможно, образуется другая фаза твердого раствора или химического соединения.

Применение предложенной методики определения области формирования твердых растворов замещения, соответствует всем классическим представлениям о формировании примесной проводимости полупроводников и позволяет определять границы существования твердых растворов замещения с достаточно высокой точностью, определяемой точностью определения истинной концентрации свободных носителей заряда в полупроводниковом материале. Определение концентрации свободных носителей заряда в полупроводнике возможно рядом стандартных методов, например, по положению длины волны плазменного резонанса или по измерениям эффекта Холла.

На рисунке 1 представлены зависимости, отражающие изменение эффективности легирования дисперсных индийоловооксидных материалов в зависимости от условий синтеза. Методика синтеза описана в работе [1]. Характер кривых свидетельствует о том, что независимо от условий и природы исходных реагентов, эффективность легирования в ИТО материалах уменьшается с увеличением концентрации олова. Причем, повышенное легирование в области малых концентраций олова (< 1 ат. %) в значительной степени превышает значения, допустимые согласно модельным представлениям, предложенным в [2]. Такое увеличение эффективности легирования при малых концентрациях легирующей примеси, может свидетельствовать о значительном вкладе дефектности кристаллической структуры легированного оксида индия, а также о возможности формирования в кристаллитах материала

электроннодонорных слоистых мезоструктур. Возможность формирования таких структур может быть объяснена наноструктурными особенностями строения кристаллитов индийоловооксидных материалов, получаемых золь – гель методом, обуславливающих наличие повышенного концентрирования олова в приповерхностных слоях кристаллитов, о чем указывалось в [3]. Нивелирование данного эффекта при увеличении концентрации легирующей примеси может быть объяснено расслоением фазы твердого раствора в приповерхностных слоях с образованием непроводящей фазы  $\text{SnO}_2$ . В случае существования таких электронных мезоструктур, наблюдаемая концентрация свободных носителей заряда представляет собой интегрально усредненную величину по толщине образца.

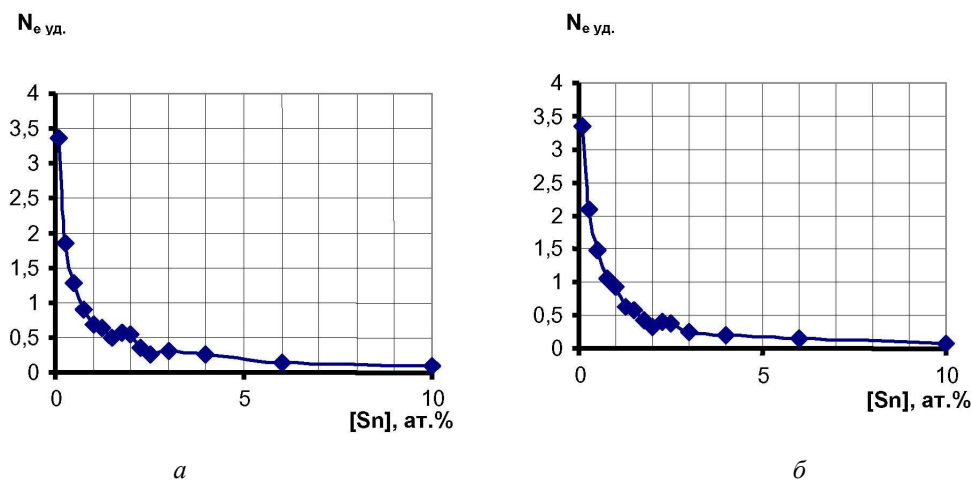


Рис. 1. Зависимость удельной концентрации свободных носителей заряда в ИТО материалах от концентрации введенного олова, для ИТО, полученных золь-гель методом из хлоридных растворов (а) и из нитратных растворов (б), и отожженных в течение 10 часов при температуре  $1000^\circ\text{C}$

Исследования показали, что наибольшая эффективность легирования достигается при низких значениях олова, однако, в этом случае, ввиду недостаточно высокой концентрации легирующей примеси, не удастся достичь высоких значений  $N_e$ . В этой связи оптимальным, по-видимому, следует считать область концентраций легирующей примеси  $(0,75 \pm 0,25)$  ат. %. Дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси – олова, приводит к снижению эффективности легирования и не позволяет повысить концентрацию свободных носителей заряда, что обусловлено расслоением фазы твердого раствора в поверхностных слоях с образованием непроводящей фазы  $\text{SnO}_2$  на поверхности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малиновская Т.Д., Егоров Ю.П., Найден Е.П., Сачков В.И., Сачкова Е.И. Твердофазный синтез индийоловооксидных материалов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 10. – С. 735–741.
2. Nadaud N., Boch P. Indium oxide ceramics with titania additions, pt.2 // J. Euro Ceramics. – 1997. – V.5. – P. 928–931.
3. Cox P.A., Flavell W.R., Egdell R.G. Solid-State and Surface Chemistry of Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  ceramics // J. Solid State Chem. – 1987. – V. 68. – P.340–350.



**ИДЕНТИФИКАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ**И.С. Бондарчук, И.А. Жуков, В.В. Промахов

Научные руководители: д.ф.-м.н. С.С. Бондарчук, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ivanich\_91@mail.ru

**IDENTIFICATION OF KINETIC PARAMETERS OF THE DESORPTION PROCESS**I.S. Bondarchuk, I.A. Zhukov, V.V. Promakhov

Scientific Supervisors: Dr. S.S. Bondarchuk, Dr. I.A. Kurzina,

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: ivanich\_91@mail.ru

**Annotation.** The purpose of this work was to develop a methodology, algorithms and software identification of kinetic parameters for thermal desorption process. Identification of the required parameters was carried out by minimizing the functional proposed in defining the variation constant (pre-exponential factor) of Polanyi-Wigner equation with add-on MS Excel SOLVER that implements the method of the Generalized Reduced Gradient Algorithm for optimizing nonlinear problems. Comparative analysis of the results of the identification of the kinetic parameters of the desorption process with published data showed their good comparability.

Методы неизотермической кинетики в настоящее время являются незаменимым аналитическим инструментом в области гетерогенно-каталитических исследований. Широкое применение нашел метод температурно-программируемой термодесорбции, представляющий собой нагрев образца с предварительно адсорбированными на поверхности молекулами в токе инертного газа или в вакууме [1]. Идентификация кинетических параметров дает возможность оценить энергию связи адсорбированных частиц с поверхностью твердого тела; по характеристикам процесса можно сделать заключение о прочности связи адсорбат-адсорбент. Указанное делает термодесорбцию незаменимым инструментом гетерогенно-каталитических исследований.

Предлагаемый метод идентификации кинетических параметров базируется на интегральном подходе [2], поскольку наличие экспериментального шума в исходных данных при использовании дифференциального анализа может приводить к существенным ошибкам идентификации параметров, а предварительное сглаживание данных само по себе вносит дополнительную ошибку.

Интерпретация результатов термодесорбционного эксперимента (таблица  $\{T_i, \theta_i\}$   $i = 0, \dots, N$ ) проводится на основе уравнения Вигнера-Поляни [1], описывающего степень заполнения поверхности адсорбатом  $\theta$  [1]

$$-\frac{d\theta}{dt} = A\theta^n e^{-E/T}, \quad E = E_a/T, \quad A = \text{const}, \quad R = 8.314462 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (*)$$

где  $t$  – время,  $A$ ,  $n$ ,  $E_a$  – кинетические параметры реакции.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Предполагая темп нагрева  $\beta = T'_i$  исследуемого материала локально-линейным, переменную времени  $t$  между соседними измерениями можно заменить на температуру  $T$ :  $\theta'_i = \theta'_i T'_i = \beta \theta'_i$ . Интегрированием уравнения (\*) можно получить  $N$  зависимостей

$$\sum_{i=1}^{i=j} \beta_i I_{\theta_i} = A_j I_{T_j}, \quad I_{\theta_i} = - \int_{\theta_{i-1}}^{\theta_i} \frac{d\theta}{\theta^n} = \begin{cases} \ln(\theta_0/\theta), & \text{если } n=1, \\ \frac{\theta_0^{1-n} - \theta^{1-n}}{1-n}, & \text{если } n \neq 1, \end{cases}, \quad I_{T_j} = \int_{T_0}^T e^{-E/T} dT, \quad \beta_i = T_{i+1} - T_i, \quad j=1, K, N.$$

Суть предлагаемого метода идентификации параметров  $A$ ,  $n$  и  $E_a$  заключается в подборе таких их значений, при которых функционал  $F$ , определяющий разброс вычисляемой константы  $A$ , достигает минимума на всем поле параметров и данных

$$F = \min_{n, E_a} \left\{ \frac{1}{AN} \sqrt{\sum_j (A_j - \bar{A})^2} \right\}, \quad \bar{A} = \frac{\sum A_j}{N}, \quad A_j = I_{T_j} / \sum_{i=1}^{i=j} \beta_i I_{\theta_i}.$$

В докладе представлены результаты идентификации кинетических параметров термодесорбционного эксперимента. На рис. 1 представлен скриншот MS Excel многостадийного анализа данных, приведенных в работе [1]. Розовым цветом выделены исходные данные. На рисунке даны формулы для вычислений; результаты приведены для расчета целого и дробного показателей  $n$ .

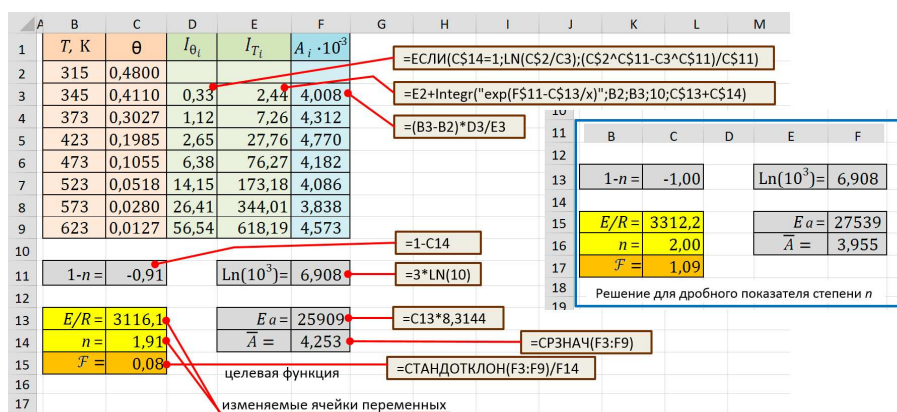


Рис.1 Скриншот расчетного листа Excel

Для расчета "не берущегося" интеграла  $I_T$  был использован макрос VBA, реализующий соответствующие вычисления методом Симпсона. Текст макроса приведен на рис. 2. Последний неиспользуемый параметр функции, реализованной макросом, введен для выполнения автоматического пересчета возвращаемого значения. Вычисляемое в ячейке F13 значение используется для частичного выравнивая порядков величин аргумента экспоненты и частотного фактора  $A$ .

```
Function Integr(Expression As String, x_min, x_max As Double, _  
                Pint As Integer, Calc As Double) _  
Dim h, xt, s, c, k As Double: Dim Pt, i As Integer  
Expression = Replace(Expression, "exp", "eee"): xt = x_min  
Pt = Pint / 2: Pt = Pt + Pt: k = 1: c = 2  
h = (x_max - xt) / Pt: s = 0: For i = 0 To Pt  
s = s + k * Evaluate(Replace(Replace(Replace(Expression, _  
                "x", xt), "eee", "exp"), ",", "."))  
c = 6 - c: k = c: If i = Pt - 1 Then k = 1  
xt = xt + h: Next i: Integr = s * h / 3: End Function
```

Рис. 2. Скриншот текста макроса расчета интеграла

Минимизация функционала  $F$  проводилась инструментом "Поиск решения" (Solver) в режиме (для данного случая) нелинейного метода обобщенного понижающего градиента [3]. Полученные значения параметров для целочисленного значения порядка (для включенного в "Поиске решения" ограничения варьируемой переменной)  $n = 2$   $A=8030.0$ ,  $E_a = 27539$  Дж/кг/К, для дробного порядка  $n = 1.91$   $A = 4252.7$ ,  $E_a = 25909$  Дж/кг/К.

Оценка расхождения полученных решений с экспериментальными данными (при прямом решении исходного дифференциального уравнения в первом случае составила в среднем 5.3 %, во втором случае 4.7 %. Приведенное в работе [1] значение энергии активации, полученное в результате многостадийного анализа, для  $n = 2$  определялось величиной  $E_a = 25916$  Дж/кг/К, что свидетельствует о хорошей корреляции методов.

Таким образом, в данной работе предложен новый метод идентификации кинетических параметров десорбционного эксперимента, позволяющий в одноэтапном расчете идентифицировать все кинетические параметры рассматриваемого механизма. Алгоритм метода ориентирован на реализацию инструментарием электронных таблиц MS Excel – программном обеспечении, установленном практически на всех учебных, домашних, лабораторных персональных компьютерах. Изучение электронных таблиц включено в образовательные программы по информатике.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение № 14.578.21.0034, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57814X0034 и по Программе повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. и др. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 85 с.
2. С.С. Бондарчук, И.С. Бондарчук, И.А. Курзина. Методология решения задач физической химии инструментом SOLVER MS EXCEL // Высшее образование сегодня. – 2014. – №9. – С. 22–24.
3. Solver Uses Generalized Reduced Gradient Algorithm. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://support.microsoft.com/kb/82890> – 27.02.15.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ ПОВЕРХНОСТНО – АКТИВНЫМИ  
ВЕЩЕСТВАМИ**Ф.Т. Зайнуллина, Г.А. Салихова

Научный руководитель: к.х.н, доцент Р.Н.Ширяева

Башкирский государственный университет

РБ, г.Уфа, ул. Заки Валиди 32

E-mail: [zaynullina.f@yandex.ru](mailto:zaynullina.f@yandex.ru)**MODIFYING OF HIGH-VISCOSITY OIL IS SUPERFICIAL – ACTIVE AGENTS**F.T. Zaynullina, G. A. Salikhov

Research supervisor: Candidate of chemistry, associate professor R.N.Shiryaeva

Bashkir state university

RB, Ufa, Zacky Validi St. 32

E-mail: [zaynullina.f@yandex.ru](mailto:zaynullina.f@yandex.ru)

**Annotation.** The method of IR-spectroscopy determined structural and group composition of oil of the Orenburg field. Rheological properties of oil in the range of temperatures 20-60 °C in the presence of surface – active substances are studied. It is established that neonol in number of 0,05% mass. reduces viscosity of oil.

В последние годы в разработку широко вовлекаются месторождения с высоким содержанием парафиновых углеводородов или смолисто-асфальтеновых веществ. Добыча и транспортировка таких нефтей осложняются образованием асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Для управления реологическими свойствами аномальных нефтей используют депрессорные присадки, ПАВ и различные поля [1-6]. Подбор реагентов для каждой нефти осуществляется индивидуально путем изучения их реологических свойств.

Целью данной работы являлось исследование реологических свойств высоковязкой нефти с добавками ПАВ. В качестве объекта исследования использовалась нефть Оренбургского месторождения, содержащая 34,4% масс. парафино-нафтеновых углеводородов, 48,0% масс. ароматических углеводородов, 15,6% масс. смол и 2,0% масс. асфальтенов. В ИК-спектре нефти в высокочастотной области наблюдаются наиболее сильные поглощения при 2920 и 2860 см<sup>-1</sup>, характеризующие валентные колебания С-Н метильных и метиленовых групп (рис. 1).

Интенсивные полосы поглощения при 1460 и 1380 см<sup>-1</sup> характерны для деформационных колебаний С-Н связей алкильных групп. Полосы при 875 и 810 см<sup>-1</sup> связаны с деформационными колебаниями С-Н ароматических колец. ИК-спектр содержит полосы поглощения при 2359 и 2341 см<sup>-1</sup>, свидетельствующие о присутствии ОН-групп в нафтеновых структурах. Широкая полоса при 3439 см<sup>-1</sup> характерна для ОН-, NH-групп.

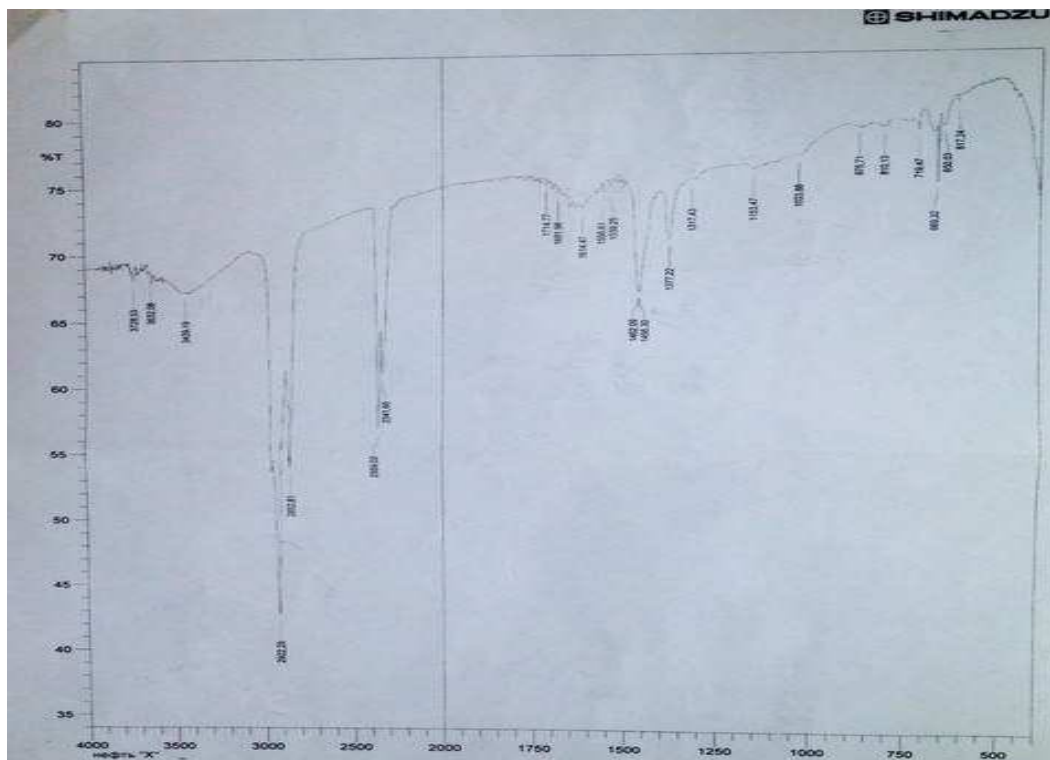


Рис.1. ИК- спектр нефти Оренбургского месторождения

Модификаторами служили сонпар 5403 Б2, лапрол 6000, неонол АФ<sub>9</sub>-12, додецилсульфат натрия, СНПХ 4880 Д2, ОКН (активная форма 30%), В-19, американская присадка. Динамическую вязкость нефти изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» при скоростях сдвига от 3 до 729 с<sup>-1</sup>.

На рис. 2 приведена зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для нефти и ее композиций при 20 °С. По характеру течения нефть и ее композиции относятся к пластичным жидкостям. При более высоких температурах характер течения меняется, нефть и ее компаунды являются ньютоновскими жидкостями. Установлено, что все добавки снижают вязкость нефти. Оптимальное содержание добавок составляет 0,05% масс.

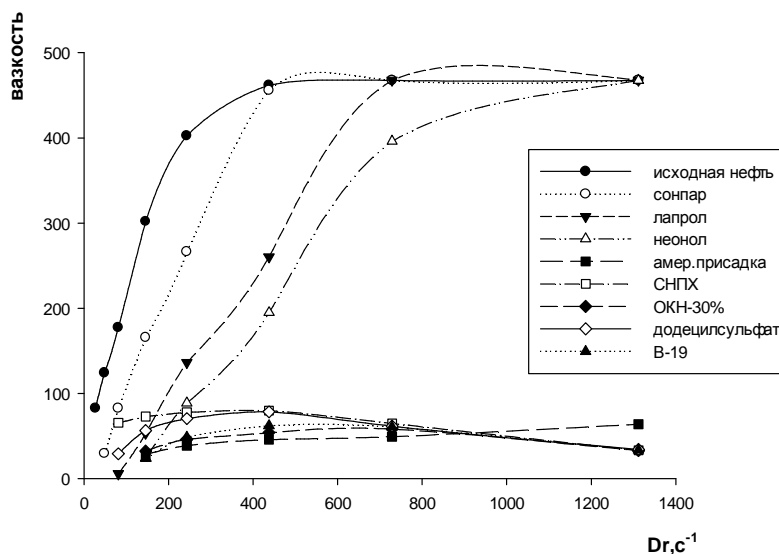


Рис.2. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для нефти и ее композиций при 20 °С

В таблице приведены значения динамической вязкости нефти при этой концентрации добавок.

Таблица 1

*Реологические параметры для нефти и ее композиций*

Исследуемая система	Вязкость нефти мПа*с при скоростях сдвига				
	81	145,8	243	437,4	729
Нефть	219	207	166	106	64
Нефть+0,05% неонола	-	16	37	45	54
Нефть+0,05% лапрола	7	37	56	60	64
Нефть+0,05% сонпара	102	114	110	104	61
Нефть+0,05% амер.присадка	-	28	39	46	50
Нефть+0,05% СНПХ	66	73	78	80	54
Нефть+0,05% ОКН	-	33	46	54	59
Нефть+0,05% додецилсульфат	29	57	71	79	62
Нефть+0,05% В-19	-	24	49	62	61

По уменьшению вязкости нефти добавки располагаются в ряд: неонол > американская присадка > ОКН > В-19 > лапрол 6000 > додецилсульфат натрия > СНПХ > сонпар.

Таким образом, на основаниях экспериментальных данных выявлено, что наилучшее модифицирующее действие на нефть Оренбургского месторождения оказывает неонол.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам маслам. – М.: Химия, 1990. – С. 237.
2. Ширяева Р.Н., Кудашева Ф.Х., Ковалева Л.А., Гимаев Р.Н. Улучшение реологических свойств высоковязких нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 3. – С. 36–38.
3. Нью Дунци, Лян Цзяньвей, Вен Шаньчже. Химический метод ингибирования отложений парафина и солей в низкопроницаемых коллекторах // Химия технология топлив и масел. – 2014. – № 6. – С. 31–34.
4. Телин А.Г., Волошин А.И., Рагулин В.В., Калимуллина Г.З. Влияние депрессорных присадок на структурно-реологические свойства НГДУ «Южносухокумскнефть» // Добыча нефти и газа. – 2007. – № 1. – С. 45–48.
5. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Валиев Д.З. Изучение строения сложной структурой единицы высоковязкой нефти Зюзеевского месторождения с помощью структурно-динамического анализа на основе ЯМР-релаксометрии и реологических исследований // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 2. – С. 63–65.
6. Алтунина Л.К., Сваровская Л.И., Гэрэлмаа Т. Комплексный физико-химический и микробиологический метод увеличения нефтеотдачи вязких нефтей низкотемпературных залежей Монголии // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 2. – С. 101–106.

**МЕЖФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ТЕЛЛУРИД МАРГАНЦА-ВОДА**

О.Н. Зарубина, Г.М. Мокроусов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Г.М. Мокроусов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zaron@ngs.ru

**INTERFACE TRANSFORMATIONS IN THE SYSTEM MANGANESE TELLURIDE-WATER**

O.N. Zarubina, G.M. Mokrousov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.M. Mokrousov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zaron@ngs.ru

***Annotation.** On the basis of potential determining reactions proceeding in the system  $H_2O$  (pH)-manganese telluride the diagram in the coordinates quasi equilibrium electrode potential – pH of the aqueous solution is calculated. The typical interphase transformations and possible mechanism of formation and composition of superficial phase layer of semiconductor compound depending on the value of electrode potential and pH of water system are analyzed.*

В последнее время наблюдается интенсивное развитие работ, посвященных исследованию свойств теллурида марганца, разработке способов его выращивания и легирования. Такой интерес обусловлен наличием у теллурида марганца комбинации полупроводниковых и магнитных свойств и возможностью управления ими путем легирования и создания сплавов на его основе. Все это делает теллурид марганца перспективным материалом для фотовольтаики.

Обработку полупроводниковых материалов перед различными технологическими операциями часто проводят в условиях жидкостного химического и электрохимического травления. Также путем электроосаждения из водных электролитов возможно выращивание тонких пленок полупроводниковых соединений [1, 2]. В связи с этим особенно важны физико-химические представления, позволяющие прогнозировать состав и строение межфазных границ (поверхности) в зависимости от условий обработки материалов, а также подбирать условия их электроосаждения.

В данной работе рассмотрены межфазные превращения для системы  $H_2O$  (pH)-теллурид марганца, а также возможный механизм формирования и состав поверхностного фазового слоя в зависимости от pH среды и условий обработки.

Для описания процесса растворения твердых тел в жидкой среде и выявления форм вещества, которые могут находиться на поверхности и в растворе обычно используются электрохимические подходы, в том числе основанные на использовании так называемых диаграмм Пурбэ, строящихся в координатах кажущийся равновесный потенциал потенциалопределяющих реакций – pH водной среды [3]. Для их построения рассматриваются все возможные реакции, с учетом окислительно-восстановительных состояний составляющих соединения компонентов и механизмов



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

растворения/окисления вещества в зависимости от pH раствора. После этого рассчитываются величины энергий Гиббса реакций и соответствующие им значения кажущихся равновесных электродных потенциалов, в том числе по уравнению Нернста.

Для многокомпонентных твердых тел под возможным механизмом их разрушения понимается их равномерное или селективное (избирательное) растворение или окисление, а также псевдоселективное разрушение, то есть равномерное растворение или окисление с последующим высаживанием из раствора более электроположительного растворимого компонента с долей  $x$ .

Возможные основные равновесные реакции, протекающие на границе MnTe-H<sub>2</sub>O в зависимости от pH приведены в таблице 1. Расчет воспроизведен нами в основном с использованием значений энергии Гиббса, представленных в [4].

Верхняя граница устойчивого существования теллурида марганца представлена реакциями селективного окисления (реакции 2, 8 и 9). При этом в диапазоне pH –2,0...7,6 и при потенциалах выше минус 0,5 В (н.в.э.) марганец переходит в раствор в виде  $Mn^{2+}$ , а теллур не участвует в реакциях. В среднем диапазоне pH можно ожидать образование  $Mn(OH)_2$ , плохо растворимого в воде [5], а в щелочной среде – растворимой формы  $HMnO_2^-$ .

При смещении потенциала в анодную область при потенциалах примерно от –0,4 до 0,1 В (в зависимости от pH) будет происходить равномерное растворение теллурида марганца (реакции 1, 3–7). При принудительном задании каким-либо способом величины электродного потенциала положительнее линии, соответствующей реакции 1 может иметь место «голая» поверхность MnTe, т. е. лишенная фазового поверхностного слоя. Такая же ситуация может реализоваться в сильно щелочной среде. Наличие на поверхности физически адсорбированного слоя здесь мы не рассматриваем.

Таблица 1

Основные равновесные реакции, протекающие на границе MnTe-H<sub>2</sub>O

№ реакции	Диапазон pH водного раствора	Электродная реакция
1	–0,37...3,1	$H\text{TeO}_2^+ + Mn^{2+} + 3H^+ + 6e = MnTe + 2H_2O$
2	–2,0...7,6	$Mn^{2+} + Te + 2e = MnTe$
3	3,1...4,4	$Mn^{2+} + H_2\text{TeO}_3 + 4H^+ + 6e = MnTe + 6H_2O$
4	4,4...7,0	$Mn^{2+} + TeO_2 + 4H^+ + 6e = MnTe + 2H_2O$
5	7,0...7,6	$Mn^{2+} + H\text{TeO}_3^- + 5H^+ + 6e = MnTe + 3H_2O$
6	7,7...13,0	$Mn(OH)_2 + TeO_3^{2-} + 8H^+ + 6e = MnTe + 5H_2O$
7	13,0...16,0	$HMnO_2^- + TeO_3^{2-} + 9H^+ + 6e = MnTe + 5H_2O$
8	7,6...13,0	$Mn(OH)_2 + Te + 2H^+ + 2e = MnTe + 2H_2O$
9	13,0...16,0	$HMnO_2^- + Te + 3H^+ + 2e = MnTe + 3H_2O$
10	–2,0...3,0	$MnTe + 3H^+ + 2e = H_2Te + Mn$
11	3,0...11,0	$MnTe + H^+ + 2e = H\text{Te}^- + Mn$
12	11,0...16,0	$MnTe + 2e = Te^{2-} + Mn$

Псевдоселективное разрушение MnTe для кислой среды можно описать следующим уравнением (здесь  $x$  – доля теллура, высадившегося из воды по реакции 2 после равномерного растворения,  $0 < x < 1$ ):

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

$Mn^{2+} + xTe + (1-x)H_2TeO_3 + 3(1-x)H^+ + 2(3-2x)e = MnTe + 2(1-x)H_2O$ . Область протекания этого процесса находится между линиями, соответствующими реакциям 1 и 2 (примерно  $-0,4 \dots 0,1$  В). При  $x=1$  это уравнение принимает вид 2 (селективное разрушение), а при  $x=0$  получим уравнение 1 (равномерное растворение/окисление). В диапазоне потенциалов, ограниченном линиями, соответствующими реакциям 1 и 2 на межфазной границе можно ожидать образования избытка элементарного теллура, а также избытка вакансий по марганцу в приповерхностной области теллурида марганца:  $MnTe/MnTe^*/Te$ . Здесь  $MnTe^*$  – приповерхностный слой с нарушенной стехиометрией, образующийся вследствие неравномерного перемещения атомов (перенос массы) на межфазной границе объем кристалла – поверхностный фазовый слой (или раствор).

При смещении электродного потенциала в катодном направлении ниже примерно  $-1,0$  В на межфазной границе можно ожидать образования избытка элементарного марганца в результате протекания реакций 10–12, представляющих нижнюю границу значений потенциалов устойчивого существования теллурида марганца.

Работе [1] представлен процесс электрохимического осаждения пленок поликристаллического теллурида марганца из водного электролита, содержащего  $MnSO_4$  и  $TeO_2$  в кислой среде (рН 2). При этом осаждение  $MnTe$ , близкого к стехиометрическому, авторы наблюдали при потенциале  $-0,9$  В (в пересчете на н.в.э.). При еще более отрицательных потенциалах происходит накопление избытка марганца. Эти данные соответствуют теоретическим расчетам.

Таким образом, область устойчивого состояния теллурида марганца ограничена линиями, соответствующими реакциям его селективного окисления (2, 8, 9) (верхняя граница) и линиями, соответствующими реакциям его селективного восстановления (10-12) (нижняя граница).

*Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharma R. K., Rastogi A. C., Singh G. Electrochemical growth and characterization of manganese telluride thin films // Materials chemistry and physics. – 2004. – Vol. 84, Is.1. – P. 46–51.
2. Sharma R. K., Singh G., Shul Y. G., Kim H. Mechanism of manganese (mono and di) telluride thin-film formation and properties // Physica B: Condensed Matter. – 2007. – Vol. 390, Is.1. – P. 314–319.
3. Мокроусов Г.М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1990. – 230 с.
4. База данных «Термические Константы Веществ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html> – 18.01.2015.
5. Лидин Р.А. Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. / Под ред. Р.А. Лидина / 3-е изд. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТОВ**К.Н. Зверева<sup>1,2</sup>, О.П. Таран<sup>1,2</sup>, Т.И. Мищенко<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, д.х.н. О.П. Таран

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20, 630073

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [KristinaZ.N@yandex.ru](mailto:KristinaZ.N@yandex.ru)**THE STUDY OF THE CHEMICAL COMPOZITION OF THE CYANOBACTERIAL MATS**K.N. Zvereva<sup>1,2</sup>, T.I. Mishchenko<sup>2</sup>, O.P. Taran<sup>1,2</sup>,

Scientific Supervisor: Prof. O.P. Taran

<sup>1</sup>Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, K. Marks av., 20, 630073<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev av., 5, 630090E-mail: [KristinaZ.N@yandex.ru](mailto:KristinaZ.N@yandex.ru)

**Annotation.** *The composition of the organic matter of the cianobacterial mats collected from the hot springs (Garga, Uro, Seya) in Baikal rift zone was studied using the sequential extraction method. Monosaccharide composition was identified by the gas-liquid chromatography with the preliminary silylation. The results showed that ability of the cianobacterial mats to concentrate inorganic elements (Ca, Sr, Ge) depends of the group and monosaccharide compositions. The mechanism of the elements concentration is discussed.*

Наиболее древние находки литифицированных цианобактерий датируются 3,6 млрд. лет, в этот период произошло первое значительное увеличение объема осадочных пород на поверхности Земли. Минеральные остатки цианобактериальных матов - строматолиты - слагают огромные толщи горных пород, по которым можно судить, что биомасса прокариотического мира была на 1–2 порядка больше биомассы современной биосферы. В современном мире цианобактериальные сообщества вытеснены в экстремальные места обитания, где пределы температур для благоприятного развития их составляют 30 - 74 °С. Современные микробные сообщества гидротермальных систем, являясь аналогами древнейших биоценозов Земли, представляют интерес не только как реликтовый микробиологический объект, но и как модель для изучения процессов взаимодействия живого и косного вещества происходивших в период зарождения и эволюции биосферы в геохимическом окружении.

Исследования строения клеток цианобактерий показали, что полисахариды накапливаются в различных частях клетки (липолисахаридном слое вблизи наружной мембраны, в виде гликогеновых гранул внутри клетки, а также в гетероцистах) в виде полимеров, состоящих из глюкозы, галактозы, маннозы и ксилозы. Полисахариды могут выделяться в окружающую среду в виде экзометаболитов, образуя, либо полисахаридный матрикс, либо капсулы вокруг клеток и чехлы вокруг трихом [1]. Из литературных источников известно, что преобладающим моносахаридом в составе липосахаридов и

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

челов цианобактерий является глюкоза. Доля других моносахаридов варьируется. Наиболее часто встречаемые моносахариды: манноза, галактоза, рамноза, фукоза, реже детектируются ксилоза, рибоза.

Цель данной работы: изучение химического состава полисахаридного матрикса, сформированного цианобактериями термальных источников Сея, Гарга, Уро Байкальской рифтовой зоны, а также анализ возможного влияния состава полисахаридов на процессы биогенного минералообразования и концентрирования элементов.

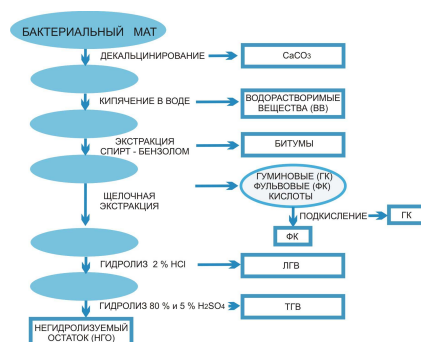


Рис. 1. Схема группового анализа органического вещества бактериальных матов

Анализ органического вещества (ОВ) бактериальных матов проводился методом последовательной экстракции различными растворителями, дающим возможность разделять ОВ на группы. Используемая методика (Рис. 1) позволяет выделить группы веществ: кальцийсодержащие соединения, водорастворимые вещества, битумы, фульвовые и гуминовые кислоты, легкогидролизующиеся и трудногидролизующиеся вещества, негидролизующийся остаток.

Полученные содержания кальцийсодержащих соединений матов горячих источников Гарга и Уро близки по значениям и составляют 9,7 и 8,7 вес. %, Сея - не превышает 3 вес. %, объясняется либо формированием данного микробного сообщества на поверхности достаточно глубокого ручья, в отличие от сообществ двух других источников, формирующихся на поверхности травертина (Гарга) и горных пород (Уро), либо отличие в составе ОВ этого источника от двух других. Содержания водорастворимых веществ и битумов в матах находятся в пределах: 6,2 - 7,8 вес. %, 1,2 - 1,8 вес. %. Количество гуминовых кислот для всех образцов не превышает 3 вес. %, а содержание фульвовых кислот в матах горячих источников Гарга и Уро достигли 13,3 и 14,9 вес. %, Сея - 6,5 вес. %. Содержание легкогидролизующихся веществ в матах значительно различается: Сея - 11,2 вес. %; Гарга - 46,2 вес. %; Уро - 34,9 вес. %. Количества трудногидролизующихся веществ в образцах Сея и Гарга 8,3 и 8,6 вес. %, Уро - 3,7 вес. %. Содержание негидролизующегося остатка в матах горячих источников Сея - 58,9 вес. %, Уро - 28,5 вес. %, Гарга - 13,3 вес. %, в последних двух образцах кроме твердой части наблюдается жидкая густая черная фракция, доли которой для обоих образцов не превышает 6 вес. %.

Анализ гидролизатов бактериальных матов на содержание моносахаридов проводился методом газожидкостной хроматографии с предварительной дериватизацией методом силилирования. Основным компонентом фракций трудногидролизующихся веществ является глюкоза, остальные соединения присутствуют в следовых количествах: галактоза, ксилоза, манноза, основным нерастворимым полисахаридом является целлюлоза и/или гомоглюкан отличный по строению от целлюлозы. Состав фракции легкогидролизующихся веществ цианобактериальных матов представлен на рис. 2. Не идентифицированными сахарами в составе фракции легкогидролизующихся веществ могут быть

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

дезоксисахара: рамноза и фукоза или глюкозамин. Существенный вклад в состав легкогидролизуемых соединений вносят уроновые кислоты, соединенные в полимерные цепочки между собой, либо входящие в состав полисахаридов вместе с нейтральными сахарами.

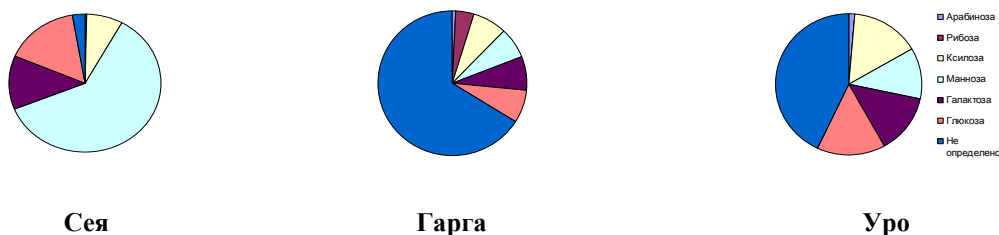


Рис. 2. Состав фракции легкогидролизуемых веществ цианобактериальных матов

Из литературы известно, что бактериальные маты источников Гарга и Уро концентрирует элементы из питающих их растворов (Ca, Sr, Ge), а мат источника Сея указанные элементы не накапливает [2,3]. Анализ полученных результатов показывает, что для микробного сообщества источника Сея не концентрирующего элементы групповой состав и состав индивидуальных моносахаридов отличаются от этих же параметров для сообществ накапливающих элементы. В составе ОБ матов, накапливающих Ca, Sr, Ge, преобладают полисахариды, содержащие значительную долю кислых сахаров, способных к образованию прочных комплексов с ионами металлов. Са образует с сахарами комплексные соединения, которые катализируют реакцию синтеза сахаров из формальдегида и реакции превращений сахаров, а также участвует в процессах кальцинирования в живых организмах, Sr является одним из лучших катализаторов синтеза сахаров из формальдегида, Ge образует комплексы с полисахаридами, влияющие на процессы жизнедеятельности микроорганизмов, ускоряя рост клеток, интенсифицируя процессы накопления полисахаридов и протеинов, увеличивая выходы в процессе энзиматической изомеризации глюкозы во фруктозу, а также выступая в роли антиоксидантов [4-6].

Концентрирование элементов (Ca, Sr, Ge) цианобактериальными матами, видимо, происходит за счет механизма комплексообразования с полисахаридами, о чем свидетельствуют различия в химическом составе ОБ матов источников Гарга и Уро, концентрирующих элементы (Ca, Sr, и Ge), и составе мата источника Сея, не накапливающего указанные элементы. Маты сообществ концентрирующих элементы содержат высокие концентрации полисахаридов, причем большая их часть, представлена кислыми сахарами, образующими прочные комплексы с ионами металлов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заварзин Г.А. Становление биосферы // Микробиология. – 1997. – Т. 66. – С. 725–734.
2. Роль микроорганизмов в функционировании живых систем: фундаментальные проблемы и биоинженерные приложения / Под ред. Е.В. Лазаревой Е.В., Брянской А.В., Жмодик С.М. – Новосибирск: СО РАН, 2010. – 472 с.
3. Лазарева Е.В., Брянская А.В., Жмодик С.М. // Доклады АН. – 2010. – Т. 430. – № 5. – С. 675–680.
4. Wei M., Yang C., Jiang S. // Chinese Journal Biotechnology. – 2010. – V. 26. – № 3. – P. 371–377.
5. Pelmore H., Somers P.J. // Enzyme Microbial Technology. – 1982. – V. 4. – № 6. – P. 390–394.
6. Li Z.-P., Zhu C.-W., Wu P., Wang S.-H., Sun Y.-J. In // Mod. Food Sci. Techn. – 2013. – V. 29. – P. 1791–1795.

**ГИДРИРОВАНИЕ ЛИГАТУР Nd-Fe ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ  
ВОДОРОДА**М.Е. Калаев, Е.Ю. Карташов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Л. Софронов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Россия, г. Москва, ш. Каширское, 31, 115409

E-mail: [c777mikael@mail.ru](mailto:c777mikael@mail.ru)**HYDROGENATION OF ADDITION ALLOYS Nd-Fe AT VARIOUS PRESSURE  
AND CONCENTRATION OF HYDROGEN**M.E. Kalaev, E.Yu. Kartashov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.L. Sofronov

National research nuclear university «MEPhI», Russia, Moscow, Kashirskoe shosse, 31, 115409

E-mail: [c777mikael@mail.ru](mailto:c777mikael@mail.ru)

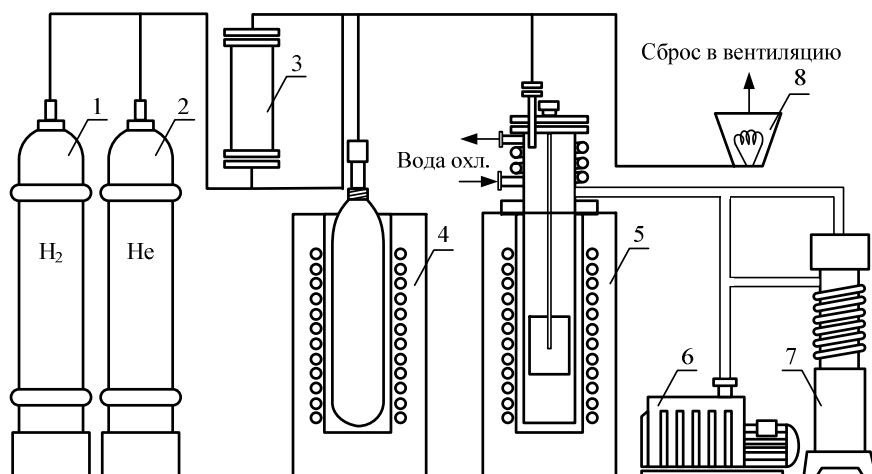
***Annotation.** The paper is reviewed results of studies of the effect of pressure and concentration of hydrogen in the addition alloys Nd-Fe hydrogenation process. Hydrogenation of addition alloys Nd-Fe is used at the stage of grinding. This is due to the complexity of the mechanical grinding of alloys Nd-Fe. These alloys are encouraged to use as materials for high-energy Nd-Fe-B-magnets developed by fluoride out-of-furnace technology. These alloys can also be used for adjusting the composition of off-grade magnets.*

Введение высоконеодимовых сплавов Nd-Fe в качестве лигатур в магнитные сплавы Nd-Fe-B при помощи метода твердофазного легирования позволяет значительно повысить качество базовых сплавов за счет равномерного распределения компонентов и положительного влияния на рост основной магнитной фазы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Для использования сплава Nd-Fe в качестве лигатуры в таком процессе его необходимо измельчить, что достаточно сложно осуществить технологически: сплав очень прочен, а в измельченном состоянии быстро окисляется на воздухе. В связи с этим для измельчения высоконеодимовых сплавов было предложено применять известный метод водородной деструкции [1].

Водородной деструкции подвергали сплавы, полученные внепечным кальцитермическим восстановлением соответствующих фторидов [2]. Основными объектами исследований были высоконеодимовые лигатуры Nd(70-80 % мас.)-Fe (20-30 % мас.).

Исследования процесса гидрирования РЗМ-содержащих материалов проводили на установке, представленной на рис. 1.

Установка включает вакуумный пост, позволяющий вакуумировать систему до остаточного давления 10-1000 Па, газовую рампу с гелием и водородом, систему обезвреживания газов с помощью силикагеля, систему очистки водорода с помощью никелида лантана, реактор для исследования кинетики процесса в изотермических условиях, а также систему регистрации температуры и давления в реакторе и коммуникациях. Выбор температуры проведения экспериментов был основан на результатах предварительных экспериментов по изучению влияния температуры на процесс гидрирования.



1, 2 – баллоны с водородом и гелием; 3 – колонка с осушителем; 4 – шахтная печь с аккумулятором водорода; 5 – шахтная печь-реактор гидрирования; 6 – форвакуумный насос; 7 – диффузионный насос; 8 – дожигатель водорода

Рис. 1. Схема экспериментальной установки

**Давление водорода.** Исследования влияния давления водорода на показатели процесса гидрирования лигатур и сплавов проводили при 100 % избытке водорода и температуре 100 °С. Соотношение масс магнитных материалов и водорода сохраняли в каждом опыте постоянным, масса навески составляла 150 г. Результаты исследований процесса гидрирования лигатур и сплавов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Показатели влияния начального давления водорода на степень гидрирования лигатур Nd-Fe

Время, мин	Давление, 10 <sup>-1</sup> МПа	α, доли	Давление, 10 <sup>-1</sup> МПа	α, доли	Давление, 10 <sup>-1</sup> МПа	α, доли
0	3	0,00	2	0,00	0,5	0,00
2	2,2	0,32	1,4	0,36	0,39	0,26
5	1,7	0,52	1,0	0,60	0,29	0,50
10	1,15	0,74	0,68	0,79	0,19	0,74
15	0,9	0,84	0,58	0,85	0,18	0,77
20	0,8	0,88	0,55	0,87	0,17	0,79
25	0,78	0,89	0,54	0,88	0,16	0,82
30	0,76	0,90	0,54	0,88	0,16	0,82
35	0,75	0,90	0,54	0,88	0,16	0,82
40	0,75	0,90	0,54	0,88	0,16	0,82
45	0,75	0,90	0,54	0,88	0,16	0,82
50	0,75	0,90	0,54	0,88	0,16	0,82
Масса поглощенного водорода H <sub>2</sub> , г	1,55		1,52		1,42	



Таблица 2

*Показатели влияния начального давления водорода на степень гидрирования сплавов Nd-Fe-B (33% Nd)*

Время, мин	Давление, МПа	$\alpha$ , доли	Давление, МПа	$\alpha$ , доли	Давление, МПа	$\alpha$ , доли
0	0,300	0,00	0,200	0,00	0,100	0,00
5	0,240	0,62	0,158	0,54	0,079	0,36
10	0,238	0,64	0,154	0,59	0,074	0,45
20	0,230	0,72	0,150	0,64	0,070	0,52
25	0,230	0,72	0,150	0,64	0,070	0,52
30	0,230	0,72	0,150	0,64	0,070	0,52
40	0,230	0,72	0,150	0,64	0,070	0,52
50	0,230	0,72	0,150	0,64	0,070	0,52
Масса H <sub>2</sub> , г	0,74		0,66		0,54	

Из данных, представленных в таблицах 1-2, видно, что увеличение начального давления водорода в интервале (0,05-0,3) МПа приводит к росту степени гидрирования материалов. Это подтверждает диффузионный механизм протекания процессов гидрирования лигатур и сплавов. При этом гидрирование лигатур протекает достаточно полно и степени гидрирования находятся на уровне (82-90) %, а магнитных сплавов – значительно ниже (52-72) %.

**Избыток водорода.** Для исследований этого параметра в экспериментах меняли соотношение давление водорода в реакторе при постоянной температуре, равной 200 °С. Массу лигатуры при этом оставляли постоянной (200 г). Результаты исследований влияния избытка водорода на показатели процесса гидрирования лигатур представлены в таблице 3.

Таблица 3

*Показатели влияния избытка водорода на степень гидрирования лигатур Nd-Fe*

Время, мин	Давление, МПа	$\alpha$ , доли	Давление, МПа	$\alpha$ , доли	Давление, МПа	$\alpha$ , доли	Давление, МПа	$\alpha$ , доли	Давление, МПа	$\alpha$ , доли
0	0,050	0,00	0,100	0,00	0,200	0,00	0,300	0,00	0,400	0,00
5	0,029	0,67	0,078	0,50	0,165	0,70	0,271	0,53	0,372	0,84
10	0,019	0,77	0,065	0,74	0,162	0,84	0,265	0,84	0,368	0,91
20	0,017	0,77	0,063	0,79	0,161	0,89	0,263	0,89	0,368	0,94
30	0,016	0,77	0,062	0,82	0,161	0,89	0,263	0,91	0,368	0,94
40	0,016	0,77	0,062	0,82	0,161	0,89	0,263	0,91	0,368	0,94
50	0,016	0,77	0,062	0,82	0,161	0,89	0,263	0,91	0,368	0,94

Из данных, приведенных в таблице 3, видно, что избыток водорода оказывает существенное влияние на показатели процесса гидрирования: с увеличением избытка водорода максимально достигаемые степень гидрирования лигатуры возрастает.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris R., Williams A.J. Rare Earth Magnets // Materials World. – 1999. – Vol. 7. – No. 8. – P. 478–481.
2. Bujnovskij A.S., Sachkov V.I., Sofronov V.L., Anufrieva A.V. Basic stages of magnet production by fluoride technology // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1085. – P. 209–213.

**АЗОТОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ  
НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТИПА**

А.С. Классен<sup>1</sup>, Н.Н. Герасимова<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.Н. Герасимова<sup>2</sup>

Томский государственный педагогический университет<sup>1</sup>, Федеральное государственное учреждение  
науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук<sup>2</sup>  
Россия, г. Томск, ул. Киевская, 60А, 634061<sup>1</sup>, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055<sup>2</sup>

E-mail: [dm@ipc.tsc.ru](mailto:dm@ipc.tsc.ru)

**AZOTORGANIC BASES OF RESINOUS COMPONENTS  
OF VARIOUS CHEMICAL TYPE OILS**

A.S. Klassen<sup>1</sup>, N.N. Gerasimova<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Associate Prof. Dr. N.N. Gerasimova<sup>2</sup>,

Tomsk State Pedagogical University<sup>1</sup>, Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian  
Academy of Sciences, Russia<sup>2</sup>  
Tomsk, Kiyevskaya str., 60A, 634061<sup>1</sup> Russia, Tomsk, Akademicheskyy Av., 4, 634055<sup>2</sup>

E-mail: [dm@ipc.tsc.ru](mailto:dm@ipc.tsc.ru)

**Annotation.** *The nitrogen-containing bases of resinous components from metanic and naphthenic type oils are investigated. Similarities and distinctions in distribution and structure of the nitrogenous bases of resinous from oils, differing with structure of the dispersive environment are revealed The high-molecular and low-molecular nitrogenous bases of resinous from naphthenic oil differ in the increased alkyl replacemen. The maximum of distribution of azaarens correspond to more cyclic structures.*

Нефтяные смолы составляют существенную долю перерабатываемого нефтяного сырья и считаются перспективным резервом углубления его переработки и повышения степени квалифицированного использования. В смолистых компонентах сосредоточена основная часть гетероатомных соединений нефти, в том числе, азоторганических оснований (АО) [1]. Известно, что АО осложняют протекание процессов каталитической переработки нефтяных фракций, ухудшает качество и эксплуатационные характеристики горюче-смазочных материалов [2]. Поэтому накопление и обобщение информации о содержании, составе и свойствах полярных соединений азота в смолистых компонентах нефтей является важным для выбора путей их рационального использования.

Целью данной работы является сравнительное изучение распределения и состава АО смол из нефтей различного химического типа.

Исследование выполнено на примере нефтей Крапивинского (метановая, легкая, смолистая, сернистая) и Усинского (нафтеновая, тяжелая, высокосмолистая, высокосернистая) месторождений. Смолистые компоненты выделяли по стандартной методике [3]. Смолы нафтеновой нефти (НН) характеризуются более высоким значением средней молекулярной массы (ММ), чем смолы метановой нефти (МН) (таблица 1). Абсолютное содержание общего ( $N_{\text{общ.}}$ ) и основного ( $N_{\text{осн.}}$ ) азота в смолах НН

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

существенно больше, чем в смолах МН. При этом доля АО ( $N_{\text{осн.}} / N_{\text{общ.}} \cdot 100.$ ), в сумме азотсодержащих соединений обеих смол близка и составляет 45...50 % отн.

Таблица 1

*Характеристика смолистых компонентов метановой и нефтяной нефти*

Объект	Выход, % мас.	ММ	Содержание, % мас.					
			С	Н	S <sub>общ.</sub>	N <sub>общ.</sub>	N <sub>осн.</sub>	О
Смолы МН	8,78	480	75,69	9,03	3,78	0,56	0,25	10,94
Смолы НН	22,1	877	77,23	10,42	3,78	1,09	0,55	7,48

АО выделяли из смол по методике [4], основанной на осаждении высокомолекулярных соединений ( $K_{\text{HCl}}$ ) газообразным хлористым водородом и экстракции низкомолекулярных соединений ( $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ) уксуснокислым раствором серной кислоты. Из полученных данных видно (таблица 2), что продукты различаются по выходам. В обоих случаях преобладают основания  $K_{\text{HCl}}$ . С ними связано больше (45,8...54,7 % отн.)  $N_{\text{осн.}}$  нефтей, чем с основаниями  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  (11,0...1,6 % отн.). Исходя из того, что в смолистых компонентах МН и НН сосредоточено около 65,0 % основного азота нефтей, выделенные основания суммарно составили более 87 % от АО, содержащихся в смолах.

Высокомолекулярные основания фракционировали на растворимые ( $K_{\text{HCl}}^{\text{рп}}$ ) и не растворимые в гексане ( $K_{\text{HCl}}^{\text{гнр}}$ ) компоненты. Доля растворимых в гексане оснований в составе  $K_{\text{HCl}}$  смол МН не превышает 32,5 % отн. Среди высокомолекулярных АО смол НН их относительное количество достигает 48,7 % отн. Следует отметить, что для всех образцов АО из смол НН значения средних молекулярных масс выше, чем для одноименных образцов из смол МН (таблица 2).

Таблица 2

*Выделение азотистых оснований из смол метановой и нефтяной нефти*

Образец	М		Содержание в нефти, % мас.		Доля $N_{\text{осн.}}$ нефти, % отн.	
	Смолы МН	Смолы НН	Смолы МН	Смолы НН	Смолы МН	Смолы СНН
$K_{\text{HCl}}$	1028	1044	2,12	8,79	45,8	54,7
$K_{\text{HCl}}^{\text{рп}}$	670	700	0,69	4,28	22,0	30,1
$K_{\text{HCl}}^{\text{гнр}}$	1200	1366	1,43	4,51	23,8	24,6
$K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	370	392	0,17	0,23	11,0	1,6

По данным структурно-группового анализа [5] соединения  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $K_{\text{HCl}}^{\text{рп}}$ , и  $K_{\text{HCl}}^{\text{гнр}}$  из смол обеих нефтей представлены алкилированными нефтено-ароматическими структурами (таблица 3). Основания  $K_{\text{HCl}}^{\text{гнр}}$  характеризуются самой высокой общей цикличностью ( $K_o$ ) средних молекул с почти равным числом ароматических ( $K_a$ ) и насыщенных ( $K_{\text{нас}}$ ) колец. Наименьшее общее число колец, в том числе ароматических и насыщенных, наблюдается в молекулах оснований  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ . Цикличность молекул оснований  $K_{\text{HCl}}^{\text{рп}}$  выше, чем оснований  $K_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , главным образом, за счет числа ароматических колец. Средние молекулы соединений  $K_{\text{HCl}}^{\text{рп}}$  имеют самое развитое алкильное замещение. Особенностью низкомолекулярных и высокомолекулярных АО смол НН является повышенное количество атомов углерода в алкильном замещении ( $C_p$ ). А большее число концевых углеродных атомов в их средних молекулах ( $C_y$ ) может указывать на увеличение числа заместителей и степени их разветвленности.

Таблица 3

Структурно-групповой состав азотистых оснований смол метановой и нефтяной нефти

Показатели	Образец					
	$K_{H_2SO_4}$		$K_{HCl}^{TP}$		$K_{HCl}^{TPP}$	
	Смолы МН	Смолы НН	Смолы МН	Смолы НН	Смолы МН	Смолы НН
Ко	4,03	3,02	6,97	7,61	17,67	17,99
Ка	1,62	1,26	3,57	5,24	8,10	8,52
Кнас	2,41	1,76	3,40	2,37	9,57	9,47
Сп	7,17	13,31	16,91	25,12	9,51	18,41
Сγ	2,08	3,20	3,14	4,52	4,15	6,88

Методом ХМС [6] изучен состав АО образцов  $K_{H_2SO_4}$  и  $K_{HCl}^{TP}$ , характеризующихся наименьшими значениями молекулярных масс. Установлено, что их качественный состав не зависит от химического типа нефти. Среди АО смол МН и НН присутствуют сходные наборы алкилпроизводных хинолина, бензо-, дибензо- и трибензохинолинов, азапирена и бензоазапирена. Однако состав дисперсионной среды нефтей влияет на их распределение. Так основными представителями АО смол МН являются хинолины и бензохинолины, а смол НН – бензохинолины и дибензохинолины. В то же время одноименные основания в смолах нефтей, различающихся химическим типом, характеризуются близким молекулярно-массовым распределением.

Из сравнительного анализа полученных результатов следует, что в смолистых компонентах нефтей различного химического типа присутствуют высокомолекулярные и низкомолекулярные АО. Особенностью средних молекул оснований смол НН является повышенное число атомов углерода в алкильном замещении. Среди АО смол МН и НН идентифицированы одинаковые наборы алкилазааренов. Однако их максимум распределения в НН соответствует более циклическим структурам (в метановой нефти повышено относительное содержание хинолинов и бензохинолинов, в нефтяной – бензохинолинов и дибензохинолинов).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химический состав нефтей Западной Сибири / Под ред. Г.Ф. Большакова. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. – 288 с.
2. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
3. Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темяко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
4. Воронова О.С., Герасимова Н.Н., Цой Л.А., Сагаченко Т.А., Бейко О.А. Дифференцированное выделение азотистых соединений из нефти и продуктов её деасфальтизации // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 4 – С. 447–454.
5. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей / В сб. Инструментальные методы исследования нефти под ред. Г. В. Иванова – Новосибирск: Наука. – 1987. – С. 49–67.
6. Bakel A.J., Philp R.P. Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates // Org. Geochem. – 1990. – V. 16. – № 1–3. – P. 353–367.

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРА КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ  
НА ОСНОВЕ АЗОТ-, СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ**

Д.И. Клецкова

Научный руководитель: к.х.н., доцент И.С. Файзрахманов

Башкирский государственный университет,

Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, 450074

E-mail: [KletskovaD@gmail.com](mailto:KletskovaD@gmail.com)

**THE DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PRODUCING ACID CORROSION INHIBITOR,  
BASED ON N-, S-CONTAINING HETEROCYCLES**

D.I. Kletskova

Scientific Supervisor: assoc, I.S. Fayzrakhmanov

Bashkir State University, Russia, Ufa, Zaki Validi str., 32, 450074

E-mail: [KletskovaD@gmail.com](mailto:KletskovaD@gmail.com)

***Annotation.** Expected, that saturated binuclear thiazyl-heterocycles and their N-coordinated adducts with S atoms, having lone pair of electrons, may be promising as acid corrosion inhibitors anionic and cationic types. Besides, sulfide sulfur can form covalent bonds with metals, together with complex linkages. Synthesis reactions are based on thiomethylation amines with formaldehyde and hydrogen sulfide, leading to the formation of [4,5]1,3,5- ditiазans. To create a binuclear heterocycles, in thimethilation reaction involved substituted piperazines, containing several amino groups in the molecule.*

Для защиты нефтепромыслового оборудования применение ингибиторов на основе четвертичных солей аминов является одним из наиболее целесообразных методов борьбы с коррозией [1, 2]. Причем высокими защитными свойствами характеризуются азотсодержащие гетероциклы и их комплексные соединения вследствие их эффективной адсорбционной способности [3].

Задачей настоящего исследования является поиск эффективных ингибиторов кислотной коррозии металлов на основе N- и S-содержащих гетероциклов, способных образовывать защитную пленку на поверхности металлов в результате tandemных процессов адсорбции и хемосорбции. Мы предположили, что насыщенные биядерные тиаза-гетероциклы и их N-координированные аддукты, имеющие атомы S с неподеленной электронной парой и N-четвертичные катионы, весьма перспективны в качестве ингибиторов кислотной коррозии анионного и катионного типов. Кроме того, сульфидная сера может образовывать ковалентные связи с металлами наряду с комплексными связями.

В основе синтеза мы использовали реакцию тиометилирования аминов с помощью формальдегида и сероводорода, приводящую к формированию, как известно [4, 5], 1,3,5-дитиазинанов. С целью сборки биядерных гетероциклов в реакцию тиометилирования вовлекались замещенные пиперазины, содержащие в молекуле несколько аминогрупп. В качестве исходных гетероциклических аминсубстратов использовали 1-амино-4-метилпиперазин **1** и 2-метилпиперазин **2**. Оказалось, что по известной методике [6] реакция тиометилирования **1** и **2** с помощью смеси CH<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>S (3:2), полученной

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

предварительным барботажем  $\text{H}_2\text{S}$  в формалин (37 %) , для данных субстратов проходит не селективно. На основе модельной реакции тиометилирования 1-амино-4-метилпиперазина **1** установили, что селективность синтеза целевого 1-(1,3,5-дитиазин-2-ил)4-метилпиперазина **3** зависит от температуры, последовательности прибавления реагентов и их концентрации. Результативной является реакция амина **1** в растворе этанола с водным раствором формальдегида (12 %) в мольном соотношении 1:3 (рис. 1) при  $0^\circ\text{C}$  с последующим барботированием в реакционную смесь избыточного количества  $\text{H}_2\text{S}$  (~3 моль). В результате образуется кристаллический продукт **3** с выходом ~80 %. Использование данной методологии тиометилирования для 2-метилпиперазина **2**, имеющего две вторичных аминогруппы, приводит к образованию 6,13-диметил-3,10-дитиа-1,5,8,12- тетраазатрицикло[10.2.2.2<sup>5,8</sup>]октадекан **5** – продукта межмолекулярной гетероциклизации двух молекул субстрата **2**, четырех молекул  $\text{CH}_2\text{O}$  и двух молекул  $\text{H}_2\text{S}$ . С целью осуществления внутримолекулярной гетероциклизации соединения **2** применили прием сильного разбавления (в 5 раз) реакционной смеси. Действительно, в этих условиях селективно происходило формирование 6-метил-3-тиа-1,5- диазабикло[3.2.2]нонан **5** (рис. 1).

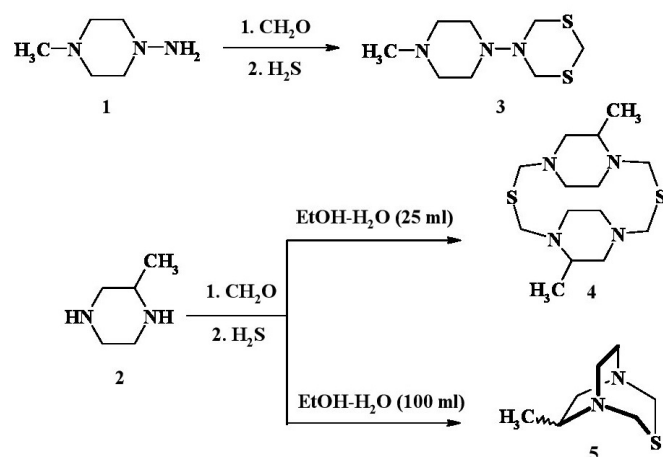


Рис. 1. Реакции с образованием продуктов **3** и **5**

Строение соединений **3–5** подтверждается данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрометрии. В масс-спектрах для всех соединений наблюдаются пики молекулярных ионов. Отметим, что для бицикла **5** фиксируются два соединения с молекулярным ионом  $[\text{M}]^+$  с  $m/z$  180. Вероятно, вследствие пространственной изомерии метильной группы образуются *a* и *e* изомеры. Действительно, в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  проявляются по два сигнала: в области  $\delta_{\text{H}}$  0,98 и 1,05 м.д. протонов метильной группы и в области  $\delta_{\text{C}}$  13,9 и 16,5 м. д атомов углерода метильной группы. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  также наблюдается мостиковые этиленовые протоны, которые резонируют в виде дублетов в области 3,90 и 4,75 м. д. Характерно, что для гетероциклов **3** и **5** вследствие быстрой инверсии циклов протоны в ядрах резонируют в виде синглетов. Свойства ингибиторов коррозии вышеуказанных соединений были изучены с применением пластин углеродистой стали Carbone steel N-80, имеющей в составе сплава 98,227 % железа (табл. 1).

Таблица 1

Состав пластины

Элемент	Fe ( % )	C ( % )	Mn ( % )	Si ( % )	Cu ( % )	Cr ( % )	S ( % )
Содержание %	98.227	0.2	0.841	0.366	0.190	0.152	0.024

Антикоррозионные свойства изучали по стандартной методике [6] при выдерживании пластин в 0,5 М растворе HCl в течение 5 часов. Методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии изучена потеря массы элементов в составе углеродистой стали без ингибитора и в присутствии ингибиторов на основе соединений **3–5**. При кислотной коррозии, как известно, разрушение металлических сплавов происходит вследствие окисления железа до оксида и как следствие наблюдается прирост массы кислорода в составе

сплава. Оценку потери массы (  $\theta$  ) железа ( % ) в сплаве рассчитывали по формуле 
$$\theta = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \cdot 100,$$

где  $W_0$  – содержание элемента в исходном сплаве;  $W_i$  – содержание элемента в корродированном сплаве.

Степень ингибирования ( % ) определяли согласно формуле 
$$IE = \frac{\theta_0 - \theta_i}{\theta_0} \cdot 100.$$

Экспериментально установлено, что при кислотной коррозии потеря массы Fe без ингибитора составила 20 % в то время как при добавлении соединений **3–5** в концентрации 0,005 М потеря массы железа уменьшается следующим образом: 2,37 % (с ингибитором **3**) , 3,26 % ( с ингибитором **4**), 0,68 % (с ингибитором **5**).

Таким образом установлено, что степень эффективности ингибирования растет в ряду **4 < 3 < 5**, составляя 83,7 % , 88,15 % , 96,6 % , соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – С.-Пб.: Химия, 1986, – 144 с.
2. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. – Москва.: Металлургия, 1986, – 175 с.
3. Пат. 2402641 РФ. Ингибиторы кислотной коррозии и способы их получения /Алыков Н.М., Велюкородов А.В., Пичугина Е.А.; Опул. 27.10.2010.
4. Akhmetova V.R., Nadyrgulova G.R., Niatshina Z.T. and Dzhemilev U.M.. Cyclothiomethylation of primary amines with formaldehyde and hydrogen sulfide to nitrogen- and sulfur-containing heterocycles (review) // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2009. – V. 45. – No.10. – P. 1155–1176.
5. Akhmetova V.R., Khabibullina G.R., Rakhimova E.B., Vagapov R.A., Khairullina R.R., Niatshina Z.T., Murzakova N.N. Multicomponent reactions of amines with aldehydes and H<sub>2</sub>S as efficient rout to heterocycles and thioaza macrocycles //Mol. Divers. – 2010. – 14. – P. 463–471.
6. Singh A.K., Guraishi M.A. Study of some bidentate Schiff bases of isatin as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. –V. 7. –P. 3222–3241.



**ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ УСИНСКОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ**И.С. Кожевников

Научный руководитель: с.н.с, к.х.н. А.В. Богословский

Институт Химии Нефти СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 4, 634021

**SURFACE ACTIVITY OF COMPONENTS OF USINSKOE FILD OIL**I.S. Kozhevnikov

Scientific Supervisor: A. V. Bogoslovskiy

Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS,

Russia, Tomsk, Academicheskii prospekt, 4, 634021

E-mail: [tsu@gmail.com](mailto:tsu@gmail.com)

***Annotation.** Surface activity of oil was investigated. Systems kerosene solutions of oil – water were investigated used scanning tensiometry method for determining surface tension of this solutions. Surface tension value of pure oil – water system was determining by extrapolation.*

Нефть представляет собой дисперсную систему сложного состава, в которой дисперсионной средой являются жидкие углеводороды, а дисперсной фазой, наряду с парафиновыми ассоциатами и возможно, минеральными частицами, являются сложные структурные единицы (ССТ), асфальтеновое ядро которых окружено сольватной оболочкой нефтяных ПАВ, главным образом, смол, нефтяных кислот и фенолов. Сами асфальтены (ВМС нефти, не растворимые в низкокипящих алканах) также обладают поверхностной активностью.

Поверхностная активность этих определяющих коллоидную структуру гетероатомных и высокомолекулярных компонентов изучена еще недостаточно. С другой стороны, измерение межфазного натяжения на границе с водой во многих случаях осложнено высокой вязкостью нефти. Если провести аналогию между поведением водных растворов ПАВ и нефтяной дисперсной системы, можно попытаться получить значение межфазного натяжения нефть/вода ( $\sigma$ ) экстраполяцией результатов измерения ее разбавленных растворов.

После полного заполнения межфазной поверхности дальнейшее увеличение концентрации ПАВ не должно приводить к изменению  $\sigma$ , а молекулярный раствор превращается в мицеллярный. Нефтяные ПАВ заполняют поверхность с углеводородной стороны, а сложные структурные единицы по-видимому в этом случае будут связывать свободные ПАВ из объема углеводорода. Очевидно, возможно их связывание и в виде обратных мицелл.

**Экспериментальная часть**

На границе с водой мы измеряли поверхностное натяжение нефти Усинского месторождения. Вследствие ее высокой вязкости прямое измерение  $\sigma$  невозможно. Использовали растворы с концентрацией 0; 0,27; 0,57; 0,85; 1,7; 2,27; 3,4; 6,8; 13,6; 20,4 % по массе в керосине. В измерительные

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

ячейки прямоугольной формы, на 30 мм толщу дистиллированной воды, наслаивали 5 мм углеводородной фазы. Перед измерением герметически закрытые двухфазные образцы выдерживали 2 часа.

Измерения проводили с помощью лабораторной установки на базе аналитических весов и вискозиметра «Виброскан» (ИХН СО РАН, г. Томск) [1]. Устройство реализует сканирующий вариант метода отрыва кольца. В процессе эксперимента пробное тело (ПТ) медленно перемещали по маршруту воздух – углеводород – вода (сканирование) при непрерывной автоматической регистрации изменяющегося веса. В результате получали стратификационную зависимость (веса пробного тела от положения зонда), рис. 1.

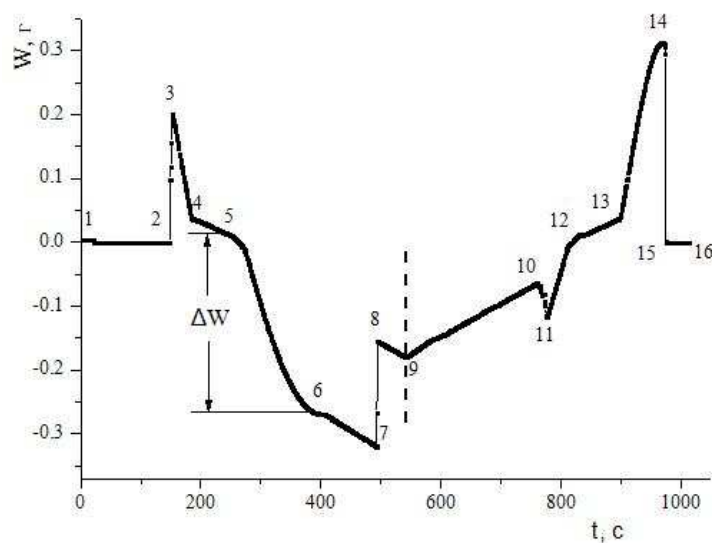


Рис. 1. Общий вид стратификационной зависимости для системы углеводород – вода

На указанной зависимости можно выделить характерные участки: движение пробного тела в воздухе (1-2 и 15-16), смачивание пробного тела (2-3), движение в углеводороде (4-5 и 12-13), вытягивание мениска из углеводорода в воду (5-6), образование пленки между стержнями зонда и пробным телом – струной (6-7), обрыв мениска с разрушением пленки (7-8), движение ПТ в воде. В точке 9 происходит смена направления сканирования. Участок 10-11 соответствует смачиванию ПТ при движении из воды в углеводородную фазу, 11-12 - вытягиванию мениска в углеводород и его схлопывание, а 13-14 – вытягиванию мениска из углеводорода в воздух. Изменение веса на участке 5-6 пропорционально межфазному натяжению углеводородного раствора на границе с водой. Отметим, что появление участка 6-7 обусловлено составом нефти. При использовании чистого растворителя и при малых концентрациях нефти указанный фрагмент графика не наблюдается.

Перед каждым измерением зонд устройства трижды промывали ацетоном и сушили. Для калибровки использовали октан и воду. Изменению веса 0,51 г соответствует значение межфазного натяжения 51,68 мН/м.

#### Результаты и обсуждение

В таблице 2 представлены результаты экспериментов.

Таблица 1

Результаты экспериментов

$C$ , %масс	0,01	0,27	0,57	0,85	1,7	2,27	3,4	6,8	13,6	20,4
$\lg C$	-2	-0,569	-0,244	-0,070	0,231	0,356	0,531	0,833	1,133	1,309
$\Delta W, \Gamma$	0,341	0,304	0,296	0,297	0,278	0,276	0,260	0,267	0,268	0,267
$\sigma$ , мН/м	35,25	31,45	30,69	30,69	28,74	28,51	26,91	27,64	27,74	27,63

Начальный участок (0-2,27%) изотермы поверхностного натяжения (рис. 2.) очевидно, относится к молекулярному раствору и может быть аппроксимирован резко убывающей прямой. Горизонтальный участок (6,8%-20%) соответствует коллоидной системе. Точку пересечения линейных участков полулогарифмической изотермы можно рассматривать как аналог ККМ (критической концентрации мицеллообразования) водорастворимых ПАВ. Для рассматриваемой системы ККМ= $10^{0.6}$  %. Между прямолинейными участками зависимости наблюдается локальный минимум при  $C=3,4\%$ , что характерно для изотерм смеси ПАВ.

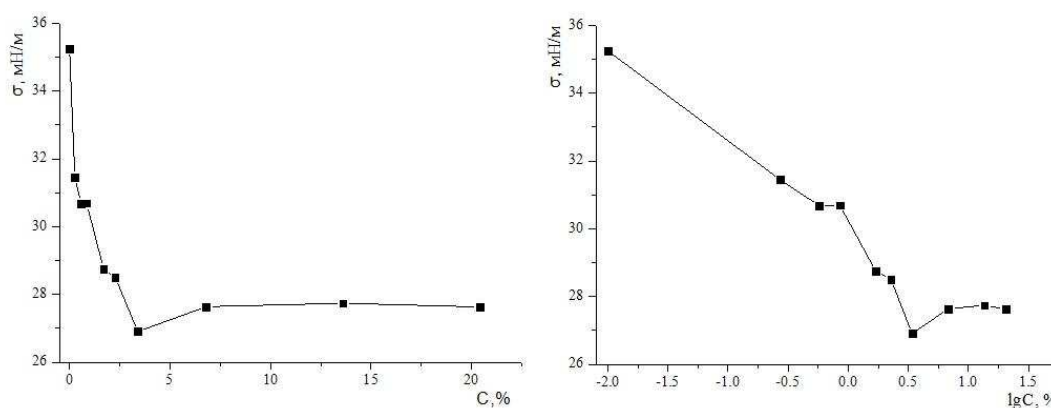


Рис. 2. Изотерма межфазного натяжения раствора нефти в керосине в естественных (слева) и полулогарифмических (справа) координатах

Экстраполяцией к 100% концентрации нефти получается значение межфазного натяжения исследованного образца нефти на границе с водой – 27,6 мН/м.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богословский А.В., Кожевников И.С. Сканирующая установка для измерения действующих в межфазной области сил // Добыча, подготовка и транспорт нефти и газа: Труды V Всероссийской научно-практической конференции. – Томск, 2010. – С. 153–155.

**ВЛАГОПОГЛОЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**Е.А. Колтунова, К.В. Иконникова, Л.Ф. Иконникова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Ф. Иконникова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [ikonna@yandex.ru](mailto:ikonna@yandex.ru)**WATER-ABSORBING CAPACITY IRON-OXIDE COMPOUNDS**E.A. Koltunova, K.V. Ikonnikova, L.F. Ikonnikova

Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD, L.F. Ikonnikova

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

E-mail: [ikonna@yandex.ru](mailto:ikonna@yandex.ru)

***Annotation.** The study focuses on the determination of the water-absorbing ability of the oxide of iron compounds by the method of pH-metry. It is shown that the process of wetting of a solid body depends on the mechanism of inhibition of acid-base interaction in the system "solid water" and predetermined by the type of functional groups naturally formed hydrate-hydroxyl cover. The study of acid-base interactions by pH-metry allows to obtain information on the express hydrophilize solid surface.*

Железооксидные соединения обладают богатой палитрой окраски и разными магнитными свойствами, благодаря чему находят широкое применение в различных отраслях промышленного производства. Получение оксидов железа основано на использовании природного сырья или отходов производств [1] и протекает по разным технологическим схемам. Так, томскими учеными разработана технологическая схема получения ряда железооксидных соединений нанометрического уровня дисперсности из шламов водоподготовки [2]. На сегодняшний день определена одна из областей применения железооксидных соединений из шламов – строительная отрасль (производство лакокрасочных продуктов с хорошими результатами по маслосмеккости и укрывистости поверхностей; приготовление цементно-песчаных окрашенных смесей). Однако качество произведенных продуктов существенным образом зависит от способности оксидов к гидрофиллизации (использование в лакокрасочных продуктах органических растворителей требует пигмент с гидрофобными свойствами; водная среда затворения цементно-песчаных композиций – гидрофильные свойства пигмента). Высокий объем производства железооксидных пигментов делает актуальным поиск экспрессного контроля их влагопоглощающей способности.

Настоящее сообщение посвящено исследованию влагопоглощающей способности оксидных соединений железа методом рН-метрии. Преимущества метода рН-метрии: доступность для производственных лабораторий, простота в инструментальном оформлении и экспрессность в исполнении [3, 4]. Условия эксперимента: прибор рН-метр 150 М, дистиллированная вода кислотностью 6.7÷6.9 ед. рН, время эксперимента составляет 3-5 минут.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Теоретические предпосылки определения влагопоглощающей способности по результатам рН-метрии заключаются в следующем. Так как в начальный момент контакта протекают процессы ионообменной адсорбции, то направление диффузионных потоков (подвод к активным центрам поверхности молекул воды и отвод в среду продуктов реакции  $H^+$  или  $OH^-$  – ионов) определяет скорость массопереноса (её набор и спад). Изменение скорости массопереноса отражает процесс смачивания поверхности и характеризует влагопоглощающую способность твердого тела (гидрофобность или гидрофильность). В качестве единицы массопереноса нами впервые рассматривается значение рН суспензии, а изменение скорости массопереноса определяется как  $W_{pH} = \Delta pH_i / \Delta \tau, мин$ .

Для исследования выбраны два образца с преобладающими фазами гематита  $\alpha-Fe_2O_3$  (образец №1) и магнетита  $Fe_3O_4$  (образец №2). Особенности внутренней структуры образцов влияют на ход и расположение кривых изменения рН водной суспензии во времени относительно уровня нейтральности (рис. 1), а также на изменение скорости массопереноса  $W_{pH} = \Delta pH_i / \Delta \tau, мин$  во времени (рис. 2):

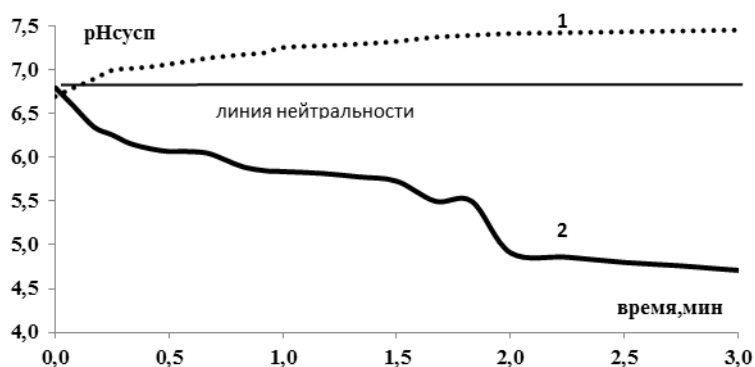


Рис.1 Изменение во времени рН водной суспензии образцов: 1)  $\alpha-Fe_2O_3$ , 2)  $Fe_3O_4$

- в оксиде железа  $\alpha-Fe_2O_3$  активные центры практически однородны, со слабовыраженной основной природой, что обусловлено октаэдрическим окружением катионов железа  $Fe^{3+}$  кислородом. Так как плотность отрицательного заряда повышена, то на поверхности сформирован естественный двумерный гидратно-гидроксильный слой с превалирующими вторичными основными центрами бренстедовского типа ( $O^{2-} \dots H^+/OH^-$ ). Вследствие этого при контакте с водой протекает подщелачивание суспензии [5–7]. Анализ возникновения и развития реакционной зоны показывает (рис.2), что набор скорости взаимодействия протекает более дискретно и длительно чем спад, что свидетельствует о внешнедиффузионном торможении реакции ионного обмена. Торможение обусловлено естественно сформированной экранирующей гидратно-гидроксильной поверхностной пленкой за счет водородных связей между основными центрами бренстедовского типа, которая оказывает сопротивление процессу смачивания и предопределяет гидрофобность поверхности:

- в закись-окиси железа  $Fe_3O_4$  имеется два вида активных центров кислотной природы, что объясняется структурой обращенной шпинели  $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ , в которой расположение двухвалентных катионов железа наиболее выгодно в тетраэдрических позициях шпинели, а трехвалентных — в октаэдрических узлах. Превалирующими активными центрами поверхности являются нестехиометрические катионы  $Fe^{2+}$  тетраэдрических позиций, за счет чего повышена плотность положительного заряда поверхности и обеспечивается её кислотная функция (рис. 1, кривая изменения рН суспензии лежит ниже уровня нейтральности). Набор скорости массопереноса резкий, а спад -

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

медленный и дискретный. Это свидетельствует о перемещении зоны взаимодействия в глубину пористого пространства адсорбента (изменяются условия транспорта реагентов и продуктов) и о гидрофилизации твердого тела (внутридиффузионный механизм торможения реакции ионного обмена).

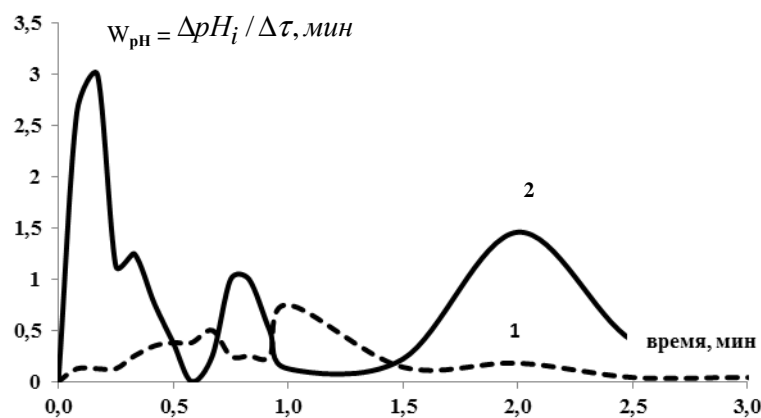


Рис.2 Изменение скорости массопереноса во времени для образцов: 1)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Таким образом, влагопоглощающая способность твердого тела зависит от механизма торможения кислотно-основного взаимодействия в системе «твердое тело – вода» и предопределена изначально типом функциональных групп естественно сформированного гидратно-гидроксильного покрова. Исследование кислотно-основного взаимодействия в системе «твердое тело-вода» методом pH-метрии позволяет экспрессно получить сведения о гидрофилизации (смачиваемости) поверхности твердого тела.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
2. Лукашевич О.Д., Усова Н.Т., Кутугин В.А., Лотов В.А. Использование вторичных продуктов водоподготовки в производстве железооксидного пигмента для строительных материалов // Вода: технология и экология. Проблемы и решения. – 2011. – № 2. – С. 30–38.
3. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Саркисов Ю.С., Минакова Т.С. Методические материалы к практическим работам по определению кислотно-основных свойств поверхности. – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2003. – 28 с.
4. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф. и др. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел [Электронный ресурс]: учебное пособие / Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/m/2011/m22.pdf> – 20.02.15.
5. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Диагностика фазовых превращений по кислотно-основным параметрам гидроксоаквакомплексов // Материаловедение. – 2005. – № 5. – С.16–19.
6. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Алгоритм расчета констант кислотно-основного равновесия водных растворов слабых электролитов // Техника и технология силикатов. – 2005. – Т. 12, № 1–2. – С. 11–16.
7. Ikonnikova L.F., Ikonnikova K.V., Koltunova E.A. Energy and resource saving raw materials for dactyloscopy [Electronic resource] // MATEC Web of Conferences : proceedings. – 2014. – Vol. 19: – Title screen. [http://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2014/10/mateconf\\_smart-grids\\_2014\\_01017.pdf](http://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2014/10/mateconf_smart-grids_2014_01017.pdf) – 23.02.15.

**РОЛЬ ПРИМЕСНЫХ И СОБСТВЕННЫХ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ  
ВЫЯВЛЕНИИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ ПОСРЕДСТВОМ  
РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА**

А. П. Корнева

Научный руководитель: к. г.-м. н. Н. Н. Борозновская

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [korsanya93@mail.ru](mailto:korsanya93@mail.ru)

**STRUCTURAL IMPURITIES AND INTRINSIC DEFECTS ROLE IN HIGH-QUALITY RAW  
QUARTZ DETECTION BY THE USE OF X-RAY LUMINESCENCE ANALYSIS**

A. P. Korneva

Scientific Supervisor: PhD in geology and mineralogy N. N. Boroznovskaya

Tomsk State University, Russia, Tomsk. Lenin str., 36. 634050

E-mail: [korsanya93@mail.ru](mailto:korsanya93@mail.ru)

**Annotation:** *The most important attributes of a raw quartz are the admixtures content and the light transmission coefficient. The purpose of this work is the ascertainment of the role of structural impurities and intrinsic defects in X-ray luminescence for high-quality quartz detection. XRL spectra in optical wave-length range (200-800 nm) are obtained. Luminescent peaks interpretation is given. It is revealed that repeated X-raying may have an influence upon some of luminescent centers. For example, it leads to intensity decrease at 360-380 nm band, which relates to excited oxygen state  $O^*$ , and intensity increase at 460-510 nm band, if there are some admixtures of  $Al^{3+}$  of  $Ge^{3+}$  with alkali metals. Preparatory calcination in the air also has an influence upon these peaks, but it acts contrariwise: 360-380 nm peak intensity increases and 460-510 nm peak intensity decreases. This allows to distinguish luminescent centers of different kinds when their peaks appear in XRL spectrum at the same wave-length bands and to define their individual share in the luminescence of quartz.*

Важнейшими качественными показателями кварцевого сырья являются содержание примесей и коэффициент светопропускания. Примесные дефекты в кварце отличаются разнообразием: это структурные примеси Al, Ge, Ti, ионы щелочных металлов, гидроксильные группировки и др. Так же разнообразны собственные дефекты: это могут быть дефекты экситонного типа (возбужденное кислородное состояние  $O^*$ ), дефекты матрицы  $SiO_2$  (квазимолекулы). Для обнаружения всех этих несовершенств структуры используются возможности рентгенолюминесцентного анализа (РЛ).

Ранее была обнаружена чёткая взаимосвязь между структурно-текстурными особенностями кварца, флюидным составом газовойжидких включений и содержанием структурных примесей в природном кварце. Установлено, что снижение отношения  $O^*_{370} / AlO_4^{4-}, Li^+$  соответствует понижению величины светопропускания [1]. Было введено понятие о люминесцентном коэффициенте оптической чистоты (ЛКОЧ), характеризующим доленое участие собственных дефектов в люминесценции. Указывалось на влияние прокаливания и увеличения времени рентгенизации на спектральный состав излучения [1, 2].



Цель данной работы: выяснение роли примесных и собственных структурных дефектов в люминесценции кварцевого сырья с выявлением особо чистого кварца.

Объектом для исследования послужил кварц из ряда основных кварценозных узлов Урала.

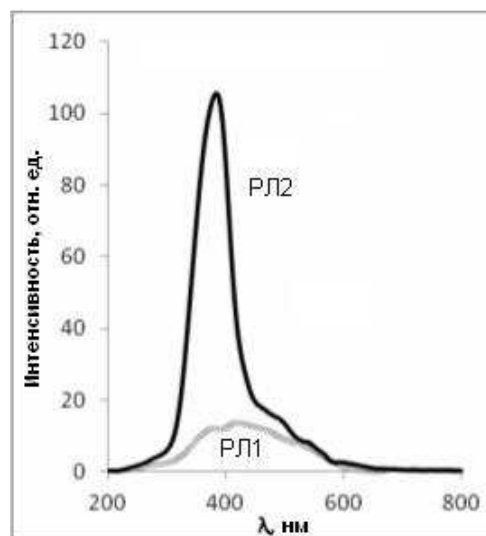


Рис. 1. Влияние прокаливания на спектры РЛ кварца: РЛ1 – до прокаливания, РЛ2 – после прокаливания до 500°C

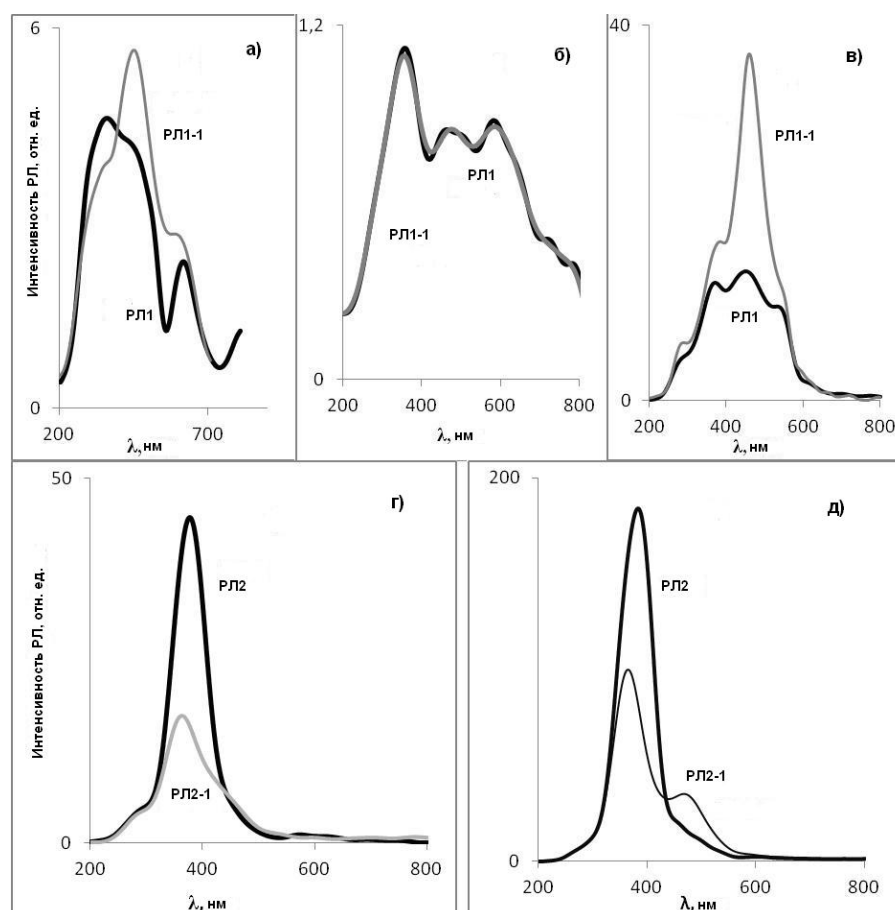


Рис. 2. Влияние увеличения времени облучения на спектры РЛ кварца (РЛ1, РЛ2 – спектры без повторного облучения, РЛ1-1, РЛ2-1 – с повторным облучением)

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

С целью уточнения люминесцентных характеристик исследовались спектры РЛ исходных образцов (РЛ-1), спектры РЛ после прокаливания до 500° С (РЛ-2) и спектры РЛ после повторного облучения (РЛ-1-1 и РЛ2-1). Они представлены сериями полос излучения в диапазоне 200-800 нм, за которые могут быть ответственны следующие центры ( $\lambda$ , нм): 280-290 –  $O^*$  [3], 330-360 –  $AlO_4^{4-}/Na^+, Li^+; H^+$  [4], 360-380 –  $O^*$  [1], 420-430 –  $AlO_4^{4-}/Na^+$  [5], 450-470 – собственные дефекты матрицы  $SiO_2$  [1, 5], 460-510 –  $AlO_4^{4-}/Li^+$  [1, 5], 540-580 –  $Ge^{3+}$  [3], 570-590 –  $Mn^{2+}$  (на месте  $Al^{3+}$ ) [5], 600-620 –  $O^*$  [1, 6], 680 –  $Ti^{3+}$  [7], 700-710 –  $Fe^{3+}$  (на месте  $Si^{4+}$  либо  $Al^{3+}$ ) [8].

Прокаливание в условиях свободного доступа кислорода оказывает влияние на проявление некоторых центров; особенно сильно это проявляется для полосы 350-370 нм, связанной с возбуждённым кислородным состоянием  $O^*$  (Рис.1).

Усиление интенсивности РЛ в спектральном диапазоне 400-500 нм при увеличении времени рентгенизации может свидетельствовать в пользу участия в люминесценции структурных примесей (Al/Na, Al/Li, Ge/Li) (Рис. 2 а, в, д) [1, 2]. Падение интенсивности при повторной рентгенизации в УФ диапазоне (350-370 нм), на наш взгляд, является следствием разрушения автолокализованных экситонов и свидетельствует в пользу участия в люминесценции собственных дефектов  $O^*$  (Рис. 2 а, г, д).

Таким образом, отличительной особенностью люминесцентного исследования кварцевого сырья является предварительное прокаливание и использование различного по времени рентгеновского облучения, что позволяет точнее выделить собственные и примесные дефекты, определить их долевое участие в люминесценции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

2. Борозновская Н.Н., Быдтаева Н.Г. Люминесценция как индикатор микродефектности при оценке качества кварцевого сырья // Рудные месторождения, минералогия, геохимия. - Томск: ТГУ, 2003. – Вып. 3. – С. 12–27.
3. 2.Вотяков С.Л., Крохалев В.Я., Пуртов В.К., Краснобаев А.А. Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца. - Екатеринбург: УИФ "Наука", 1993. – 70 с.
4. Горобец Б. С., Рогожин А. А. Спектры люминесценции минералов: Справочник. – М.: Изд-во ВИМС, 2001. – 312 с.
5. Demars C., Pagel M., Deloule E., Blanc P. Cathodoluminescence of quartz from sandstones: interpretation of the UV range by determination of trace element distribution and fluid-inclusion P-T-X properties in authigenic quartz // American Mineralogist. – 1996 – V.81 – P. 891–901.
6. 5.Кузнецов Г.В., Таращан А.Н. Люминесценция минералов гранитных пегматитов. - Киев: Наукова Думка, 1988. – 178 с.
7. Яровой П.Н. Лазерная диагностика люминесцирующих веществ. – Иркутск: Изд-во ИГТУ, 1996. – 176 с.
8. 7.Дианов Е. М., Лебедев В. Ф., Заворотный Ю. С. Люминесценция  $Ti^{3+}$  в кварцевом стекле // Квантовая электроника. - 2001. – Т. 31. - №2. – С. 187–188.
9. Таращан А. Н. Люминесценция минералов. – Киев: Наукова думка, 1978. – 296 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ РЗЭ И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ФТОРИДОВ**Т.В. Костарева

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.Н. Макасеев

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Россия, г. Москва, ш. Каширское, 31, 115409

E-mail: [klameri@mail.ru](mailto:klameri@mail.ru)**PHYSICOCHEMICAL STUDY OF REE-OXIDES FLUORINATION AND PROPERTIES OF FORMED FLUORIDES**T.V. Kostareva

Scientific Supervisor: As. Prof., Dr. Yu.N. Makaseev

National research nuclear university «MEPhI», Russia, Moscow, Kashirskoe shosse, 31, 115409

E-mail: [klameri@mail.ru](mailto:klameri@mail.ru)

***Annotation.** Production of high-energy permanent magnets on the base of rare earth metals is one of the promising areas of technology. Recently a new low-waste fluoride technology of permanent magnet production from rare earth and transition metals has been developed. This technology includes the step of fluorination of different kinds of raw materials (oxides, metal concentrates, wastes of magnetic manufacturing, etc.). In this work the results of physicochemical and kinetic study of some rare earth metal fluorides production fluorides is presented.*

Производство высокоэнергетических постоянных магнитов (ВЭПМ) на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) является одной из ведущих наукоемких отраслей мировой промышленности. В нашем институте разрабатывается принципиально новая малоотходная фторидная технология получения магнитных материалов на основе РЗЭ и переходных металлов. Она включает следующие основные переделы: фторирование любого вида сырья (оксидов, концентратов металлов, отходов магнитного и других производств) элементарным фтором или другим фторирующим реагентом, кальциетермическое или другое металлотермическое внепечное восстановление фторидов с получением компактных слитков сплавов и лигатур, при необходимости их легирование, изготовление магнитов по методу порошковой металлургии с использованием механического или гидридного измельчения, а также переработку отходов [1].

В данной работе приведены краткие результаты исследований физико-химических основ процесса получения фторидов металлов.

Наибольшее развитие индустриальные методы синтеза фторидов получили в урановой промышленности. Так  $\text{UF}_6$  является единственным газообразным соединением, которое используется для разделения и концентрирования изотопов  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , а  $\text{UF}_4$  служит основным соединением для внепечного металлотермического получения урана [2]. Теоретические и технологические разработки в области фторирования и использования фторидов в урановой промышленности представляют большой

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

интерес и для других отраслей, связанных с производством неорганических фторидов. Для получения чистых металлов, в т. ч. и РЗМ, с хорошим выходом требуются хорошо обезвоженные галогениды – в основном, фториды.

Методы получения неорганических фторидов, в том числе РЗЭ и переходных металлов, можно разделить на две принципиально отличающиеся группы – гидрометаллургические (водные, «мокрые») и термические (неводные, «сухие») [3].

Гидрометаллургические методы основаны на осаждении фторидов металлов из растворов солей (нитратов, хлоридов, карбонатов и т. д.) или суспензий гидроксидов с помощью фторирующего агента, последующей их сушке и прокалке. Если трифториды РЗЭ получают осаждением из водных растворов солей фтористоводородной кислотой или раствором  $\text{NH}_4\text{F}$ , то они содержат некоторое количество воды и состав продуктов в значительной мере зависит от условий их осаждения и промывания.

Практически сухой трифторид РЗЭ можно получить при осаждении HF или  $\text{NH}_4\text{F}$  из раствора нитрата в 95 %-ном этиловом спирте. Осажденные и промытые трифториды сушат вначале при температуре 100-150°C, затем при 350-375°C и прокаливают при 800-900 °C. Однако уже при сушке в воздухе при 350-375°C начинается частичный пирогидролит многих фторидов РЗМ с образованием оксифторидов, и лишь  $\text{NdF}_3$  и  $\text{GdF}_3$  можно получить без заметного загрязнения оксифторидами. Пирогидролит  $\text{NdF}_3$  начинается только при температуре 600°C и более. Поэтому для получения безводных трифторидов предварительно высушенные при 100-150°C гидратированные продукты прокаливают в вакууме при 300-350°C или в токе фтороводорода и инертного газа при 600-1000 °C. Иногда для получения безводных трифторидов их гидраты обрабатывают избытком  $\text{NH}_4\text{F}$  или  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с последующей отгонкой летучих продуктов. Содержание кислорода во фторидах после многостадийной их дегидратации во фторидах может уменьшаться до 0,06-0,02 %. Кроме того, загрязнение фторидов возможно не только за счет пирогидролита, но и за счет адсорбции влаги и кислорода из воздуха [4]. Для получения безводных трифторидов используются также термические методы, заключающиеся во фторировании оксидов РЗЭ. В качестве фторирующих агентов могут быть использованы газообразные  $\text{F}_2$  и HF или расплавы  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Для получения фторидов РЗМ до настоящего времени газообразный  $\text{F}_2$  практически не использовался. Гидрофторирование HF проводят при температурах 600-750°C и значительном избытке фторирующего газа (до 250 % от стехиометрии) в неподвижном или подвижном слое продукта. Для удаления адсорбированного фторидами РЗМ фтороводорода охлаждение продуктов следует проводить в токе инертного газа.

Фторирование оксидов РЗЭ  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  или сухим  $\text{NH}_4\text{F}$  проводят в расплаве при температуре 200-300 С. При этом образуются промежуточные продукты реакции – двойные фториды РЗЭ и аммония, которые при нагревании выше 300°C разлагаются. Полное удаление  $\text{NH}_4\text{F}$  достигается при нагревании до 600°C. Термические методы получения фторидов РЗЭ приводят к их очистке только от летучих примесей и, наоборот, могут приводить к некоторому загрязнению получаемых фторидов продуктами коррозии аппаратуры.

Нами были проведены кинетические исследования процесса фторированию оксидов РЗЭ элементарным фтором. Для этого использовалась установка, позволяющая работать в изотермических условиях как в атмосфере чистого фтора, так и в атмосфере газовой смеси фтор-аргон в диапазоне температур 20–600 С. При более высокой температуре в атмосфере чистого фтора заметно корродируют никелевые детали

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

установки. Исследование кинетики фторирования оксида неодима проводили в температурном интервале 420-550°C, так как фторирование оксидов неодима, празеодима с заметной скоростью начинается при температуре 100-150°C.

Полученные результаты по фторированию оксида неодима элементарным фтором приведены на рис. 1, из которого видно, что скорость процесса фторирования оксида неодима при достаточно высокой температуре 420°C невелика и только, начиная с 500 °C и более, она становится достаточно большой. Так, если за 40 мин при 420°C степень превращения оксида неодима во фторид не превышает 14 %, то при 550°C она составляет уже 94 %.

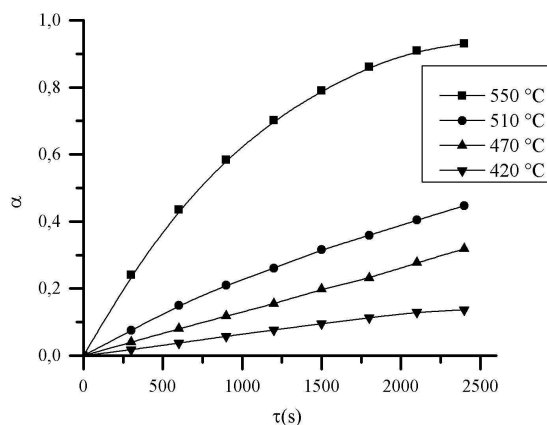


Рис. 1. Зависимость степени фторирования  $Nd_2O_3$  от продолжительности процесса при различных температурах

Расчет показали, что фторирование  $Nd_2O_3$  элементарным фтором в интервале температур 420–550 С протекает во внешнекинетической области реагирования. Найденное значение энергии активации соответствует величине  $(87 \pm 7)$  кДж/моль. Это говорит о том, что скорость реакции определяется температурой процесса. Поэтому, судя по всему, лимитирующей стадией процесса фторирования оксида неодима является распространение реакционной зоны по поверхности зерна.

Кроме того, были проведены исследования по фторированию оксидов неодима и диспрозия другим фторирующим агентом – фторидом аммония, показавшие перспективность данного способа, а полученные фториды были проанализированы на совмещенном ТГ/ДСК/ДТА термоанализаторе Q 600.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bujnovskij A.S., Sachkov V.I., Sofronov V.L., Anufrieva A.V. Basic stages of magnet production by fluoride technology // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1085. – P. 209–213.
2. Ануфриева А.В., Галата А.А., Софронов В.Л., Буйновский А.С., Лазарчук В.В. Исследование кинетики процесса гидрофторирования  $UO_2$  // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 4/2. – С. 34–38.
3. Никитин С.Л. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 248 с.
4. Основные свойства неорганических фторидов. / Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Энергоатомиздат, 1976. – 400 с.

**СИНТЕЗ И РАСПЛАВНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА**К.А. Кох, И.Н. Лапин, В.А. Светличный

Научный руководитель: д.ф.м.н. Ю.М. Андреев

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: k.a.kokh@gmail.com

**SYNTHESIS AND BRIDGMAN MELT GROWTH OF  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  CRYSTALS**K.A.Kokh, I.N. Lapin, V.A. Svetlichnyi

Scientific Supervisor: Yu.M. Andreev

Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050. E-mail: k.a.kokh@gmail.com

**Annotation.**  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  crystals were grown by Bridgman method. The resulting monoclinic structure suggests another approach for the growth of high quality samples, e.g. chemical transport method.

$\text{Ga}_2\text{S}_3$  –полупроводник, с шириной запрещенной зоны  $\sim 3$  эВ, подходящий для генерации света длинноволновой части видимого диапазона, а также для конверсии УФ диапазона излучения в солнечных батареях [1]. Кристаллы имеют высокую фоточувствительность, а также мощный люминесцентный отклик. Допирование РЗЭ позволяет реализовать практически любой видимый цвет свечения. Также, было показано, что кубическая и моноклинная фазы обладают достаточно удачным набором свойств для применения в нелинейной оптике [2].

Из ранних данных [3] известны три модификации  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Низкотемпературная  $\alpha$ -модификация, белая, кристаллизуется в дефектной кубической решетке типа сфалерита F-43m. При нагревании до 550—600°C она переходит в светло-желтую  $\beta$  модификацию, кристаллизующуюся в гексагональной дефектной неупорядоченной решетке типа вюртцита P6<sub>3</sub>mc. При 1020°C образуется оранжево-желтая  $\alpha'$ -модификация, кристаллизующаяся в моноклинной решетке Cc. Также, есть данные о существовании еще одной высокотемпературной  $\gamma$ -модификации с пространственной группой P6<sub>1</sub>.

Структуры всех фаз достаточно близки, построены на основе ZnS, с вакантными местами галлия в 1/3 позиций. Сера располагается в узлах почти идеальной ГПУ, а полиморфизм вызван различным упорядочением в катионной подрешетке. Различие этих фаз рентгеновскими методами затруднено ввиду наложения дифракционных линий. Возможно, это является причиной различия в данных по структуре получаемых кристаллов при разных температурах.

Так, в работе [4] синтез  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  при 1000°C из Ga, S и небольшой добавки йода дал при комнатной температуре материал с моноклинной структурой, а в процессе нагрева при 987°C in situ была зафиксирована гексагональная фаза с параметрами  $a=3,73053 \text{ \AA}$ ,  $c=6,0961 \text{ \AA}$ . Эти параметры близки к данным по  $\beta$  фазе. В работе [5] сообщается о получении гексагональной фазы при выращивании методом Бриджмена из расплава. Температура конгруэнтного плавления  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  составляет  $\sim 1230^\circ\text{C}$ . В работе [6]  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  был получен при 350°C и последующий отжиг при 500°C привел к получению кубической фазы, а

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

при 650°C – к  $\gamma$ -модификации ( $P_{61}$ ). Рост из газовой фазы в атмосфере  $ICl_3$  при 850°C [1], а также синтез при 950°C из  $Ga_2O_3$  и S [2] привел к получению моноклинной фазы.

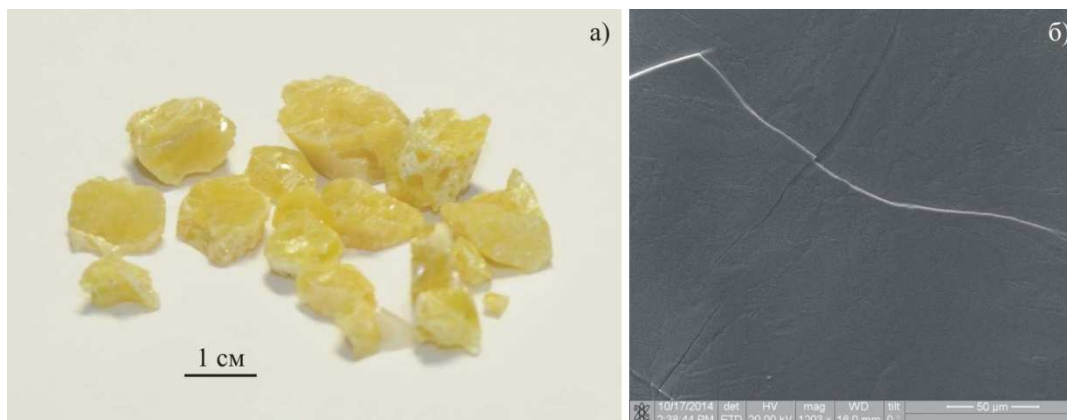


Рис. 1. Фрагменты кристалла  $Ga_2S_3$  (а) и СЭМ изображение его поверхности (б)

В работе [6]  $Ga_2S_3$  был получен при 350°C и последующий отжиг при 500°C привел к получению кубической фазы, а при 650°C – к  $\gamma$ -модификации ( $P_{61}$ ). Рост из газовой фазы в атмосфере  $ICl_3$  при 850°C [1], а также синтез при 950°C из  $Ga_2O_3$  и S [2] привел к получению моноклинной фазы.

В данной работе проведена характеристика кристаллов  $Ga_2S_3$ , полученных из расплава методом Бриджмена. Шихта предварительно готовилась сплавлением элементарных Ga и S в отпаянных под вакуумом кварцевых ампулах. Перекристаллизация вертикальным методом Бриджмена проводилась в двойных ампулах, с нанесением углеродного покрытия на поверхность, контактирующую с расплавом. Детали методики описаны в работе [7]. В результате эксперимента был получен кристалл длиной 5 см и диаметром 8 мм. По единому отблеску от граней в газовых раковинах можно судить о получении монокристаллического материала, однако слиток распался на куски из-за большого количества трещин. Фрагменты кристалла показаны на Рис.1а. В сканирующем электронном микроскопе на поверхности фрагментов видны многочисленные микротрещины длиной в несколько десятков мкм (Рис.1б), которые, вероятно, являются причиной непрозрачности образцов в видимом свете.

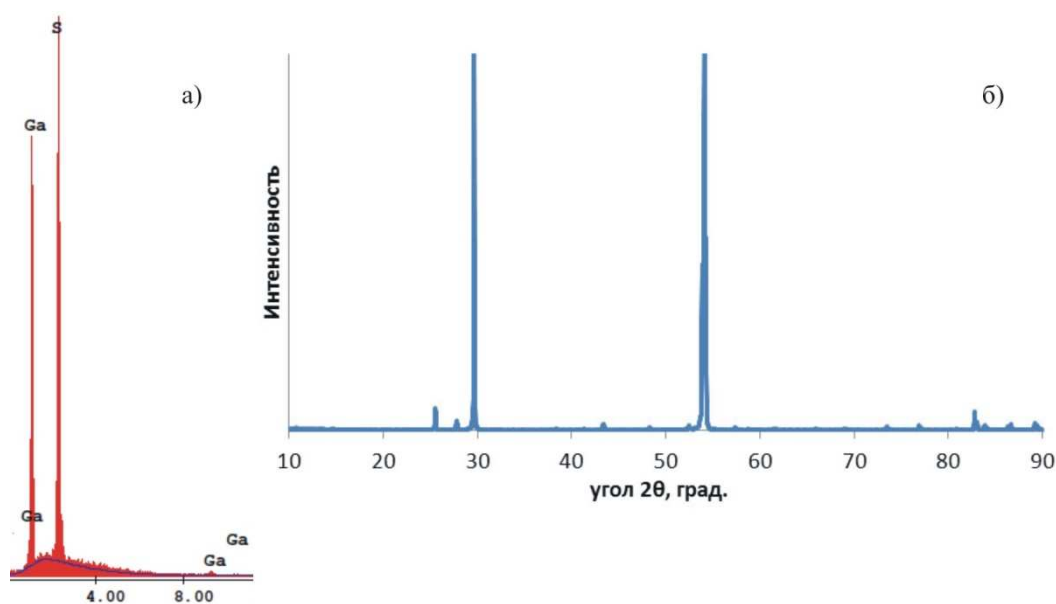


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр (а) и порошковая диффрактограмма (б) кристалла  $Ga_2S_3$



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

По данным рентгенофлуоресцентного анализа (Рис. 2а) полученные кристаллы имеют состав  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  с небольшим избытком галлия относительно стехиометрии, содержание Ga и S составляет 40,49 и 59,51 мол. %, соответственно. Рентгеновская диффрактограмма (Рис. 2б) порошка из кристалла соответствует моноклинной фазе  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (PDF Card # 00-016-0500), однако интенсивности пиков не совпадают с эталонными.

Основываясь на данных [1, 2, 4, 5], можно предположить, что моноклинная фаза  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  не является самой высокотемпературной, как это указано в [3]. При охлаждении выращенного из расплава кристалла, скорее всего, происходит фазовый переход в моноклинную структуру, что может являться причиной появления макро- и микротрещин в образце. Несоответствие интенсивностей пиков эталонным значениям может быть вызвано частичным присутствием высокотемпературной фазы.

Таким образом, для получения высококачественных образцов  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  необходимо проводить кристаллизацию при пониженных температурах, ниже точки перехода в моноклинную структуру. Это возможно осуществить другими методами роста – через газовую фазу, либо с использованием растворителя. Тем не менее, полученные образцы  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  удовлетворяют начальным требованиям для изготовления рабочих элементов для генерации ТГц излучения от титан-сапфирового лазера методом оптического выпрямления.

*Работа выполнена при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета»*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ho C.H., Chen H.H. Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  // Sci. Rep. – 2014. – V. 4. – P. 6143–6152.
2. Zhang M.J., Jiang X.M., Zhou L.J., Guo G.C. Two phases of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ : promising infrared second-order nonlinear optical materials with very high laser induced damage thresholds // J. Mater. Chem. C. – 2013. – V. 1. – 4754–4760.
3. Медведева З.С. Халькогениды элементов IIIВ подгруппы периодической системы. – М.: Наука, 1968. – 216 с.
4. Jones C.Y., Edwards J.G. Observation of a phase transformation of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  in a quartz effusion cell above 1230K by means of neutron scattering // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – P. 2718–2724.
5. Nagat A.T., Baharbi F.S., Orainy R.H., Abou Zied M., Al-Garni S.E., Al-Ghamadi W.S. Growth and transport properties of some gallium chalcogenides from the group  $\text{M}_2^{\text{III}}\text{X}_3^{\text{VI}}$  semiconductor compounds // JKAU:Sci. – 2011. – V.23. – No.2. – P. 31–44.
6. Vel'muzhov V., Sukhanov M.V., Potapov A.M., Suchkov A.I., Churbanov M.F. Preparation of extrapure  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  by reacting  $\text{GaI}_3$  with sulfur // Inorg. Mat. – 2014. – V. 50. – No. 7. – P. 656–660.
7. Kokh K.A., Andreev Yu.M., Svetlichnyi V.A., Lanskiy G.V., Kokh A.E. Growth of GaSe and GaS single crystals // Cryst. Res. Technol. – 2011. – V. 46. – P. 327–330.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОНВЕРСИИ ОТ ВРЕМЕНИ ОБЛУЧЕНИЯ

В.С. Краюхина, Н.Г. Брянцева, О.Н. Чайковская

Научные руководители: канд. физ.-мат. наук Н.Г. Брянцева, д-р физ.-мат. наук, проф.

О.Н. Чайковская

Томский государственный университет, Россия, 634050, Томск, просп. Ленина, 36;

E-mail: [krayvlada0523@mail.ru](mailto:krayvlada0523@mail.ru)

## DEPENDENCE OF CONVERSION OF TIME RADIATION

V.S.Krayukhina, N.G. Bryantseva, O.N.Chaykovskaya

Scientific Supervisor: PhD N.G. Bryantseva, PhD, prof. O.N. Tchaikovskaya

Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin str., 36;

E-mail: [krayvlada0523@mail.ru](mailto:krayvlada0523@mail.ru)

**Annotation.** Research of properties of substituted coumarins necessary for health, environmental and other part of our life. Therefore, in this work we explore the dependence of conversion from the irradiation time substance. As a source of radiation, we used XeBr and KrCl lamps. There are experimental results for compound 5-MOP, which was taken as known, as well as the data in graph form for the dimethyl and methyl.

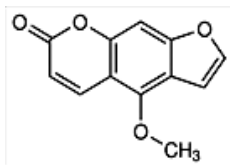
Исследование замещенных кумаринов началось давно и нашло свое применение во многих отраслях науки и техники. Например, некоторые кумарины применяют для очистки воды от фенолов грибов и пестицидов, однако этот метод имеет такие недостатки как фототоксичность и мутация клеток, поэтому, проводя различные исследования, было выявлено, что одним из возможных способов детоксикации является применение гуминовых веществ. Однако необходимо продолжать изучение свойств других кумаринов, чтобы выявить те, которые наиболее оптимально подходят для этих целей. Так же замещенные кумарины активно используются в медицине. В данный момент, они применяются в ней для ПУФА-терапии (эта аббревиатура происходит от слов «псорален» и «УФ-А» (ультрафиолет 320-400 нм)), которая используется для профилактики различных кожных заболеваний, например, псориаза. Но для неё используются только соединения 5-МОП и 8-МОП, данная терапия на фоне множества своих достоинств, имеет некоторые недостатки. Поэтому необходимо проводить исследования новых соединений для расширения и подбора ряда веществ с наилучшими свойствами для минимизации недостатков.

В целях исследования конверсии со временем облучения вещества в растворе, был проведен следующий эксперимент: были взяты растворители с разным пропорциональным содержанием в этаноле перекиси водорода. В первом случае была взята  $\frac{1}{2}$   $C_2H_5OH$  и  $\frac{1}{2}$   $H_2O_2$ . Затем добавив в этот растворитель исследуемое соединение раствор облучали в течении 2-х часов лампой XeBr (с длиной волны 283нм). Так же исследуемые вещества облучались лампой KrCl (с длиной волны 222 нм), но по данным полученным в этой серии экспериментов наблюдали другие закономерности. Изменения, которые происходили в исследуемых растворах фиксировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-160.

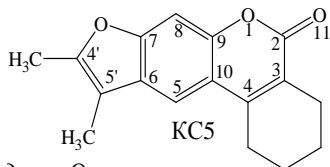
## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Затем, эксперимент проводили для концентраций перекиси водорода 1/4 и 1/8, а последняя серия была сделана только в этаноле.

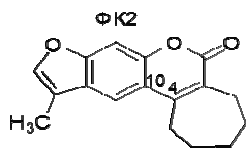
Объекты исследования:



5-метоксипсорален(5-МОП) - использовалось в качестве известного вещества .



4',5'-диметил-3,4-циклогексилпсорален (KC5)



4'-метил,3,4-циклогептил псорален (KC4)

В работе [1] аналитически было получено уравнение для вещества перешедшего под действием облучения в другое состояние которые выглядит следующим образом:

$$X = X_{\text{lim}} (1 - e^{-k_r t}) \quad (1)$$

Где:  $X_{\text{lim}}$ -предельная конверсия,  $k_r = \frac{kV_r}{V_T C_0}$  - постоянная реакции,  $V_r$ -объем реакционной зоны,  $V_T$ -объемом сосуда,  $k$  - некоторая константа,  $C_0$ -первоначальная концентрация

В предыдущем равенстве получены теоретические кривые хода реакции со временем.

Для обработки экспериментальных данных, было использовано программное обеспечение Sigma Plot V8.0, с формулой (1) модифицированной следующим образом:

$$X = a(1 - e^{(-bt)}) \quad (2)$$

Где  $a = X_{\text{Lim}}$ ;  $b = k_r$ .

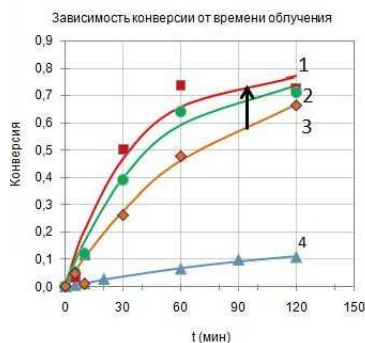


Рис. 1 Зависимость конверсии от времени облучения для соединения 5-МОП. 1-1/2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2-1/4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3-1/8 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4-без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

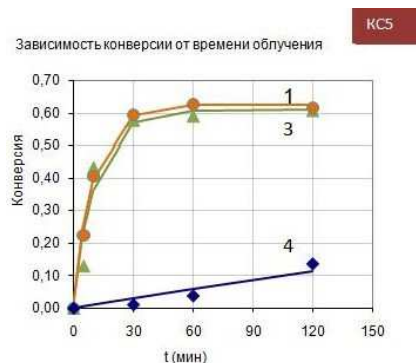


Рис. 2 Зависимость конверсии от времени облучения для соединения KC5 и KC4. 1-1/2  $H_2O_2$ , 2-1/4  $H_2O_2$ , 3-1/8  $H_2O_2$ , 4-без  $H_2O_2$

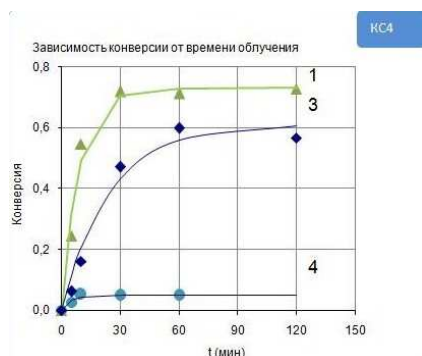


Рис. 3 Зависимость конверсии от времени облучения для соединения KC5 и KC4. 1-1/2  $H_2O_2$ , 2-1/4  $H_2O_2$ , 3-1/8  $H_2O_2$ , 4-без  $H_2O_2$

На рисунках 1-3 показаны кривые хода и результаты подгонки экспериментальных превращений соединений 5-МОП, KC5 и KC4 в уравнении (2), для всех экспериментальных серий. Точки на рисунках 1-3 соответствуют экспериментальным значениям конверсии, которые были получены и зафиксированы в ходе эксперимента, а сплошные линии рассчитаны по формуле приведенной ранее (формуле (2)).

Из рисунков, можно видеть, что присутствие  $H_2O_2$  положительно сказывается на величине конверсии, и при увеличении концентрации  $H_2O_2$  происходит намного более сильный распад исследуемого соединения и, следовательно, приводит к увеличению конверсии по сравнению с первоначальным раствором (без добавления  $H_2O_2$ ). Таким образом, при проведении данного исследования, было выявлено что присутствие  $H_2O_2$  является определяющим фактором для достижения высоких значений конверсии, однако этот фактор не единственный. Тем не менее, для более высоких процентных содержаний  $H_2O_2$  существенного увеличения не наблюдается.

В результате проведения данного эксперимента было выявлено положительное влияние перекиси водорода на протекание реакции, которая подтвердилась для всех исследуемых соединений, при облучении их лампой XeBr (283 нм). Однако при облучении лампой KrCl (222 нм) аналогичных закономерностей выявлено не было.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gomez J.L., Bodalo A., Gomez E., Hidalgo A.M., Gomez M., Murcia M.D. A transient design model of a continuous tank reactor for removing phenol with immobilized soybean peroxidase and hydrogen peroxide // Chemical Engineering Journal. – 145. – 2008. – P. 142–148.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРХЛОРАТНЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В.В. Кузнецова, Л.А. Савельева

Научный руководитель: старший научный сотрудник, к.т.н. Л.А. Савельева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [kisa.tear43@inbox.ru](mailto:kisa.tear43@inbox.ru)

## OPTIMIZATION OF CHARACTERISTICS OF PERCHLORATE FUEL COMPOSITIONS

V.V. Kuznetsova, L.A. Savelieva

Scientific Supervisor: Senior Scientific Researcher, Candidate of Technical Sciences. L.A. Savelieva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [kisa.tear43@inbox.ru](mailto:kisa.tear43@inbox.ru)

**Annotation.** *The influence of the nature of metal fuel on thermodynamic characteristics of high-energy solid propellants was considered. It is established that the greatest influence on the characteristics of fuel systems renders application of mixed metal fuels.*

К современным и перспективным композициям высокоэнергетических материалов (ВЭМ) предъявляется ряд требований, включающих высокие значения энергетических и физико-механических характеристик, технологичность при формировании зарядов, длительный срок хранения, возможность регулирования скорости горения, минимальное содержание токсичных компонентов в продуктах сгорания и т.д. Одновременное выполнение указанных требований проблематично, поэтому при разработке компонентных составов ВЭМ приходится искать компромиссные решения, выбирая “приоритетные” характеристики исходя из целей использования ВЭМ [1].

Современные составы ТРТ базируются на трех компонентах: органическое горюче-связующее – бутадиеновый каучук СКДМ-80; окислитель – перхлорат аммония ( $NH_4ClO_4$ ); металлическое горючее – индивидуальные металлы и механические смеси на их основе.

Основной энергетической составляющей топливных композиций является металлическое горючее. Металлическое горючее определяет энергетические характеристики топлив (единичный импульс, температуру в камере сгорания и на срезе сопла) и влияет на состав газообразных продуктов сгорания и содержание к-веществ в последних. Наряду с энергетическими характеристиками металлы и металлосодержащие вещества увеличивают плотность топлива, что также повышает эффективность применения его в РДТТ [2].

Основные требования к перхлоратным ТРТ: 1) единичный импульс не менее 250с; 2) снижение содержания  $HCl$  в газообразных продуктах сгорания ТРТ по сравнению с системами, содержащими исходный алюминий; 3) минимизация содержания к-веществ в продуктах сгорания ТРТ; Изучение влияния металлических горючих Al, Mg, W, Fe, B, Si, Zr, Ti на термодинамические характеристики ТРТ показало, что указанным требованиям соответствуют 4 металлических горючих Al, Mg, B, Si.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Рассматривали перхлоратные топливные композиции, содержащие 15 масс. % металлического горючего при коэффициенте избытка окислителя топлива 0,5. В работе при проведении термодинамических расчетов использовался многоцелевой программный комплекс «Астра-4», разработанный в МГТУ имени Н.Э. Баумана [3]. Расчет проводили при давлении в камере сгорания 4 МПа и на срезе сопла 0,1 МПа.

Традиционным металлическим горючим перхлоратных ТРТ является алюминий, свойства которого и влияние на процессы горения СТТ основательно изучены. Поэтому в работе проведено сравнение расчетных характеристик металлизированных топлив с системами, содержащими исходный алюминий.

В таблице 1 приведены результаты термодинамических расчетов ТРТ, содержащих индивидуальные металлы.

Таблица 1

*Термодинамические характеристики ТРТ, содержащих индивидуальные металлы*

	Me	T <sub>равн</sub> , К	T <sub>ад</sub> , К	I <sub>удп</sub> , с	K <sub>Iудп</sub>	ММ.г, г/моль	Содержание, %		K <sub>к-фазы</sub>	K <sub>НСI</sub>
							Σк-фаза	НСI		
1	Al	3051	1733	268,5	1,00	18,215	28,3	21,5	1,00	1,00
2	Mg	2725	1569	257,5	0,96	18,954	23,3	18,5	0,82	0,86
3	B	2590	1965	259,3	0,97	21,359	22,4	20,4	0,79	0,95
4	Si	2944	1636	264,8	0,99	16,956	32,0	21,1	1,13	0,98

Введение в топливо 15 масс. % алюминия обеспечивает единичный импульс на уровне 268 с и температуру в камере сгорания порядка 3050 К. Однако в продуктах сгорания таких топлив содержится до 28 масс. % к-веществ в виде оксида алюминия и до 21 масс. % паров хлороводорода, что в реальных условиях приводит к снижению единичного импульса и противоречит требованиям экологической чистоты продуктов сгорания ТРТ [4].

В таблице 2 приведены расчетные термодинамические характеристики ТРТ, содержащих смешанное металлическое горючее в виде механической смеси различных металлов. 5,6,7 – топливные композиции, содержат смеси двойных металлов в соотношении 1/1, а 8,9,10 – топливные композиции, содержат смеси тройных металлов в соотношении 1/1/1.

Таблица 2

*Термодинамические характеристики ТРТ, содержащих смешанное металлическое горючее*

	Me	T <sub>равн</sub> , К	T <sub>ад</sub> , К	I <sub>удп</sub> , с	ММ.г, г/моль	Содержание, %		K <sub>к-фазы</sub>	K <sub>НСI</sub>
						Σк-фаза	НСI		
5	Al/Mg	2896	1664	261,9	19,164	24,6	17,8	0,87	0,83
6	Al/B	2865	1933	266,2	19,961	24,6	21,5	0,87	1,00
7	Al/Si	3013	1710	266,9	17,756	30,2	21,5	1,07	1,00
8	Al/Mg/B	2855	1765	264,6	20,245	20,0	14,6	0,71	0,68
9	Al/Mg/Si	2954	1665	266,6	17,792	28,5	21,2	1,01	0,99
10	Al/B/Si	2877	1852	267,7	18,517	27,7	21,7	0,98	1,01

Из полученных результатов следует, что наиболее интересна и эффективна тройная смесь Al/Mg/B, взятая в соотношении 1/1/1. Применение тройной смеси Al/Mg/B приводит к заметному снижению

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

конденсированных веществ (на 29%) и соединений хлора в продуктах сгорания (на 32%) по сравнению с исходным алюминием, что повышает экологическую чистоту продуктов сгорания ТРТ. Следует отметить, что изменение единичного импульса топлива незначительно. В работе проведена оптимизация полученной смеси  $Al/Mg/B$  за счет изменения соотношений ее составляющих (табл. 3).

Таблица 3

*Термодинамические характеристики ТРТ, содержащих тройную смесь  $Al/Mg/B$*

	Содержание Me в ТРТ, %			$T_{равн}$ , К	$T_{ад}$ , К	$I_{удп}$ , с	ММ.г, г/моль	Содержание, %		$K_{к-фазы}$	$K_{HCl}$
	Al	Mg	B					$\Sigma$ к-фаза	HCl		
8	5	5	5	2855	1765	264,6	20,245	20,0	14,6	0,71	0,68
11	7	5	3	2881	1687	264,4	19,469	21,2	16,3	0,75	0,76
12	3	5	7	2728	1808	263,9	20,074	20,9	11,7	0,74	0,54

Наиболее перспективным металлическим горючим является тройная смесь  $Al/Mg/B$ , взятая в соотношении 3/5/7. Использование смешанного металлического горючего приводит к заметному снижению содержания хлороводорода в 1,9 раза (11,7 % вместо 21,5 %) и уменьшению к-фазы в продуктах сгорания в 1,4 раза (20,9 % вместо 28,3 %) при практически неизменном единичном импульсе системы.

Выводы:

- 1) Анализ полученных данных показал целесообразность использования в качестве металлических горючих ТРТ смесей различных металлов.
- 2) Установлено, что использование тройной смеси  $Al/Mg/B$  в соотношении 3/5/7 приводит к резкому повышению экологической чистоты продуктов сгорания при практически неизменных энергетических характеристиках топлива.
- 3) Проведение термодинамических расчетов позволяет оценить эффективность использования металлических горючих без проведения обширного эксперимента, что существенно удешевляет разработку новых составов ТРТ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паушкин Я.М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива / Я. М. Паушкин. – М.: Наука, 1978. – 192 с.
2. Сарнер С. Химия ракетных топлив / С. Сарнер. – М.: Мир, 1969. – 488 с.
3. Трусев Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах Астра-4 версия 1,06 – Московский Государственный Технический Университет имени Н.Э. Баумана, 1991. – 68 с.
4. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. – 294 с.



**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**М.Б. Лабыкин, Е.В. Шкляренко

Научный руководитель: доцент, к.ф.т.н. Д.С. Исаченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [mb11@tpu.ru](mailto:mb11@tpu.ru)**MODELING SELF-PROPOGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS**M.B. Labykin, E.V. Shklyarenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.Yu. Isachenko

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

E-mail: [mb11@tpu.ru](mailto:mb11@tpu.ru)

***Annotation.** Preparation of materials for various fields of technology plays an important role in the modern world, one of the technologies which is self-propagating high-temperature synthesis. SHS is one of the promising areas of materials science, as the products obtained by it have a set of optimal and efficient properties is achieved by the presence in the structure of phase with complementary physicochemical and other parameters. Running in parallel with the main emphasis is on the modeling of physical experiments. Simulation of combustion systems - complex process for its solution requires a different approach. One such approach is the model of a nonstationary heat equation. Solving this problem allows to determine the temperature fields in time and for thermal fields can predict the composition of the end products.*

Получение материалов для различных областей техники играет большую роль в современном мире, одной из технологий получения является самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – одно из перспективных направлений материаловедения, так как продукты, получаемые при нём, обладают набором оптимальных и эффективных свойств, достигающихся наличием в структуре фаз с взаимодополняющими физико-химическими и другими параметрами [1-2].

Параллельно с этим основной упор идет на моделирование физических экспериментов. Моделирование систем горения – сложный процесс, для его решения требуются различные подходы. Одним из таких подходов является модель нестационарного уравнения теплопроводности. Совместно с моделью используется квантовая модель Дебая для определения зависимости теплоемкости продуктов горения от температуры. Такой подход позволяет определить адиабатическую температуру, как функцию ряда параметров: плотности реакционной системы, соотношения масс исходных реагентов, начальной температуры процесса [3].

Особенностью данной методики является использование квантовой модели Дебая для определения температурной зависимости теплоемкости продуктов горения. Эта модель, в отличие от традиционных методик расчета теплоемкостей, основанных на аппроксимации экспериментальных данных по

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

теплоемкостям, позволяет определить адиабатическую температуру горения как функцию ряда параметров состояния системы: плотность реакционной системы, массовое соотношение компонентов в шихте исходных реагентов, начальная температура процесса[4].

Согласно квантовой модели Дебая теплоемкость при постоянном объеме определяется как:

$$C_V(T) = 9Nnk \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2},$$

где  $\theta = \frac{hC_0}{k} \left( \frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3}$  – температура Дебая,  $h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – концентрация молекул вещества,  $n$  – число атомов, содержащихся в  $N$  молекул,  $V$  – объем, занимаемый веществом,  $C_0$  – скорость звука в рассматриваемом веществе,  $T$  – текущая температура вещества[4].

Одной из сложностей при определении функции теплоемкости по модели Дебая является расчет интеграла, который в аналитическом виде берется только в области больших (порядка 100), либо малых температур (порядка 0,10). Выход из сложившейся ситуации является расчет интеграла. Для расчета адиабатических температур горения необходимо использовать значения температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении.

$$C_p(T) = C_v(T) + T \cdot V \cdot \alpha^2 \cdot B_s$$

Согласно основам термодинамики связь между теплоемкостями при постоянном давлении  $C_p$  и постоянном объеме  $C_v$  где  $\alpha$  – коэффициент объемного расширения,  $B_s$  – молярный либо удельный объем (в зависимости от того, в каких единицах измерения необходимо выразить теплоемкость) [4].

Основной задачей проведения расчетно-теоретического анализа является определение температурных полей, создаваемых в процессе СВС, и конечного фазового состава продукта реакции. Поскольку режим СВС – многостадийный режим, то каждой стадии процесса соответствует определенный температурный режим. Зная распределение температуры по объему синтезируемого вещества, можно спрогнозировать возможный фазовый состав и свойства получаемого материала[5].

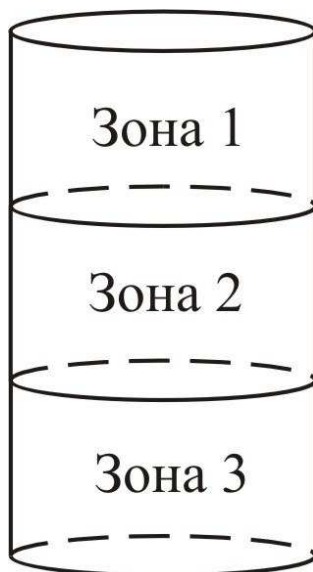
Для решения этой задачи использовалась модель, основанная на нестационарном двухмерном уравнении теплопроводности:

$$a \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{q_v}{C(T) \cdot \rho} = \frac{\partial T}{\partial t},$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности,  $C(T)$  – температурная зависимость теплоемкости,  $\rho$  – плотность образца,  $q_v$  – объемный источник тепловыделения[6].

Особенностью предложенного подхода является использование при численном решении уравнения температурных зависимостей теплоемкости, рассчитанной согласно квантовой модели Дебая, и температуропроводности (на первом этапе использовались эмпирические соотношения, взятые из литературных источников).

Наибольшие трудности при моделировании горения возникают при описании различных физических процессов. В волне горения происходит трансформация вещества, что приводит к изменению ряда свойств, таких как плотности, теплопроводности, теплоемкости. Исходя из этого, весь образец можно условно разделить на три зоны (рис. 1): прореагировавшая зона (зона 1), зона реакции (зона 2) и зона до реакции (зона 3) [3].



*Рис. 1. Условное деление образца на зоны реакции*

Особенностью такого подхода является использование температурных зависимостей теплоемкости по Дебаю и температуропроводности. Неизбежны трудности, возникающие при описании некоторых физических процессов. В волне горения происходит трансформация вещества, следовательно, изменяются плотность, теплопроводность, теплоемкость. Возникает необходимость разделить образец на три условные зоны: прореагировавшая зона (зона остывания), зона реакции (процесс горения с большим выделением тепла) и зона до реакции. Решение этой задачи позволяет определить температурные поля во времени, по которым можно прогнозировать состав конечных продуктов[4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. О. Московских, А. С. Мукасян, А. С. Рогачев Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния // Доклады академии наук, 2013, том 449, № 2, с. 176–179.
2. В.В. Евстигнеев Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Современные проблемы // Ползуновский вестник №4-1 2005. С. 21-35.
3. Демянюк Д.Г., Исаченко Д.С., Рышкевич М.П. Основы расчетно-теоретического анализа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза борсодержащих материалов физико-энергетических установок // X юбилейная Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Современная техника и технологии". Труды. В 2-х т. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2004. С.33-34.
4. Бойко В.И., Долматов О.Ю., Нужин О.А., Шаманин И.В. Направленный самораспространяющийся высокотемпературный синтез ряда взрывоэмиссионных металлокерамических материалов // Физика горения и взрыва. 1996 г. Т.32. №1 С.58-65.
5. Новиков Н.П., Боровинская Н.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка, 1975. С.174-188.
6. Кочержинский Ю.А., Шишкин Е.А., Падерно Ю.Б. и др.// Высокотемпературные бориды и силициды. – Киев: Наукова думка, 1978. С.47-50.

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА  
ПОСЛЕ АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**О.С. Лазоренко<sup>1</sup>, Р.В. Ануфриев<sup>2</sup>, Г.И. Волкова<sup>2</sup>,

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г. И. Волкова

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 49, 634050

<sup>2</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Томск, проспект Академический, 4, 634055

E-mail: [pat@ipc.tsc.ru](mailto:pat@ipc.tsc.ru), [pat@ipc.tsc.ru](mailto:pat@ipc.tsc.ru)**STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE DISPERSION OF PETROLEUM  
PARAFFIN AFTER SONICATION**O.S. Lazorenko<sup>1</sup>, R.V. Anufriev<sup>2</sup>, G. I. Volkova<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: docent, PhD. G. I. Volkova

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University

Russia, Tomsk, Ivanov str., 49, 634050

<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry SB RAS

Russia, Tomsk, Akademicheskoy Avenue, 4, 634055

E-mail: [pat@ipc.tsc.ru](mailto:pat@ipc.tsc.ru), [pat@ipc.tsc.ru](mailto:pat@ipc.tsc.ru)

**Annotation.** *Petroleum paraffin solutions are exposed to the acoustic field at a frequency of 21.3 kHz. Ultrasonic treatment leads to a decrease in viscosity of solutions of high-molecular samples. Sonication of petroleum paraffin solutions accompanied by the increase of viscosity and phase transition temperatures.*

Изменение термодинамических условий приводит к формированию дисперсной фазы в парафинсодержащих системах. Образование новой фазы проходит через стадии зарождения частиц субмикронных размеров в исходной дисперсионной среде и их последующего роста при переохлаждении или пересыщении дисперсной системы [1]. Наиболее активными растворителями по отношению к парафинам являются низкокипящие алкановые углеводороды [2]. Растворение парафинов в этих углеводородах объясняется благоприятной сольватацией длинноцепочечных алканов низкомолекулярными. Показано увеличение растворяющей способности смесей низкомолекулярных алканов с ароматическими растворителями, что объясняется синергетическим эффектом алифатических и ароматических углеводородов в смесях по отношению к парафинам [2]. Увеличение дисперсности дисперсной фазы может приводить к существенным различиям в структурно-механических свойствах дисперсных систем. На практике формирование дисперсной фазы ведет к образованию твердых отложений при добыче и транспортировке сырой нефти. Влиять на степень дисперсности с целью повышения агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем можно с помощью различных методов, в частности высокочастотными акустическими воздействиями.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Цель данной работы - исследование влияния ультразвуковой обработки (УЗО) на структурно-механические свойства растворов нефтяного парафина (НП) в декане и самолетном топливе. Нефтяной парафин брали марки П-1 (ГОСТ 23683-89), декан марки (х. ч.), самолетное топливо марки ТС-1 (ГОСТ 10227-86).

УЗО образцов проводили на ультразвуковом дезинтеграторе UD-20 на частоте 22 кГц и интенсивности 6,2 Вт/см<sup>2</sup>. Реологические параметры 6 % мас. растворов НП изучали с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-III ULTRA. Кристаллизацию НП в растворителях определяли на приборе «ИНПН» по изменению интенсивности пропускания растворов, охлаждаемых со скоростью 0,2 °/мин. Седиментационную устойчивость парафинсодержащих систем оценивали по количеству осадков, выделившихся на “холодном стержне”. Осадки НП анализировали методом хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометрической квадрупольной системе GSMS-DFS “Termo Scientific”. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Xcalibur. Проведенные ранее исследования показали [3], что УЗО высокопарафинистых нефтей приводит к существенному увеличению реологических и энергетических параметров при увеличении времени обработки. В настоящей работе изучено влияние природы дисперсионной среды (декан, ТС-1) на структурно-механические параметры парафинсодержащих систем, обработанных ультразвуком. В составе ТС-1 кроме предельных алифатических углеводородов присутствует до 22 % мас. ароматических углеводородов и допускается наличие до 5 мг/100 см<sup>3</sup> фактических смол. Анализ реологических кривых показывает, что вязкость и предельное напряжение сдвига дисперсий НП в декане растут при увеличении времени обработки. Реологические параметры дисперсий в ТС-1 изменяются экстремально, проходя через минимум при времени воздействия 10 мин (рис. 1).

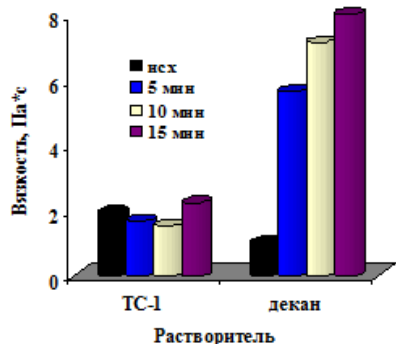


Рис. 1. Влияние времени УЗО на вязкость НП в ТС-1 (скорость деформации 1 с<sup>-1</sup>, температура 6 °С)

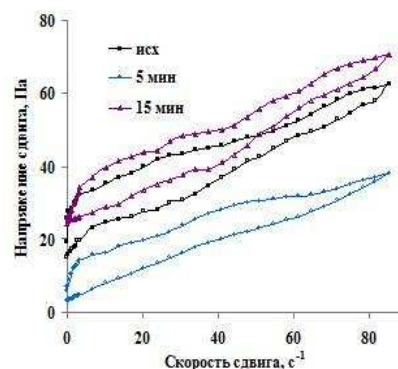


Рис. 2. Изотермические кривые течения НП в ТС-1

Изотермические кривые течения дисперсии НП в ТС-1, снятые при возрастании и снижении скорости деформации, дают петлю гистерезиса, характерную для тиксотропных жидкостей. Площадь петли гистерезиса позволяет оценить внутреннюю энергию разрушения (W) структурированных систем под действием механического сдвига (рис. 2). Рассчитанные значения W дисперсий при 10 °С составляют 230 (исходный), 190 (5 мин), 180 (10 мин) и 220 (15 мин) Дж и свидетельствуют о снижении степени структурирования обработанных образцов.

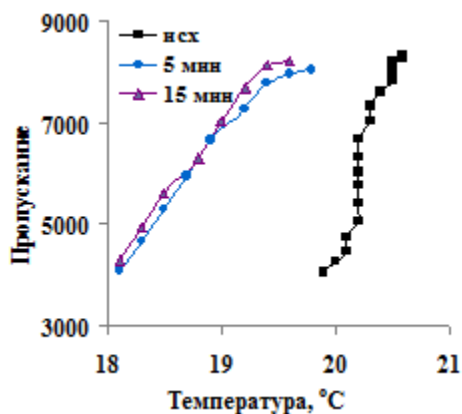


Рис. 3. Зависимость интенсивности пропускания от температуры НП в ТС-1

Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что обработка НП в ТС-1 приводит к снижению температуры зарождения первичных кристаллов по сравнению с исходной системой. К тому же в исходном образце наблюдается более интенсивное снижение интенсивности пропускания. Для растворов НП в декане получены антибатные зависимости.

Выделены осадки из растворов НП в ТС-1 и декане и проведен их хроматографический анализ. Масса осадков, выделенных из раствора в ТС-1 снижается, а из декана растет при увеличении времени воздействия. Однако характер молекулярно-массового распределения (ММР) н-

алканов не зависит от типа дисперсионной среды: максимум ММР приходится на  $C_{28}H_{58}$ , содержание фракции  $C_{24}-C_{28}$  снижается при увеличении времени обработки (рис. 4, таблица).

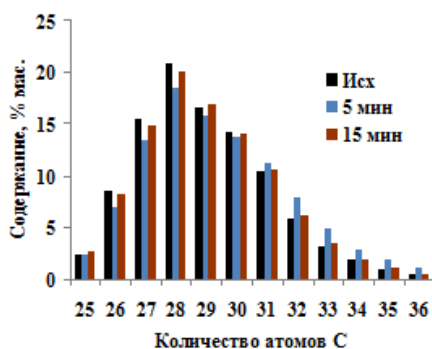


Рис. 4. Влияние времени УЗО на распределение n-алканов в осадках НП в ТС-1

Таблица

Влияние времени УЗО на содержание n-алканов в осадках НП

Время УЗО, мин	ТС-1		Декан	
	$C_{24}-C_{28}$	$C_{29}-C_{36}$	$C_{24}-C_{28}$	$C_{29}-C_{36}$
0	47.3	52.7	41.8	58.2
5	41.3	58.7	40.6	59.4
10	41.0	59.0	40.0	60.0
15	46.0	54.0	38.5	61.5

Таким образом, присутствие ароматических компонентов в составе дисперсионной среды приводит к снижению отрицательного влияния УЗО на структурно-механические параметры парафинсодержащих дисперсных систем.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopes-da-Silva J.A., Coutinho João A.P. Analysis of the Isothermal Structure Development in Waxy Crude Oils under Quiescent Conditions // Energy & Fuels. – 2007. – V. 21. – P. 3612–3617.
2. Гришин А.П., Тилуло Г.А. Растворимость парафина в ароматических углеводородах и хлорпроизводных // Нефть и газ. – 1963. – № 7. – С. 52–62.
3. Волкова Г.И., Прозорова И.В., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В., Муллакаев М.С., Абрамов В.О. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 2. – С. 3–6.

## ОПТИЧЕСКОЕ ВЫПРЯМЛЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ GaSe

Г.В. Ланский, К.А. Кох, В.А. Светличный

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Ю.М. Андреев

Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: k.a.kokh@gmail.com

## OPTICAL RECTIFICATION IN DOPED GaSe CRYSTALS

G.V. Lanskiy, K.A. Kokh, V.A. Svetlichnyi

Scientific Supervisor: Prof. Yu.M. Andreev

Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: k.a.kokh@gmail.com

**Annotation.** *Doped GaSe crystals are useful and prospective for THz generation by optical rectification. At optimal dopant concentration, the samples show better characteristics than materials used in commercial devices.*

В качестве базовых элементов в составе коммерческих электрооптических детекторов и оптических выпрямителей (как генераторов ТГц излучения) наибольшую популярность получило применение кубического кристалла ZnTe. Он характеризуется линейным электрооптическим коэффициентом  $r_{41}=3,9$  пм/В, который, как хорошо известно, линейно связан со значением коэффициента нелинейной восприимчивости второго порядка  $d_{ij}$ . Для эффективного использования в качестве оптического выпрямителя длина волны излучения накачки кристалла ZnTe должна быть в диапазоне 760–840 нм, что удачно совпадает с диапазоном излучения титан-сапфирового фемтосекундного лазера 680–1080 нм. При этом, оптимальная толщина кристалла для генерации излучения в диапазоне 0,2–3 ТГц лежит в пределах 2–0,3 мм, а значительное поглощение ( $>40$  см<sup>-1</sup>) и высокая дисперсия на частотах выше 3,5 ТГц ограничивают эффективность оптического выпрямления и спектральную ширину выходного излучения. Предельная интенсивность накачки излучением титан-сапфирового лазера ограничивается двухфотонным поглощением, что снижает выходные энергетические параметры генерируемого ТГц излучения. Несмотря на 4-хкратно меньший нелинейный коэффициент, более высокую эффективность генерации на частотах свыше 3,5 ТГц демонстрируют кубические кристаллы GaP, характеризующиеся меньшим уровнем оптических потерь. Свои достоинства и недостатки имеют другие кубические полупроводниковые кристаллы: GaAs, InAs, и др. с близкими возможностями в целом и дополняющими друг друга в деталях. Отличительными особенностями гигроскопичных и имеющих низкую лучевую стойкость органических анизотропных кристаллов DAST являются в десятки раз большие электрооптический и нелинейный коэффициенты, малое поглощение в высокочастотной части ТГц спектра. Эти свойства и сложность выращивания образцов больших размеров обусловили



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

преимущественное использование на практике монокристаллических пленок из DAST субмиллиметровой толщины с накачкой маломощными источниками накачки.

Последние 20 лет, в качестве электрооптического детектора и оптического выпрямителя в лабораторных условиях, широко применяется слоистый полупроводниковый кристалл GaSe с неординарными физическими свойствами:  $r_{41}=14,4$  пм/В,  $d_{22}=24,3$  пм/В, диапазон пропускания 0,62–20 мкм и далее на длинах волн более 50 мкм, двулучепреломление 0,35 в среднем ИК и 0,79 в ТГц диапазоне. Кристалл прост в производстве и дешёв, выращенные образцы имеют сантиметровые размеры. Установлено, что кристаллы GaSe имеют более высокую лучевую стойкость по отношению к кристаллам ZnTe и соответствующие преимущества в энергетических параметрах генерируемого ТГц излучения при плотности энергии накачки свыше 5,2 мДж/см<sup>2</sup> [1]. Тем не менее, кристалл непригоден для коммерческого применения из-за чрезвычайно низких механических свойств, относительно невысокого оптического качества и лучевой стойкости, обусловленных слабой электростатической связью слоев роста.

Эти недостатки в значительной мере устраняются легированием кристаллов GaSe изовалентными элементами. Так, оптимально легированные теллуром GaSe:Te(0,38 масс.% по ростовой закладке) [2] на 15–20% увеличивает лучевую стойкость, что дает преимущество начиная с плотности энергии накачки 4,5 мДж/см<sup>2</sup> [1]. В последнее время стало также известно, что оптимальное легирование серой увеличивает преимущество в 4–5 раз [3], однако, исследования возможностей применения легированных кристаллов GaSe:S в качестве оптических выпрямителей до сих пор не проводились.

Целью данной работы является детальное сравнительное исследование возможностей кристаллов GaSe, легированных Te, а также оптимально легированных In и S.

В работе использован модифицированный метод синтеза поликристаллического материала и модифицированный вертикальный ростовой метод Бриджмена с вращением теплового поля, позволяющие выращивать кристаллы с 3-хкратно меньшим коэффициентом оптических потерь по сравнению с кристаллами, выращенными с использованием традиционных технологий [4]. В исходные ростовые закладки для синтеза поликристаллического материала GaSe были добавлены 0,01–2,07 масс.% Te, оптимальные содержания S – 2,5 масс.% и In – 0,75 масс.% In. Рабочие образцы были изготовлены методом отслоения и дополнительной обработке не подвергались. Они имели р-тип проводимости, структуру  $\epsilon$ -политипа GaSe и уровень оптических потерь в окне максимальной прозрачности на уровне 0,03 см<sup>-1</sup>. Минимальный уровень оптических потерь в длинноволновой части ТГц диапазона 0,2–0,6 ТГц (о-волна) был на уровне 0,2 см<sup>-1</sup>. Эксперимент повторял условия исследований работы [1]. В качестве источника накачки был использован 100-фс титан-сапфировый лазер, работающей на длине волны 800 нм с частотой повторения импульсов 5,2 МГц. Пучок накачки, с плотностью энергии до 7 мДж/см<sup>2</sup>, направлялся ортогонально входной плоскости кристалла с поляризацией в плоскости ab. Пучок фокусировался до диаметра ~45 мкм, при котором не наблюдалось признаков разрушений. Остаточное излучение накачки блокировалось Si-пластинкой. Генерируемое ТГц излучение фокусировалось на поверхность электрооптического детектора из кристалла ZnTe (110) толщиной 100 мкм. Эксперимент проводился в заполненном азотом боксе.

На Рис. 1. показано влияние легирующей добавки и уровня легирования Te на эффективность оптического выпрямления (генерацию ТГц излучения). Оптимальное содержание Te в ростовой закладке

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

составило 0,38 масс.%, как и при генерации перестраиваемого излучения в пределах среднего ИК диапазона [5]. Легирование In дало не отличимый от легирования Te результат, т.е. примерно 20% увеличение эффективности генерации при оптимальном уровне легирования, при этом отклонение от линейной зависимости увеличения средней выходной мощности не наблюдалось, в то время как для коммерческого кристалла ZnTe отклонение от линейности заметно, по крайней мере, начиная с уровня плотности энергии накачки  $>3$  мДж/см<sup>2</sup> и обусловлены, прежде всего, нелинейным двухфотонным поглощением и поглощением на генерируемых при этом, свободных носителях заряда. Коэффициент двухфотонного поглощения в кристалле GaSe (0,56 см/ГВт) на длине волны накачки почти в 8 раз ниже, чем в ZnTe (4,2 см/ГВт), поэтому свободных носителей заряда генерируется значительно меньше.

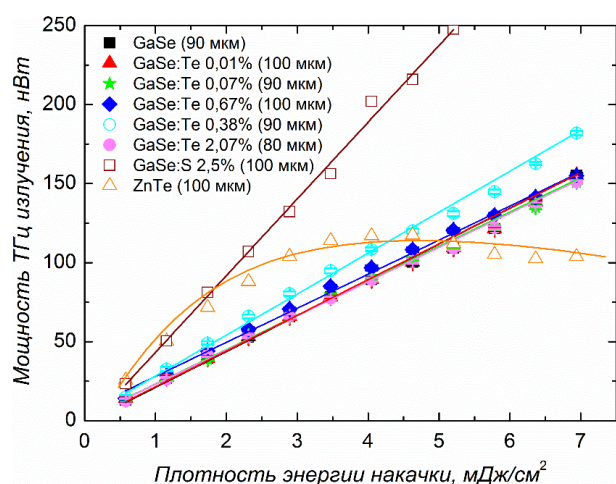


Рис.1. Зависимость средней выходной мощности ТГц излучения на выходе оптического выпрямителя от легирующей примеси и ее содержания

Преимущество оптимально легированных серой кристаллов GaSe:S(2,5 масс.%), как и ожидалось, оказалось существенно более высоким при дополнительной фокусировке излучения накачки (Рис. 1). При этом, все возможности оптимизации не использованы и есть резерв увеличения выходной мощности за счет увеличения мощности накачки. Таким образом, можно ожидать, что оптимально легированный серой кристалл GaSe станет перспективным материалом как для оптических выпрямителей –

генераторов ТГц излучения, так и для электрооптических детекторов ТГц излучения.

*Работа выполнена при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета».*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chu W.-C., Ku S.-A., Wang H. J., et al. Widely linear and non-phase-matched optics-to-THz conversion on GaSe:Te crystals // Optics Letters. – 2012. – V.37. – No.5. – P.945–947.
2. Ku S.-A., Chu W.-C., Luo C.-W., et al. Optimal Te-doping in GaSe for non-linear applications // Optics Express. – 2012. – V. 20. – No. 5. – P. 5029–5037.
3. Feng Z.-S., Kang Z.-H., Li X.-M., et al. Impact of fs and ns pulses on solid solution crystals Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se and GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> // AIP Advances. – 2014. – V. 4. – No. 3. – Paper No. 037104. P. 1–6.
4. Kokh K.A., Molloy J.F., Naftaly M., et al. Growth and optical properties of solid solution crystals GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> // Materials Chemistry Physics. – 2015. – V. 154. – P. 152–157.
5. Лубенко Д.М., Лосев В.Ф., Андреев Ю.М., и др. Генерация фемтосекундных импульсов в среднем ИК и ТГц диапазонах в кристаллах GaSe<sub>1-x</sub>Tex // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – № 2. – С. 300–304.

**СОСТАВ ПРЕПАРАТОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА  
АЛТАЙСКОЙ ГОРНОЙ ОБЛАСТИ**Г.В. Ларина, Е.Б. Дайбова

Горно-Алтайский государственный университет

Россия, Республика Алтай, ул. Ленкина, 1, 649000

Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа Россельхозакадемии

Россия, г. Томск, ул. Гагарина, 3,

E-mail: [edaibova@yandex.ru](mailto:edaibova@yandex.ru), [gal29977787@yandex.ru](mailto:gal29977787@yandex.ru)**COMPOSITION OF HUMIC ACIDS IN THE PEAT OF THE ALTAI MOUNTAIN RANGE**

G.V. Larina, E.B. Daibova

Gorno-Altai State University

Russia, Altai Republic, Gorno-Altai, Lenkina street, 1, 649000

Siberian Research Institute of Agriculture and Peat of Russian Agricultural Academy

Russia, Tomsk, Gagarin street, 3,

E-mail: [edaibova@yandex.ru](mailto:edaibova@yandex.ru), [gal29977787@yandex.ru](mailto:gal29977787@yandex.ru)

**Annotation.** *The paper studies a group composition of organic peat substance of Gorny Altai formed in different conditions. The work presents for the first time the research results of the composition of medical preparations of mountain peat made of humic acids. With the help of element analysis, infrared spectroscopy, and nuclear magnetic resonance  $^{13}\text{C}$  spectroscopy the elemental and fragment composition of humic acids preparations were stated, and the features of structure and composition were revealed. The interrelation of structurally functional parameters of humic acids preparations of peat with bioclimatic indicators of separate physical and geographical provinces of the mountain region is established. The data allow scientists to purposefully use regional peat as a raw source for further processing. The research carried out shows that humic acids preparations of mountain peat are a promising material for getting natural medicinal products for balneal, medical, and veterinary purposes.*

С целью создания новых материалов на основе регионального растительного сырья нами проводятся запланированные исследования по изучению торфяной сырьевой базы Республики Алтай. Уникальные и разнообразные ресурсы региона в основном остаются не востребованными. При внедрении современных научно-технических разработок возможна глубокая переработка торфяного сырья в продукты с большой добавленной стоимостью. В частности, гуминовые препараты, получаемые на основе переработки торфа, могут являться натуральными ингредиентами для ветеринарных, медицинских препаратов, продуктов функционального питания и биологически активных добавок. Гуминовые кислоты (ГК), представляющие из себя природные высокомолекулярные системы нерегулярного строения, являются носителями биологической активности препаратов, получаемых из торфа [1, 2, 3]. Знание состава и структурных особенностей этих компонентов торфа позволяет управлять их свойствами в технологических процессах и целенаправленно использовать региональную торфяную базу.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Целью работы является исследование особенностей элементного и фрагментного состава препаратов гуминовых кислот осокового торфа близкой степени разложения (R, %) и различных условий формирования, различающихся по абсолютной высоте над уровнем моря, геоморфологии, местным мезо- и микроклиматическим характеристикам. Групповой анализ органического вещества торфа в качестве сырьевого источника определен по методу Инсторфа [4]. Регистрацию ИК спектров гуминовых кислот (ГК) проводили на ИК-фурье-спектрометре Vector-22 фирмы Bruker. Регистрацию спектров осуществляли на ЯМР-спектрометре DRX-500 фирмы Bruker с использованием Фурье-преобразования с накоплением. Проведенными исследованиями установлено, что на химический состав и свойства торфа оказывают влияние подстилающие породы, рельеф, химический состав болотных вод, гидротермический режим и другие факторы [5]. Торф низкогорной и высокогорных провинций характеризуется различным содержанием гумусовых кислот – от 37,0 % до 17,3 % – таблица 1, снижением количества ТГВ (преимущественно целлюлозы) и большим количеством НГО (в основном лигнина) в высокогорном торфе, что проявляется на фоне уменьшении коэффициента увлажнения и увеличении степени аридизации высокогорных провинций [6].

Таблица 1

*Групповой состав торфа Алтайской горной области*

Образцы торфа	% на ОВ торфа					
	Б	ВРВ, ЛГВ	ГК	ФК	ТГВ	НГО
Северо-Восточная Алтайская провинция (низкогорная)						
1. ТБЭС Баланах	1,0	28,0	37,0	12,0	8,0	14,0
Восточная Алтайская провинция						
2. Айгулакская ТБЭС	3,0	33,9	35,6	11,3	3,5	12,7
Юго-Восточная Алтайская провинция						
3. Ю-Чуйская ТБЭС	3,4	29,8	17,3	8,3	1,4	39,8

*ОВ – органическое вещество, Б – битумы, ЛГВ – легкогидролизуемые вещества, ВРВ – водорастворимые вещества, ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвовые кислоты, ТГВ – трудногидролизуемые вещества, НГО – негидролизуемый остаток, ТБЭС – торфяно-болотная экосистема, ГВ – гуминовые вещества.*

Установлен элементный состав препаратов ГК, выделенных из торфа, процентное содержание С, Н и N укладывается в пределы для ГВ [7, 8]. Препараты ГК имеют отношение Н/С больше 1, что свидетельствует о развитой алифатической части макромолекул ГК [3, 9]. По данным ИК - спектроскопии в препарате ГК № 1 доминируют спиртовые группы, алифатические простые эфирные группировки и алифатические фрагменты. Указанные особенности состава препаратов ГК находят удовлетворительное подтверждение в спектрах ЯМР ядер  $^{13}\text{C}$  исследуемых макромолекул. Спектроскопия ЯМР в жидкой фазе является информативным методом структурного исследования гуминовых веществ. Метод ЯМР-спектроскопии ядер  $^{13}\text{C}$  позволяет количественно оценить содержание различных ароматических и алифатических структурных фрагментов ГК.

Фрагментный состав исследуемых ГК горных торфов характеризуется хорошо развитыми алкильными группировками (24-31 ppm), и концевыми метильными группами (18-20 ppm). Содержание ароматического С и алифатического С приблизительно одинаково в ГК осокового низкогорного торфа - 35 % и 38 %. В препаратах ГК высокогорного осокового торфа наблюдается заметное снижение алифатических фрагментов до 34-32 % отн. при увеличении ароматических фрагментов до 40-41 % отн.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Фактически остается неизменной доля спиртовых и эфирных фрагментов в области 90-65 м.д. и доля карбоксильного углерода  $C_{COO-H,R}$  (180-160 м.д.) в структурных фрагментах препаратов ГК осокового торфа низкогорных и высокогорных провинций.

*Работа выполнена в Проблемной лаборатории биогеоресурсов ЕГФ при финансовой поддержке Минобрнауки РФ Гос. задание № 01201458966, ГАГУ.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubey S.K., Rai L.C. Heavy metal toxicity in a  $N_2$ -fixing cyanobacterium, *Anabaena doliolum*: regulation of toxicity by certain environmental factors // Biomed. Environ. Sci. – 1990. – V.3. – №. 2. – P. 240–249.
2. Kuhnert M., Fuchs V., Golbs S. Pharmacologic and toxicologic properties of humic acids and their activity profile for veterinary medicine therapy // Dtsch. Tierarztl. Wochenschr. – 1989. – V. 96. – №.1. – P. 3–10.
3. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... док. хим. наук. – Москва, 2000. – 37 с.
2. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск: Наука и техника, 1975. – 318 с.
3. Bambalov N.N., Smirnova V.V. Physical, chemical and biological processes in soils. - Poznan, 2011. – 165 p.
4. Sukhova, M.G. Ecological and climatological potential of mountain landscape for recreation and life and activity of Altai and Sayan inhabitants // World Applied Sciences Journal. – 2013. – V. 26. – № 9. – P. 1252–1257.
5. Kleinhempel D. Ein beitrage zur theorie des huminstoffzustandes // Albrecht-Thaer-Archiv. – 1970. – V. 14 (1). – P. 3–14.
6. Brady N.S., Wail R.R. The Nature and Properties of Soil // 13th ed. – New 00458: Upper Saddle River, 2002. – 960 p.
7. Orlov D.S. Humic acids of soil and common humification theory. – Moscow: Moscow State University, 1990. – 325 p.
8. Preston C.M. Application of NMR to soil organic matter analysis: History and prospects // Soil Science. – 1996. – Vol. 161. – P. 144–166.
9. Wilson M.A. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soilorganic matter // J. Soil. Sci. – 1981. – V. 1. – № 2. – P. 167–174.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПТИМИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССА ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ПЕРХЛОРЭТИЛЕНА: КИНЕТИЧЕСКИЙ  
ЭКСПЕРИМЕНТ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

С.И.Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: reshet@catalysis.ru

**THEORETICAL APPROACHES TO CATALYTIC PROCESSES OPTIMIZATION ON EXAMPLE  
OF THE PERCHLORETHYLENE HYDROFLUORINATION: KINETIC EXPERIMENTS,  
MATHEMATICAL MODELING**

S.I. Reshetnikov

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Akademika Lavrentieva Pr. 5, 630090

E-mail: reshet@catalysis.ru

***Annotation** In the lecture on the example of the process of gas-phase hydrofluorination of perchlorethylene in pentafluoroethane (ozone-friendly refrigerants-125) will be discussed approaches to the developing of the kinetic model and process optimization. Special attention will be paid to the definition of the conditions for the kinetic experiment in a laboratory set up. Will be considered criteria to establish reaction conditions where external or internal (pore) diffusion does not effects on the plug-flow fixed bed reactor performance.*

В лекции рассмотрены традиционные этапы, которые предшествуют успешному внедрению катализатора в промышленность. Это касается как более эффективных катализаторов предназначенных для интенсификации существующих технологий, так и катализаторов для новых процессов. Замена катализатора на более активный/селективный при сохранении технологического режима позволит увеличить производительность реактора. Однако, при этом возникает вопрос о том, является ли этот режим оптимальным для «нового» катализатора. Следовательно, необходимо определить размер зерна катализатора и технологические параметры процесса: скорость (время контакта) и температуру газовой смеси на входе в реактор, концентрацию реагентов и др. Расчет оптимальных величин этих параметров проводится с помощью применения методов математического моделирования. Для этого необходимы кинетические уравнения, отражающие скорость протекания реакции при изменении концентрации реагентов и температуры.

В лекции, на примере процесса газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (озонобезопасный хладон-125) будут рассмотрены подходы к построению кинетической модели. Показано, что только за счет эксплуатации «нового» катализатора в оптимальном режиме можно почти в двое повысить производительность по сравнению с ранее используемым технологическим режимом.

Особое внимание будет уделено определению условий проведения кинетического эксперимента на лабораторной установке. Будут рассмотрены критерии, позволяющие сделать оценку параметров и определить область, в которой протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии.



**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ  
ОКСИДОВ-ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ**А.В. Ливанова, А.П. Зыкова

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [truelivanova@mail.ru](mailto:truelivanova@mail.ru)**INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON THE STRUCTURAL PHASE STATE OF  
OXIDE-HYDROXIDE OF ALUMINUM**A.V. Livanova, A.P. Zyкова

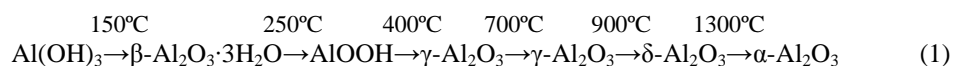
Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [truelivanova@mail.ru](mailto:truelivanova@mail.ru)

**Annotation.** We studied the physic-chemical characteristics of the oxides-hydroxides of aluminum prepared by hydrothermal synthesis of aluminum nanopowder.

Оксид алюминия имеет широкое применение в разных областях производства, в частности, в качестве носителей катализаторов для переработки углеводородного сырья [1]. При использовании традиционных катализаторов происходит снижение эффективности процесса, связанное с такими факторами как: нестабильность фазового состава носителя, неоднородность структуры, широкое распределение пор по размерам и др. Новым подходом в получении алюмооксидных носителей является гидротермальный синтез из нанопорошка алюминия (НПА). Полученные таким способом оксиды-гидроксиды алюминия имеют большую площадь удельной поверхности ( $S_{уд} \sim 240\text{--}330 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что представляет интерес для использования их в качестве носителей катализаторов. Свойства синтезированных оксидов алюминия определяются структурными особенностями многочисленных модификаций, которые получают при дегидратации оксидов-гидроксидов при определенных температурах, согласно данной схеме [2, 3]:



Целью работы являлось исследование влияния термической обработки на фазовый состав, удельную поверхность и пористость оксидов-гидроксидов алюминия, полученных гидротермальным синтезом нанопорошка алюминия.

В работе использовали НПА, полученный электрическим взрывом проводников (ЗАО «Новосибирские наноматериалы», г. Новосибирск). Оксиды-гидроксиды алюминия получали гидротермальным синтезом НПА по методике [4], согласно которой НПА окисляли в дистиллированной воде при температуре 64–65°C. Термическую обработку оксидов-гидроксидов алюминия проводили согласно уравнению (1) в среде воздуха со скоростью 100°C в течение 30 минут/1 час выдержки.

Фазовый состав оксидов-гидроксидов определяли с использованием рентгенофазового анализа (РФА) (ТГУ, г. Томск), морфологические характеристики исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ)



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

(МИСиС, г. Москва). Площадь удельной поверхности и пористость исследуемых образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (ТГУ, г. Томск).

По данным РЭМ оксиды-гидроксиды алюминия, полученные гидротермальным синтезом НПА, представляют собой различные по размеру агрегаты, состоящие из более мелких частиц ( $d_{cp} \sim 4$  мкм) различной формы с ярко выраженной текстурой (рис. 1, а). По полученным данным метода низкотемпературной адсорбции азота установлено, что оксиды-гидроксиды алюминия имеют  $S_{уд} = 245 \pm 12$  м<sup>2</sup>/г. В структуре веществ наблюдается нормальное распределение пор по размерам в интервале 4–17 нм. По результатам РФА оксиды-гидроксиды алюминия представляют собой смесь бемита  $\gamma$ -AlO(OH), байерита  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>, металлического Al и оксида алюминия  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1, б) с объемными долями: 34,5%, 14,3%, 39,9% и 11,3% соответственно.

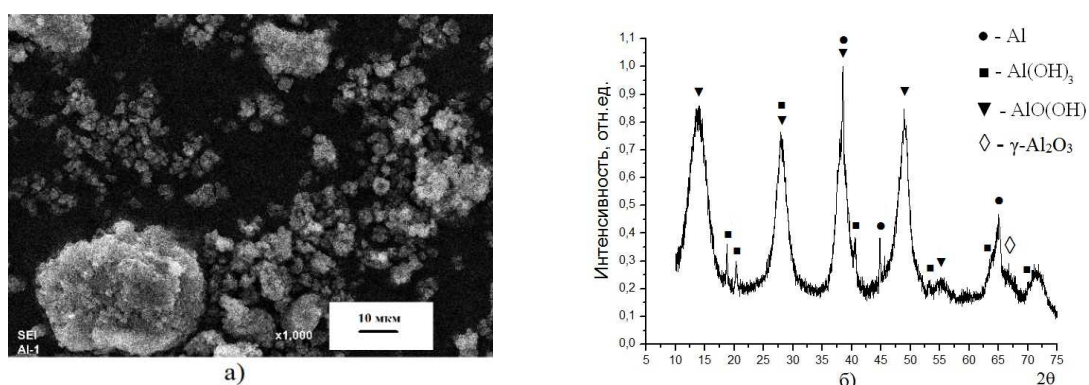


Рис. 1. Оксиды-гидроксиды алюминия: а – РЭМ-изображение; б – рентгенограмма

По результатам термической обработки было установлено, что синтезированные образцы претерпевают ряд фазовых превращений согласно уравнению (1). Термическую обработку синтезированных образцов проводили в интервале температур, представленных в таблице 1.

Таблица 1

Фазовый состав оксидов-гидроксидов алюминия после термической обработки

Образец, T <sub>т.о.</sub>	Фаза	Параметры решетки, нм			Объемная доля, %
		a	b	c	
Al-0	Al	0,4049	0,4049	0,4049	100
Al-1	$\gamma$ -AlO(OH)	0,378	0,118	0,285	34,5
	$\beta$ -Al(OH) <sub>3</sub>	0,501	0,501	0,469	14,3
	Al	0,4049	0,4049	0,4049	39,9
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79	0,79	0,79	11,3
Al-2 <sub>150</sub> °C	$\gamma$ -AlO(OH)	0,378	0,118	0,285	35,3
	Al	0,4049	0,4049	0,4049	41,1
	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	-	-	-	12,9
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79	0,79	0,79	10,7
Al-3 <sub>250</sub> °C	$\gamma$ -AlO(OH)	0,378	0,118	0,285	41
	Al	0,4049	0,4049	0,4049	46
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79	0,79	0,79	13
Al-4 <sub>400</sub> °C	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79	0,79	0,79	35,9
	Al	0,4049	0,4049	0,4049	64,1
Al-5 <sub>700</sub> °C	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79	0,79	0,79	42,8
	Al	0,4049	0,4049	0,4049	57,2
Al-6 <sub>900</sub> °C	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7943	0,7943	2,350	41,7
	Al	0,4049	0,4049	0,4049	58,3
Al-7 <sub>1300</sub> °C	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4759	0,4759	1,2991	95,2
	Al	0,4049	0,4049	0,4049	4,8

\* – температура термической обработки

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

По данным РФА установлен фазовый состав полученных соединений на каждом этапе прокаливания синтезированных продуктов. Металлический алюминий присутствует в каждом образце, что говорит о его неполном окислении. Выявлено, что у образцов Al-1, Al-2, Al-3, Al-4 и Al-5 происходит постепенное увеличение процентного содержания фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Термическая обработка повлияла на  $S_{\text{уд}}$  и пористость полученных образцов. Для образца Al-4, температура прокаливания которого  $400^\circ\text{C}$ , наблюдается максимальное значение  $S_{\text{уд}}=328\pm 16\text{ м}^2/\text{г}$  (рис. 2). При дальнейшем повышении  $T_{\text{т.о.}}$   $S_{\text{уд}}$  уменьшается до значения  $6,0\pm 0,3\text{ м}^2/\text{г}$  (образец Al-7). Интервал распределения пор по размерам оксидов-гидроксидов также изменяется с повышением температуры (рис. 3). Обнаружено, что во всех образцах поры имеют нормальное распределение и лежат в узком интервале 2,5–10 нм: Al-1, Al-2, Al-3 и Al-4; и в интервале 2,5–20 нм для образца Al-5, Al-6; образец Al-7 имеет в своей структуре поры размером менее ~5 нм.

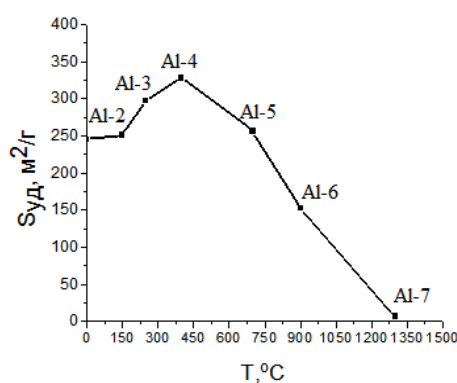
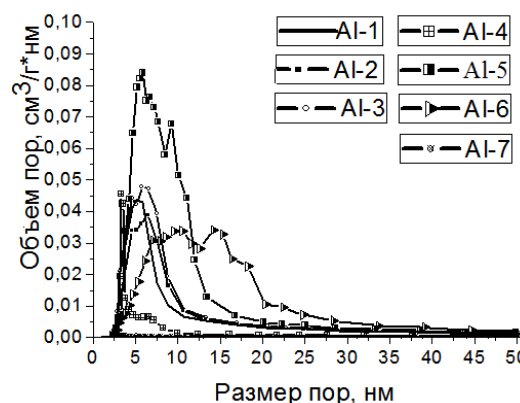
Рис. 2. Зависимость величины  $S_{\text{уд}}$  от  $T_{\text{т.о.}}$ 

Рис. 3. Распределение пор по размерам

Таким образом, установлено, что образец Al-4 имеет наиболее оптимальные характеристики структуры, т.е. наблюдается максимальное значение  $S_{\text{уд}}$ , которое составляет  $328\pm 16\text{ м}^2/\text{г}$ , распределение пор по размерам лежит в интервале 2,5–10 нм. Полученный набор характеристик для образца Al-4 позволяет их использовать в качестве носителей катализаторов. За счет высокой удельной поверхности и однородных по размеру пор возможно равномерное нанесение и распределение активных элементов, которое планируется в дальнейшей работе.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (контракт № 14.578.21.0028).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях. Калвис. М.: – 2009. – № 8. – С. 7–9.
2. Э.М. Мороз, Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – №4. – С. 315–334.
3. Ильин А.П., Громов А.А. Окисление сверхтонких порошков алюминия и бора. Томск: – ТПУ, С.131.
4. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании // Известия ТПУ – 2007. – Т. 310. – №1.

**ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ ПРИСАДОК НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ  
ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**

И.В. Литвинец, И.В. Прозорова

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. И.В. Прозорова

Институт химии нефти Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: [iralitvinets@yandex.ru](mailto:iralitvinets@yandex.ru)

**THE INFLUENCE OF AN INHIBITORS ON THE PROCESS OF THE FORMATION OF WAX  
DEPOSITS IN THE OIL DISPERSE SYSTEMS.**

I.V. Litvinets, I.V. Prozorova

Scientific Supervisor: c.c.s, s.r. I.V.Prozorova

Institute of Petroleum Chemistry Siberian Division of the Russian Academy of Sciences

Russia, Tomsk, Academichesky Avenue, 4, 634055

E-mail: [iralitvinets@yandex.ru](mailto:iralitvinets@yandex.ru)

**Annotation.** *The influence of inhibitors of the different chemical nature on the composition of wax deposits in the waxy crude oils with different content of resins and asphaltenes was studied. It is noted that the use of highly effective additives (Flexoil and K-210) increases the concentration of paraffin hydrocarbons with high molecular weight and reduces the content of naphthenic-aromatic hydrocarbons, resins and asphaltenes in the wax deposits.*

Нефти многих месторождений, вступающих в разработку на территории России, характеризуются повышенным содержанием парафиновых и смолисто-асфальтеновых компонентов (САК). Добыча и транспортировка таких нефтей обычно сопровождается образованием парафиновых отложений (ПО) на внутренней поверхности оборудования, что вызывает такие проблемы, как снижение дебита скважин и уменьшение пропускной способности трубопроводов [1]. Из многочисленных способов борьбы с парафиноотложением (механической, тепловой, применение защитных покрытий и др.) наиболее эффективным признано введение ингибирующих присадок, предотвращающих процесс образования ПО при добыче и транспортировке нефти [2].

Поэтому представляет большой научно-практический интерес изучение влияния ингибирующих присадок на количество и состав образующихся парафиновых отложений в нефтяных системах с различным содержанием САК.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные и экспериментальные ингибирующие присадки на основе полимеров различного состава: СОНПАР 5403Б, СИМ, СНПХ, ТюмИИ, а также Flexoil и присадка K-210.

Процесс осадкообразования моделировали на установке, основанной на методе «холодного стержня», температуры осадкообразующей поверхности и образцов подбирали индивидуально, исходя из температуры застывания исходного образца.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Применение ингибирующих присадок показывает различную способность предотвращать процесс образования парафиновых отложений для исследуемых образцов (рис. 1).

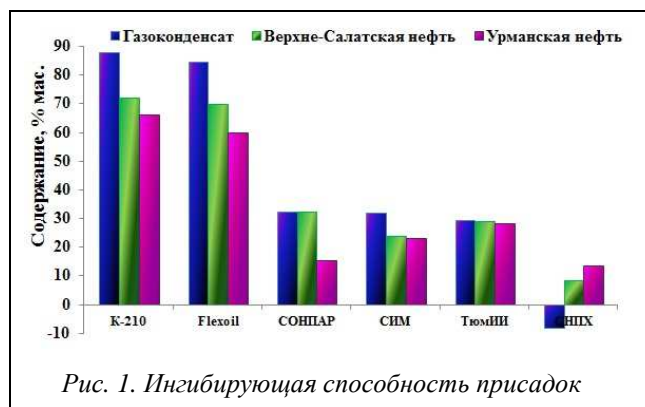


Рис. 1. Ингибирующая способность присадок

ингибирующей способности на 29 %.

Использование ингибирующих присадок влияет не только на количественную оценку процесса осадкообразования, но и на состав образующихся осадков. В составе масляной фракции осадков с высокоэффективными ингибирующими присадками (Flexoil и K-210) отмечено увеличение доли парафиновых углеводородов (ПУ) и снижение содержания нафтеновых и ароматических углеводородов. Для осадков НДС с малоэффективными присадками характерно снижение концентрации ПУ и увеличение концентрации нафтенно-ароматических углеводородов.

На примере ГК рассмотрим влияние присадок на характер молекулярно-массового распределения парафиновых углеводородов (ММР ПУ) исследуемых осадков (рис. 2).

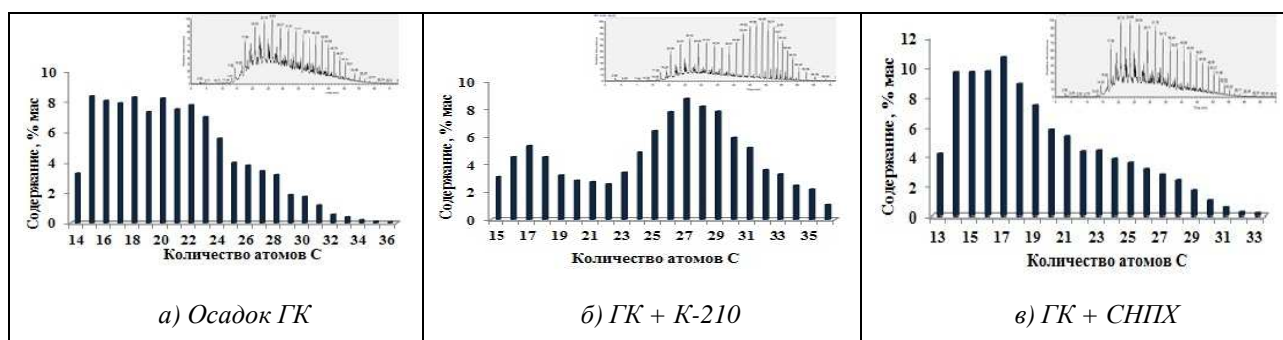


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение ПУ осадков газоконденсата

Использование эффективных присадок с высокой степенью ингибирования приводит к изменению характера ММР ПУ с мономодального на бимодальный. Для присадок средней степени ингибирования, характер ММР ПУ не изменяется. Тенденция в изменении характера ММР для осадков с высокоэффективными присадками сохраняется, но становится менее выраженной при переходе от НДС, не содержащей САК к системам с наличием смол и асфальтенов.

Использование различных ингибирующих присадок приводит к перераспределению нормальных углеводородов в образующихся осадках исследуемых нефтяных систем (рис. 3). Так для присадок K-210 и Flexoil с высокой степенью ингибирования наблюдается минимальное содержание жидких углеводородов ( $\sum C_6-C_{16}$ ) в образующихся осадках НДС. Эти осадки представлены на 84 – 93 % твердыми н-алканами ( $\sum C_{17}-C_{40}$ ).

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

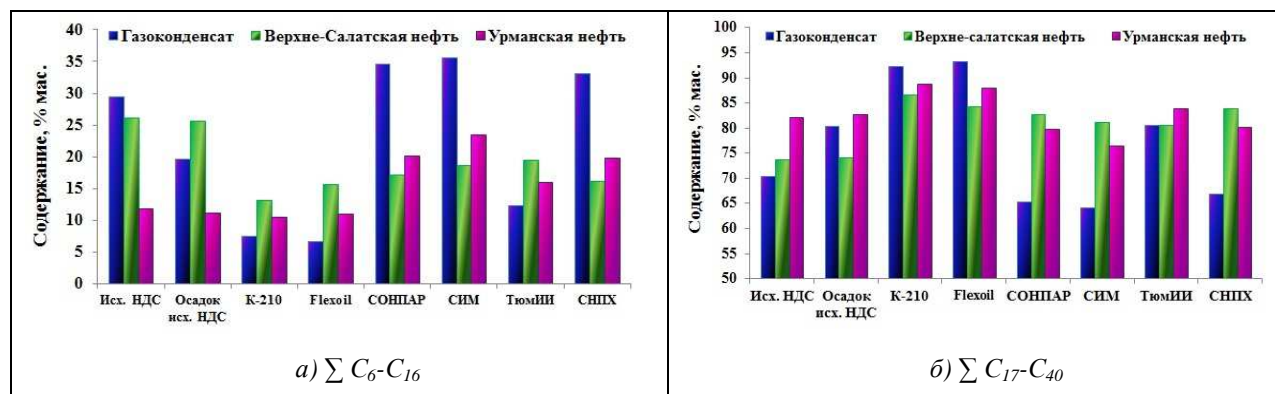
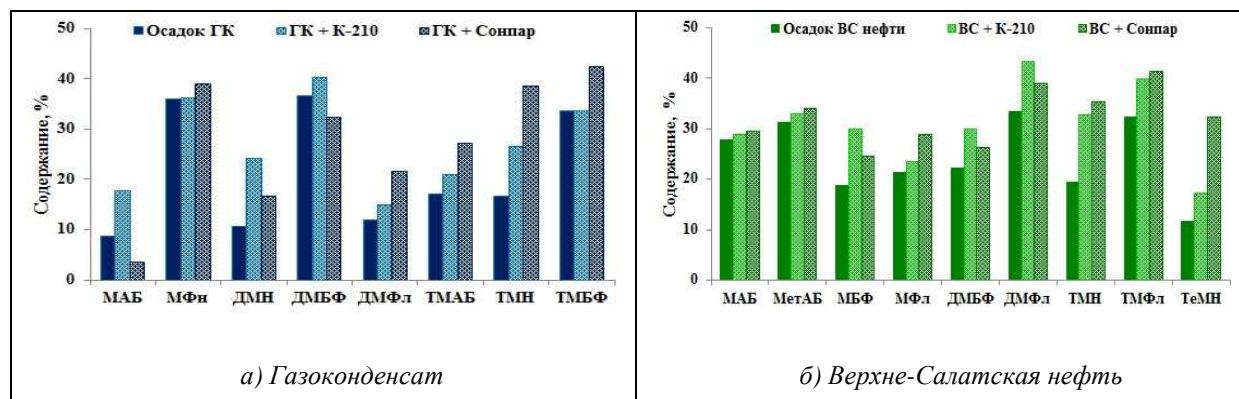


Рис. 3. Состав ПУ осадков ГК и нефтей с различными присадками

В составе осадков исследуемых НДС увеличивается доля идентифицированных алкил- и полиалкилзамещенных производных ароматических углеводородов (УВ). Применение эффективных ингибирующих присадок сопровождается увеличением преимущественно моно- и диалкилзамещенных УВ в составе осадков. Осадки, отобранные в присутствии малоэффективных присадок характеризуются увеличением доли три- и тетраметилзамещенных УВ (рис.4).



МАБ – моноалкилбензолы, МетАБ – метилалкилбензолы, МБФ – метилбифенилы, МФл – метилфлуорены, МФн – метилфенантрены, ДМН – диметилнафталины, ДМБФ – диметилбифенилы, ДМФл – диметилфлуорены, ТМАБ – триметилалкилбензолы, ТМН – триметилнафталины, ТМБФ – триметилбифенилы, ТМФл – триметилфлуорены, ТеМН – тетраметилнафталины

Рис. 4. Состав ароматических углеводородов в осадках НДС с различными присадками

Таким образом, показано, что эффективность ингибирующих присадок снижается с увеличением доли САК в составе НДС. Использование высокоэффективных ингибирующих присадок приводит к изменению ММР ПУ и к увеличению доли твердых н-алканов в составе осадков исследуемых НДС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шамраи Ю.В. Предотвращение отложений парафина и асфальтосмолистых веществ в добыче нефти. – М.: ВНИИЦЭНГ, 1987. – 57 с.
2. Мастобаев Б.Н. Депрессорные присадки для трубопроводного транспорта высокопарафинистых нефтей и тяжелых нефтепродуктов// Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 2000. – № 5. – С. 16–20.



**ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> МЕЗОПОРИСТЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ОКСИДНО-ХРОМОВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**Н.Н. Литвякова, Т.А. Бугрова

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

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

E-mail: [natlity93@yandex.ru](mailto:natlity93@yandex.ru)**MESOPOROUS ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> SUPPORTS FOR CHROMIUM OXIDE CATALYSTS FOR  
DEHYDROGENATION OF PARAFFIN HYDROCARBONS**N.N. Litvyakova, T.A. Bugrova

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [natlity93@yandex.ru](mailto:natlity93@yandex.ru)

***Annotation.** New approach for creation of mesoporous ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> materials with high surface area was proposed. It was shown that chromium oxide catalysts based on those supports had high activity in dehydrogenation of hydrocarbon. It was associated with high porosity of catalyst due to using silica as primary support and dispersed state of chromium oxides stabilized by ZrO<sub>2</sub> component.*

Большинство промышленных катализаторов состоит из одного или нескольких активных компонентов, нанесенных на поверхность пористых носителей [1]. Состояние и дисперсность активного компонента в нанесенных катализаторах зависит от его содержания, свойств носителя, способа введения активного компонента, условий термической обработки катализатора и др.

Диоксид циркония является подходящим носителем для многих катализаторов [2-5]. Так, оксидно-хромовые катализаторы, нанесённые на ZrO<sub>2</sub>, являются более активными в дегидрировании лёгких парафиновых углеводородов по сравнению с используемыми в промышленности алюмохромовыми катализаторами [6, 7]. Однако использование оксида циркония для получения промышленных катализаторов ограничено его высокой стоимостью, низким значением удельной поверхности и ограниченной термостабильности. Силикагель является более распространённым носителем, что обусловлено его высокой термической стабильностью, высокими значениями удельной поверхности, развитой системой крупных транспортных мезопор, а также достаточной механической прочностью. Основным недостатком силикагеля является слабая стабилизация на его поверхности нанесённых активных компонентов [8]. Таким образом, актуальным является получение носителя для оксидно-хромового катализатора, сочетающего в себе «полезные» свойства силикагеля и оксида циркония.

Целью настоящей работы является выявление особенности распределения нанесённых оксидов циркония и хрома в пористой структуре силикагеля. Суть подхода заключается в использовании силикагеля в качестве первичного носителя, обеспечивающего необходимую пористую структуру катализатора. В то время как оксид циркония используется в качестве вторичного носителя,

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

обеспечивающего необходимые функциональные свойства поверхности для стабилизации нанесенных оксидов хрома в активном состоянии.

В качестве исходного материала был использован коммерческий мезопористый силикагель марки КСКГ. Перед нанесением оксида циркония силикагель был подвергнут гидротермальной обработке с использованием водного раствора аммиака для увеличения размера пор. Затем была синтезирована серия носителей  $ZrO_2/SiO_2$  с содержанием оксида циркония в расчете на 0,5, 1 и 2 монослоя (1 монослой – 5 атомов Zr на  $nm^2$  силикагеля). Модифицирование силикагеля проводилось методом пропитки по влагеёмкости с использованием водного раствора  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . После пропитки образцы сушились при  $80^\circ C$  в течение 12 ч, а затем прокаливались при  $500^\circ C$  в течение 4 ч. Далее на основе полученных носителей были синтезированы хромсодержащие катализаторы. Синтез катализаторов проводился методом пропитки по влагеёмкости с использованием водного раствора  $H_2CrO_4$  и  $KNO_3$ , содержание хрома соответствовало одному монослою (5 атомов Cr на  $nm^2$ ), что составило 6,0-7,1 масс % в расчёте на  $Cr_2O_3$ . Полученные катализаторы сушились при  $80^\circ C$  в течение 12 часов, а затем прокаливались в окислительной атмосфере при  $600^\circ C$  4 часа. Измерение пористой структуры образцов проводилось по данным низкотемпературной адсорбции азота. Исследование состояния нанесённого хрома проводилось методами электронной спектроскопии диффузного отражения, рентгенофазового анализа и методом температурно-программированного восстановления. Каталитические свойства полученных катализаторов исследовались в реакции дегидрирования изобутана на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора.

На рисунке 1 а представлены распределения пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции азота для  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $ZrO_2/SiO_2$  носителей. Для исходного силикагеля характерно наличие крупных мезопор размером 20-50 нм, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса в областях относительного

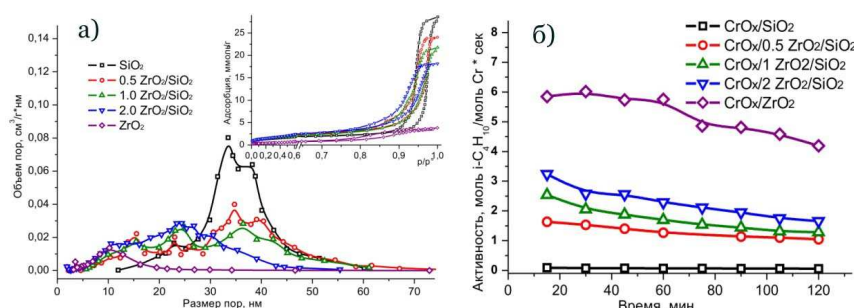


Рисунок 1. Распределения пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции азота для носителей (а) и зависимости активности оксидно-хромовых катализаторов на их основе в реакции дегидрирования изобутана от времени (б)

давления 0,9-1,0 и характер распределения пор по размерам. Для оксида циркония характерно наличие более мелких мезопор размером 7-15 нм. При модифицировании силикагеля оксидом циркония происходит уменьшение интенсивности петли гистерезиса и смещение её в область более низкого относительного давления, что, как видно из распределений пор по размерам, связано с уменьшением количества крупных мезопор и увеличением количества пор размера 2-20 нм. Полученные модифицированные  $ZrO_2/SiO_2$  носители характеризуются высокими значениями удельной поверхности ( $110-120 m^2/g$ ) при сохранении высокой доли крупных транспортных мезопор. Каталитические свойства полученных на основе носителей  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $ZrO_2/SiO_2$  Cr-содержащих катализаторов были изучены в



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

реакции дегидрирования изобутана в стационарном слое. На рисунке 1 б представлены зависимости активности катализатора от времени. Наибольшей удельной активностью (количество превращённого изобутана на моле хрома в катализаторе за секунду) обладает катализатор на основе  $ZrO_2$ . Однако в процессе каталитического дегидрирования происходит сильное падение активности катализатора, что может быть связано с зауглероживанием поверхности катализатора. Катализатор  $CrO_x/SiO_2$  обладает низкой активностью, однако катализаторы на основе модифицированных  $ZrO_2/SiO_2$  носителей имеют более высокую активность. При расчёте активности в скорости превращения изобутана на единицу массы катализатора, катализаторы на основе носителей с 1 и 2 монослоями оксида циркония, даже превосходят  $CrO_x/ZrO_2$  катализатор. Наблюдаемый эффект связан с более высоким значением удельной поверхности этих катализаторов по сравнению с  $CrO_x/ZrO_2$ , характеризующимся величиной удельной поверхности  $34 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таким образом, предложенный подход позволяет получить оксидно-хромовые катализаторы на основе силикагеля с высоким значением величины удельной поверхности, развитой пористой структурой и обладающие высокой каталитической активностью в реакции дегидрирования изобутана в изобутлен.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (контракт № 14.578.21.0028).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2011. – 262 с.
2. Rhodium supported on tetragonal or monoclinic  $ZrO_2$  as catalyst for the partial oxidation of methane/M.C. Campa, G. Ferraris, D. Gazzoli etc. // *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 142–143. – 2013. – P. 423–431.
3. Reduced cobalt phases of  $ZrO_2$  and  $Ru/ZrO_2$  promoted cobalt catalysts and product distributions from Fischer–Tropsch synthesis/ P. Kangvansura, H. Schulz, A. Suramitr, etc. // *Materials Science and Engineering: B*. – V. 190. – 2014. – P. 82–89.
4. Zirconia catalysts ( $ZrO_2$  and  $Na-ZrO_2$ ) for the conversion of phenethyl phenyl ether (PPE) in supercritical water/H.J. Eom, M.S. Kim, D.W. Lee etc.// *Applied Catalysis A: General*. – V. 493. – 2015. – P. 149–157.
5. Z. Liu, H. Su, J. Li, Y. Li Novel  $MoO_3/CeO_2-ZrO_2$  catalyst for the selective catalytic reduction of  $NO_x$  by  $NH_3$  // *Catalysis Communications*. – V. 65. – 2015. – P. 51–54.
6. Chromia/zirconia catalysts with Cr content exceeding the monolayer. A comparison with chromia/alumina and chromia/silica for isobutane dehydrogenation/S.D. Rossi, M. P. Casaletto, G. Ferraris etc.// *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – P. 257–270.
7. Satu T. Korhonen, Sanna M.K. Airaksinen, Miguel A. Banares, A. Outi I. Krause. Isobutane dehydrogenation on zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 333. – P. 30–41.
8. The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study/M. S. Kumar, N. Hammer, M. Rønning etc.// *Journal of Catalysis*. – 2009. – V. 261. – P. 116–128.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ  
РЕКОНСТРУКЦИИ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ**Д.Н. Лыткина, Л.А. Рассказова, Е.Г. Шаповалова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF BIOCOMPATIBLE MATERIAL FOR BONE TISSUE  
RECONSTRUCTION**D.N. Lytkina, L.A. Rasskazova, E.G. Shapovalova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

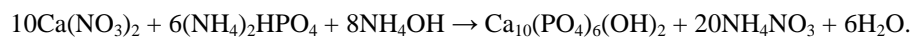
**Annotation.** *Relevance of the work is due to the need for new materials that are used in medicine (orthopedics, surgery, dentistry, and others) as a substitute for natural bone tissue injuries, fractures, etc. The aim of the work is developing of a method of producing biocompatible materials based on polyesters of hydroxycarboxylic acids, and calcium phosphate ceramic (hydroxyapatite) with homogeneous distribution of the inorganic component. The results are as follows. Bioactive composites based on poly-L-lactide and hydroxyapatite with homogeneous distribution were prepared. The results of scanning electron microscopy confirm homogeneous distribution of the inorganic filler in the polymer matrix. The positive effect of ultrasound on the homogeneity of the composites was determined.*

Поиск и разработка различных медицинских материалов подходящих для замены и восстановления костной ткани на основе фосфатной керамики и биodeградируемых полиэфиров являются перспективными направлениями исследований на стыке химии и медицины. Свойства таких материалов являются сопоставимыми со свойствами кости, а именно, обладают достаточной прочностью и не вызывают отрицательных реакций иммунной системы организма [1, 2]. Ранее были проведены исследования по получению биоактивных материалов на основе олигомеров молочной кислоты и ГА [3], которые имеют низкую механическую прочность.

Цель работы состоит в разработке способа получения биосовместимых материалов на основе полиэфиров оксикарбоновых кислот и кальций-фосфатной керамики (гидроксиапатита) с гомогенным распределением неорганического компонента.

В качестве полиэфира в данной работе был использован поли-L-лактид (ПЛ) полученный методом ионной полимеризации с раскрытием цикла из L-лактида [4]. Молекулярную массу (ММ) определяли методом капиллярной вискозиметрии в растворе в хлороформе (ММ = 90000).

Получение гидроксиапатита (ГА) проводили жидкофазным методом с использованием СВЧ-излучения при pH~11:



Исходные растворы сливали и перемешивали на магнитной мешалке, затем подвергали СВЧ-воздействию, полученную суспензию выдерживали трое суток, после чего фильтровали и сушили.

Далее из ПЛ, порошка или суспензии ГА был получен ряд композиционных материалов. Композиты 1, 2 получены смешением порошка ГА с растворённым в хлороформе ПЛ. Композиты 3–6 получали смешением растворов ПЛ с суспензией ГА, предварительно промытой водой (композиты 3 и 4) или этиловым спиртом (композиты 5 и 6) до нейтрального значения pH. Смесь компонентов для получения композитов 2, 4 и 6 дополнительно обрабатывали ультразвуком частотой 40 кГц и высушивали на воздухе при комнатной температуре до полного удаления растворителя. Для получения композита 7 раствор ПЛ смешивали с порошком ГА, обрабатывали ультразвуком, после чего смесь добавляли по каплям в десятикратный избыток охлажденного этанола (96%), а осажденный волокнистый материал отделяли декантацией и сушили при комнатной температуре.

Анализ полученных композитов методом ИК спектроскопии (Рис.1.) показал, что в спектрах композитов 1–7 имеются полосы, характерные как для ГА, так и для ПЛ. Смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами материала.

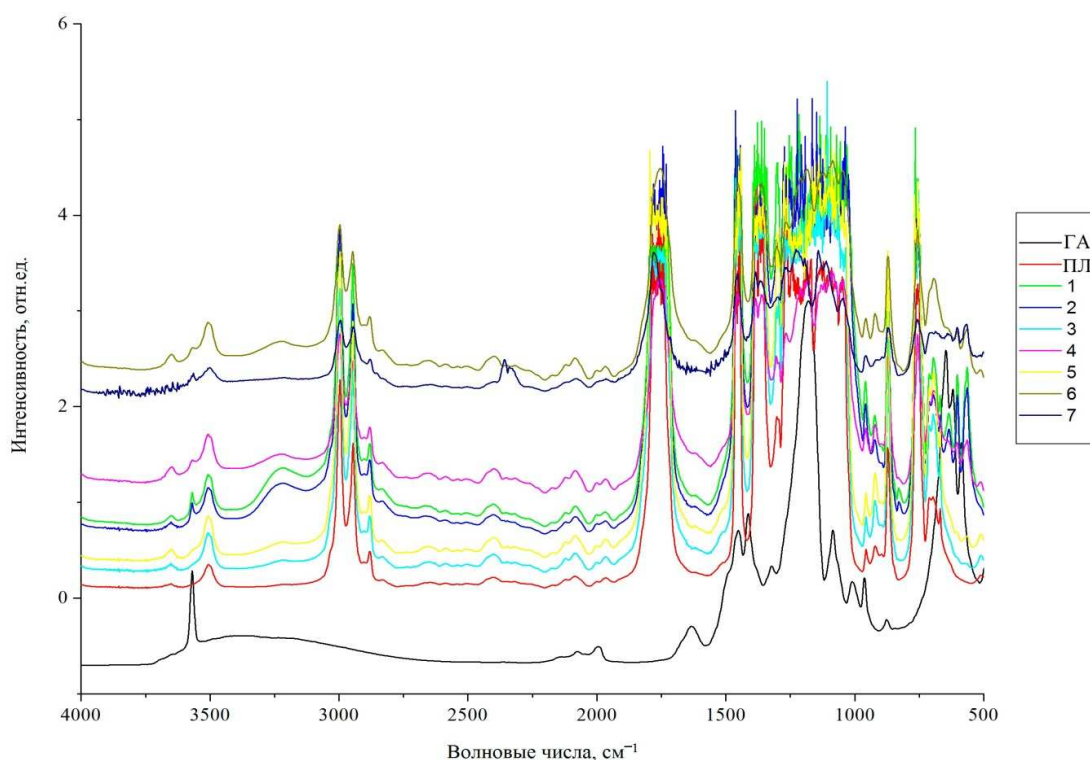


Рис. 1. ИК-спектры ГА, поли-L-лактида и композитов 1–7 на их основе

На микрофотографиях, полученных на СЭМ Tescan Vega LMU видно, что в композитах 3–6, полученных с использованием суспензии ГА, добиться равномерного распределения неорганического компонента в полимере не удалось. Это свидетельствует о невозможности использования суспензии ГА для получения гомогенных композитов на имеющемся аппаратном оснащении. В композите 2 порошок распределился более однородно чем в композите 1, что свидетельствует о положительном

влиянии ультразвука на диспергирование ГА. Композит 7 представляет собой пористый материал с размерами пор до 1 мкм, причём частицы ГА оказались заключены в полимерные волокна (Рис. 2). Также следует отметить, что при изменении условий получения композитов не происходит агломерации частиц ГА, поскольку размер частиц всех образцов не изменяется. Таким образом, наличие полимера не влияет на степень дисперсности неорганической фазы в композитах.

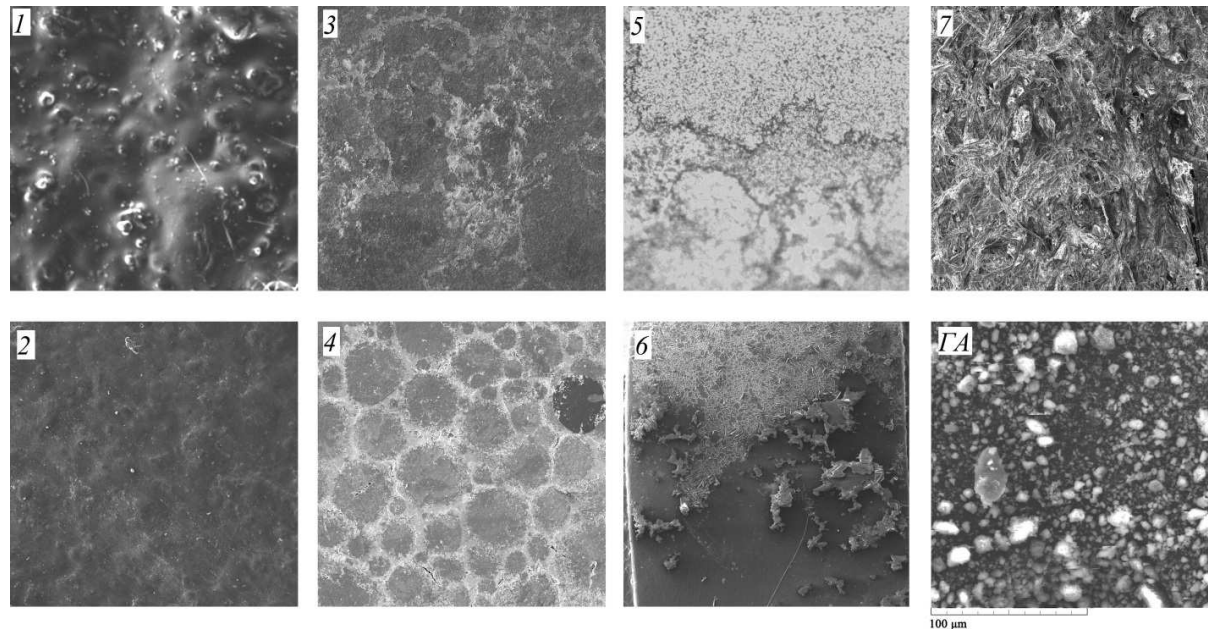


Рис. 2. Микрофотографии композитов 1–7 и ГА

Таким образом, на основе ГА и поли-L-лактида разработан новый способ получения пористых биоактивных композиционных материалов. Электронные микрофотографии композита 7 (Рис. 2.) свидетельствуют о гомогенном распределении частиц ГА в волокнах поли-L-лактида, что может благоприятно сказываться на механических свойствах материала. На основе ИК-спектроскопии химических взаимодействий между ПЛ и ГА не выявлено. Установлено, что ультразвук положительно влияет на диспергирование порошка неорганического компонента в полимерной составляющей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов В.И., Кирпичников М.П. Биосовместимые материалы. – М.: МИА, 2011. – 569 с.
2. Дженкинс М. Полимеры в биологии и медицине / Пер. с англ. под ред. О.И. Киселевой. – М.: Научный мир, 2011. – 256 с.
3. Rasskazova L.A., Lytkina D.N., Shapovalova E.G., Botvin V.V., Pozdnyakov M.A., Zhuk I.V., Filimoshkin A.G., Korotchenko N.M., Kozik V.V. Bioactivity and Physico-Chemical Properties of Composites on Basis of Hydroxyapatite with Lactic and Glycolic Acids Oligomers // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1085. – P. 394–400.
4. Поздняков М.А. Синтез и идентификация лактида и гликолида // Перспективы развития фундаментальных наук: труды X Международной конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 23-26 апреля 2013 г. – Томск, 2013. – С. 421–423.

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ  
И СТРУКТУРУ ШПИНЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СВС-ПИГМЕНТОВ**О.В. Львов, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская

Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3, 634021

E-mail: [Lvov@vtomske.ru](mailto:Lvov@vtomske.ru)**INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON PHASE STRUCTURE AND STRUCTURE  
SHS- PIGMENTS SPINEL-TYPE**O.V. Lvov, N.G. Kasatsky, N.I. Radishevskaya

Department for Structural Macrocineitics, Tomsk Scientific Centre, SB RAS,

Russia, Tomsk, 634021, Academic prospectus 10/3,

E-mail: [Lvov@vtomske.ru](mailto:Lvov@vtomske.ru)

**Annotation.** Ceramic spinel-type pigments were obtained in the  $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  systems by self-propagating high-temperature synthesis using mechanical activation of initial components. It was found that mechanical activation of initial components in a planetary mill (M3) with an acceleration of 45g for 60 sec led to a reduction in initial temperature of SH-synthesis by 170°C. The increase in completeness of spinel synthesis was confirmed by IR-spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray microanalysis, light and scanning electron microscopy.

Кобальтовые шпинельсодержащие пигменты относятся к лучшим пигментам сине-голубой гаммы в керамическом производстве. Обычно их синтезируют печным или золь-гель методами. Используя метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) были получены пигменты шпинельного типа в системах  $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ . Для улучшения качества получаемых пигментов применялась предварительная механоактивация (МА) смесей исходных компонентов.

Целью данной работы является изучение влияния механоактивации на основные параметры СВ-синтеза, фазовый состав, структуру, и дисперсность пигментов на основе шпинелей.

В качестве исходных компонентов использовались порошки оксидов кобальта ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), цинка, магния, алюминия, нитрат магния и порошок алюминия АСД-4. Механическая активация исходных реакционных смесей осуществлялась в воздушной среде в шаровой планетарной мельнице МЗ с ускорением 45 g. Использовались барабаны объемом 10 дм<sup>3</sup>, масса загружаемой шихты составляла 50 г при соотношении массы порошка к массе шаров равном 1:6.

Синтез пигментов методом СВС проводился в установке постоянного давления с подогревом на воздухе при атмосферном давлении. Смеси засыпали в сетчатые стаканчики из нержавеющей стали диаметром  $2,0 \cdot 10^{-2}$  м, которые помещали в печь сопротивления установки. Зажигание образцов осуществлялось с торцевой поверхности образца от поджигающей спирали. Температура контролировалась с помощью W-Re термопар, помещенных в центр образцов.



Идентификацию исходных и готовых продуктов СВ-синтеза проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-УМ1, фильтрованное  $\text{Co K}_\alpha$ -излучение), микрорентгеноспектрального анализа (анализатор Camebax-Microbeam) и инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700). Для изучения микроструктуры полученных пигментов использовались оптическая микроскопия (Axiovert 200M) и растровая электронная микроскопия (Philips SEM 515). Термический анализ исходных шихт пигмента системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  до и после механоактивации проводился на анализаторе SDT Q600 в интервале температур 25-1200 °C со скоростью нагрева 20 °C/мин., на воздухе. Дисперсный состав пигментов определялся методом динамического светорассеяния на приборе ZETASIZER NANO ZS (Malvern «Mastersizer-2000»).

Пигменты шпинельного типа сине-голубой гаммы получены на основе алюмокобальтовой шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Для улучшения цветовых характеристик и получения различных оттенков в состав шихты вводились добавки - оксиды или нитраты цинка и магния. В процессе СВ-синтеза пигментов окисление алюминия, осуществляемое через прямое окисление алюминия и термитную реакцию с оксидом кобальта, приводит к саморазогреву шихты до температуры выше 1000 °C, после которой начинается процесс образования шпинелей [1].

Как видно из рис.1, процесс синтеза кобальтсодержащих пигментов системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  в режиме теплового взрыва методом СВ протекает в течение 3 минут.

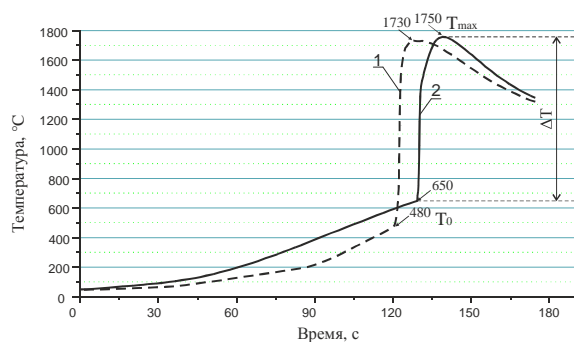


Рис.1. Термограммы СВ-синтеза смеси, состоящей из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}$ , пигмента системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  с использованием МА шихты в течение 60 сек в планетарной мельнице МЗ - (1) и без МА - (2)

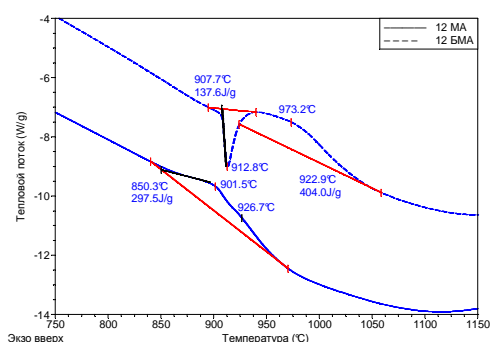


Рис. 2. Фрагмент кривой ДСК термического анализа шихты для синтеза пигмента системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  с МА (—) и без МА (---)

Использование МА снижает начало синтеза пигментов на 170°C, от температуры 650°C, близкой к температуре плавления алюминия, до 480°C ( $T_0$ ). Максимальная температура синтеза ( $T_{\text{max}}$ ) после МА также незначительно уменьшается. Изменение  $\Delta T = T_0 - T_{\text{max}}$  с 1100°C до 1250°C указывает на увеличение полноты синтеза шпинелей. Термический анализ шихты пигмента системы  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  до и после механоактивации в планетарной мельнице МЗ показал, что измельчение в течение 60 сек приводит к разложению оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , о чем свидетельствует отсутствие эндоэффекта при температуре 912,8°C на кривой ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) с МА (рис.2.). Окисление частиц алюминия в механоактивированной шихте начинается при 850°C, в отличие от шихты пигмента без МА -

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

950°C. Выделяются два небольших максимума при 901,5 °C и 926,7°C, связанные с окислением алюминия через термитную реакцию и прямое окисление.

Отличие в температурах начала окисления алюминия (рис. 1 и рис. 2), входящего в состав шихты, на термоанализаторе и в СВС установке связано с различными скоростями нагрева образцов. При высоких скоростях нагрева смеси (СВС процесс) оксидный слой на частицах алюминия начинает растрескиваться вследствие неравномерного объемного расширения. Известно, что коэффициент термического расширения  $\beta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , а  $\beta_{\text{Al}} = 33,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [2]. Тепловыделение за счет реакций окисления металла начинает превышать теплотери в окружающую среду, что вызывает существенный саморазогрев частиц.

Отличие температур начала синтеза до и после МА связано не только с измельчением компонентов шихты, образованием различного рода дефектов, но и с возникновением зародышей новых фаз, что доказывается также методом ИК-спектроскопии.

В продуктах синтеза без использования МА присутствуют частицы кобальта, окруженные оксидной оболочкой. Рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы подтверждают это. В результате механоактивации размер зерен шпинели в продуктах СВ-синтеза уменьшается и составляет ~1 мкм (Philips SEM 515). Металлические вкрапления кобальта, выделившегося в результате термитной реакции, не наблюдаются, что указывает на однородность СВС-продукта и связано с зафронтальными постпроцессами. Продукт представляет собой слабоспеченный мелкодисперсный порошок, что является большим достижением при СВ-синтезе пигментов на основе шпинелей. Средний определяемый диаметр частиц после измельчения продукта в шаровой мельнице в течение 30 минут составляет 5,33 мкм. Доля самых крупных частиц размером 28 мкм незначительна и не превышает 0,2 %.

Близость параметров решеток шпинелей  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  способствует образованию между ними твердых растворов замещения  $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$ , где  $0 \leq (x+y) \leq 0,3$ . Увеличение содержания алюмомагнезиальной и алюмоцинковой шпинелей в пигменте изменяет цвет на более светлый.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радишевская Н.И., Львов О.В., Касацкий Н.Г., Чапская А.Ю., ЛепакOVA О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С. Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пигментов шпинельного типа. // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т.48. – №1. – С.64–70.
2. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. – 294 с.



**СВОЙСВА БИОАКТИВНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Е.С.Лютова, Л.Н.Спивакова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.П.Борило

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр.Ленина, 36, 634050

E-mail: [katyaivanova@sibmail.com](mailto:katyaivanova@sibmail.com)

**PROPERTIES BIOACTIVE THIN FILMS ON THE BASIS OF THE SYSTEM  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$   
OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD**

E.S.Lyutova, L.N.Spivakova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P.Borilo

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [katyaivanova@sibmail.com](mailto:katyaivanova@sibmail.com)

**Annotation.** Formation of the oxide film is the result of physical and chemical processes during its thermal processing. At the same time can cause some areas to ensure subsequent crystallization pyrophosphate  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SiO}_2$  and a small amount of wollastonite  $\text{CaSiO}_3$ , hlorapatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ . As a result, the material surface is formed on a pronounced relief. On the oxidized titanium surface protrusions occupy most 2 mkm and a maximum height of 6 mkm at a deposition film on a surface of a proportion of the projections 2 mkm halved. Thus, the sol-gel coating morphology changes oxidized titanium surface. After placing the samples in SBF solution increases weight and 8 % in 28 days and the increase of calcium and phosphorus on the surface of the material. Formed hlorapatit, calcium pyrophosphate, GA. The amorphous phase up to 75 %. The sol-gel film derived from the system  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  deposited on the oxidized titanium surface, increase the chemical activity of the material causes the appearance of its bioactive properties, which is confirmed in the solution after exposure SBF.

В последние годы все чаще используют золь-гель метод получения биоматериалов [1]. При этом показано, что применение золь-гель метода для синтеза материалов в оксидных системах позволяет расширить границы зоны стеклообразования и, соответственно, диапазон систем для практического применения. Метод позволяет получить стеклообразные материалы высокой чистоты и однородности, так как обеспечивает распределение компонентов на молекулярном уровне и позволяет более надежно выдержать заданный состав стекла, а также получить материал при более низких температурах.

Биосовместимость материала определяется его химическим сродством с костной тканью. Биосовместимость титановых имплантатов повышают путем формирования на поверхности оксидных покрытий. Введение в состав покрытия оксидов кальция и фосфора повышает не только биосовместимость материалов, но и их биоактивность [1].

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Считается, что ключевым элементом, который обеспечивает высокую биоактивность указанных материалов, является кремний. Гидролиз биоматериала в межтканевой жидкости приводит к образованию тонкого желеобразного слоя (геля) кремневой кислоты на поверхности [2].

В целях повышения биохимической активности материала предпринята попытка модифицирования оксидной поверхности титана нанесением кремнийсодержащей кальцийфосфатной наноструктурированной пленки. Перспективные тонкопленочные покрытия получены из полидисперсных пленкообразующих растворов на основе тетраэтоксисилана, ортофосфорной кислоты при содержании оксида кремния в систему более 50 масс. % и отношении Са/Р близком к биологическому [1]. Фазовый состав синтезированных пленок устанавливали на дифрактометре ДРОН-3М при использовании характеристического излучения медного анода  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  нм). Морфологию пленки изучали с использованием бесконтактного 3D-профилометра MICRO MEASURE 3D station, французской фирмы STIL, адгезионные свойства поверхности образцов определяли с помощью измерительной установки CSEM Micro Scratch Tester. Для сравнительной оценки биоактивности покрытий использована методика с применением моделирующей жидкости тела (SBF) [3], согласно которой образцы выдерживались в SBF в течении 14 и 28 суток при поддержании температуры раствора  $37 \pm 5$  °С и рН около 7,4. После извлечения образцы обмывались, высушивались в эксикаторе без нагревания и взвешивались. Рассчитывалась величина привеса,  $\Delta m / S_{\text{пов. образца}}$  в  $\text{мг/мм}^2$ . Осажденный слой исследовался методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Формирование оксидной системы пленки происходит в результате физико-химических процессов при ее термической обработке. При этом образуются области, обеспечивающие последующую кристаллизацию пирофосфатов  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SiO}_2$  и небольшого количества волластонита  $\text{CaSiO}_3$ , хлорапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ . Это приводит к структурированию пленки и образованию рельефной поверхности. Объем и площадь выступов для оксидированной поверхности титана (ОПТ) больше на 10 %, чем для оксидированной поверхности титана с золь-гель покрытием время созревания раствора 7 сут. (ОПТ+ЗГ7), но меньше на 12 %, чем для оксидированной поверхности титана с золь-гель покрытием время созревания раствора 2 сут. (ОПТ+ЗГ2).

Для оксидированной поверхности титана большую часть занимают выступы более 2 мкм и максимальная высота 6 мкм, при нанесении пленки на ОПТ доля выступов более 2 мкм уменьшается в два раза. Таким образом, золь-гель покрытие изменяет морфологию оксидированной поверхности титана. Оксидированная поверхность титана имеет ярко выраженный массив выступов, при нанесении золь-гель покрытия происходит дополнение рельефа структурированной золь-гель пленкой. Можно говорить об усилении рельефа оксидированной поверхности титана при нанесении золь-гель пленки.

Адгезия пленок к оксидированной поверхности титана характеризуется высокой критической нагрузкой при отрыве пленки в скрэтч-тесте (1,5 Н) и силой трения (0,29 Н). Адгезия оксидного покрытия увеличивается при нанесении на него золь-гель пленки – критическая нагрузка увеличивается в 1,4 раза (2,3 Н), сила трения в 2 раза (0,6 Н).

Оксидированные образцы титана и с нанесением золь-гель покрытием выдерживали в растворе SBF в течении 14 и 28 суток. Микроснимки до и после выдержки в растворе SBF представлены на рис. 1. При

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

этом окисированная поверхность титана образуется аморфный осадок, увеличение массы не превышает 4 % за 28 суток.

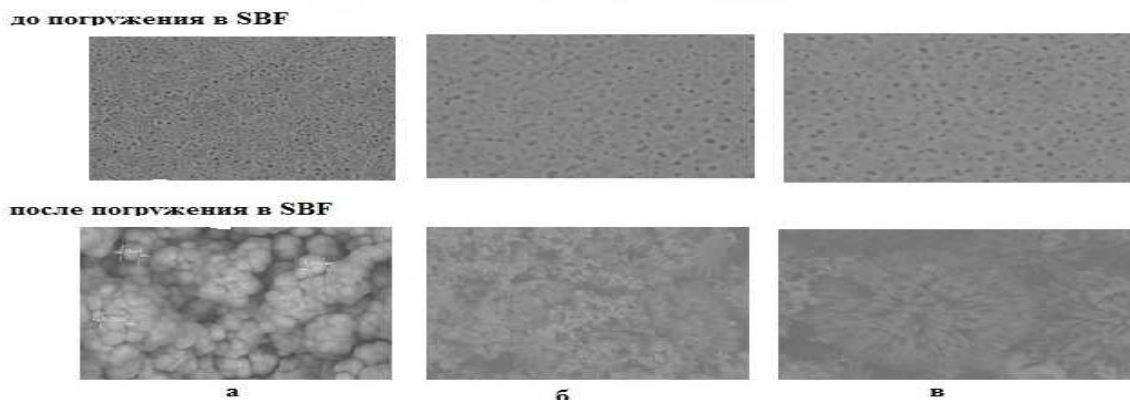


Рис.1. Микрофотографии поверхности пленки на окисированной поверхности титана, где: а – окисированная поверхность титана (ОПТ); б – окисированная поверхность титана с золь-гель покрытием, время созревания ПОР 2 сут. (ОПТ+ЗГ2); в – окисированная поверхность титана с золь-гель покрытием, время созревания ПОР 7 сут. (ОПТ+ЗГ7)

На окисированной поверхности с золь-гель покрытием кристаллический осадок образуется за 14 суток. Увеличение массы за 28 суток составило 8 %.

С увеличением времени выдержки образцов в растворе SBF увеличивается содержание кальция и фосфора на поверхности материала. Образуется хлорапатит, пирофосфат кальция, ГА. Аморфная фаза составляет до 75 %.

Как показано Л. Хенчем, К Карлссоном, др. [4], такой материал интенсивно обменивается ионами кальция и фосфат-ионами с раствором, силанольные группы связывают ионы кальция, способствуя формированию слоя аморфных фосфатов кальция, постепенно кристаллизующихся в ГА и другие фосфаты кальция.

Золь-гель пленки, полученные на основе системы  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO}$ , нанесенные на окисированную поверхность титана, повышают химическую активность материала, обуславливают появление у нее биоактивных свойств, что подтверждается после выдержки в растворе SBF.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (№<sub>госрегистрации</sub> 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция. // Рос. Хим. Ж. – 2004. – Т. XLVIII. – № 4. – С. 52–64.
2. Surmenev R.A. Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – A review // Acta Biomaterialia. – 2014. – Vol.10 – P. 557–559.
3. Kokubo T., Kushitani H., Sakka S. Solutions able to reproduce in vivo surface – structure changes in bioactive glass – ceramic. Biomaterials. – 1990. – V. 24. – P. 721–734.
4. Larry L. Hench. Bioceramics: From Concept to Clinic.// Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – Vol. 74, – No. 7 – P. 1487–1510.

**ВЛИЯНИЕ СПУТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ АЗОТА НА ПРОЦЕСС  
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА  
ПОРИСТОЙ ОКСИНИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ**

А.С. Мазной, А.И. Кирдяшкин, Р.М. Габбасов

Отдел структурной микрокинетики Томский научный центр СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 10/3, 634055

E-mail: maznoy\_a@mail.ru

**COMBUSTION SYNTHESIS OF POROUS OXYNITRIDE CERAMICS.  
INFLUENCE OF COCURRENT NITROGEN FLOW ON THE COMBUSTION PARAMETERS**

A.S. Maznoy, A.I. Kirdyashkin, R.M. Gabbasov

Department of structural microkinetics Tomsk scientific centre SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskiiy av., 10/3, 634055

E-mail: maznoy\_a@mail.ru

***Annotation.** It is shown that the organization of co-current flow of the reacting gas during combustion synthesis of porous oxynitride materials leads to intensification of the process. The flow creates favorable conditions for directed heat and mass transfer in reacting media. It results in super-adiabatic heating of the products in the area of the combustion wave. Thus, microkinetic parameters of the combustion synthesis exceed 10 % than the ones that had been obtained without forced filtering of gaseous reactant. The experimental data qualitatively and quantitatively correspond with the theory of the filtrational combustion synthesis. Organization of the process in flowing of the reacting gas allows us to obtain materials with conversion ratio up to 0,95 under the combustion rates up to 0,8 mm/s and maximal temperature in the combustion wave up to 1900 ° C.*

Фильтрационный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза перспективен для энергоэффективного получения оксинитридов [1]. СВ-синтез функциональных пористых материалов в режиме принудительной фильтрации реакционного газа через зону реакции, не смотря на очевидные технологические преимущества [2], остаётся малоизученным. В данной работе исследовался синтез горением пористых сиалонов при организации процесса в предварительно структурированных реакционных системах в условиях контролируемой фильтрации реакционного газа через зону волны горения.

Фильтрационное горение СВС при организации спутной фильтрации исследовалось на примере порошковой системы, нормированной на получение  $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ . В качестве исходных реагентов использовались порошок алюминия марки АСД-4, природный кварцевый песок Туганского месторождения (98,15 %  $\text{SiO}_2$ , < 10 мкм) и порошок  $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ , изготовленный самостоятельно по схеме [3]. Структурирование пористых реакционных образцов осуществлялось по методике [4]. Синтез проводился в цилиндрической реакционной камере объёмом 0,7 дм<sup>3</sup>, внутренний диаметром 80 мм. Исследовалось влияние массового расхода азота на макрокинетические параметры синтеза (скорость, максимальную температуру и степень азотирования продуктов реакции) при организации продувки

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

камеры в направлении движения фронта волны СВС (спутная фильтрация). Пористость экспериментальных образцов составляла 70 %, начальное давление в реакционной камере  $P_0$  800 КПа. Для определения максимальной температуры синтеза  $T_M$  использовались ВР5/ВР20 термопара с диаметром спая 400 мкм. Скорость синтеза  $U_C$  определяется по времени прохождения волны СВС между двумя термопарами. Степень азотирования определялась по массе поглощённого азота по методике, описанной в [4].

На рисунке 1 представлены экспериментальные данные, полученные при расходах азота через реакционную камеру от 1 до 60 г в минуту.

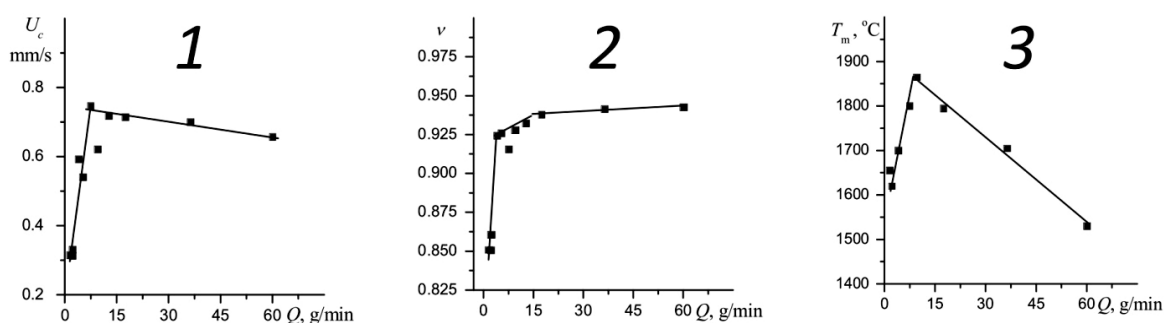


Рис. 1. Экспериментальные зависимости скорости СВ-синтеза (1), степени азотирования продуктов (2), максимальной температуры (3) от массового расхода спутного потока через реакционную камеру

Горение при расходах менее 1,5 г/мин нестабильно – волна горения, зародившись в зоне зажигания, останавливается, пройдя по образцу расстояние от 20 до 30 мм. Нестабильность синтеза объясняется недостатком азота в реакционной камере при низких расходах. Расчёты показывают, что для реакционный образец высотой 80 мм и массой 80 г при скорости горения 0,6 мм/сек расходует 3,9 г азота в мин. Экспериментально установлено, что с повышением расхода до 4 г/мин происходит резкая интенсификация процесса синтеза. Согласно классическим теоретическим представлениям, развитым в работах Алдушина [5], можно оценить скорость фронта конвективного охлаждения конденсированных продуктов реакции потоком втекающего газа  $U_{cool}$ . Для массового расхода 12,5 г/мин  $U_{cool} = 0,064$  мм/сек. Согласно [6] для максимальной температуры в волне горения при спутном потоке газа можно записать:

$$T_M = T_0 + \frac{q}{c_s} \left( 1 + \frac{U_{cool}}{U_C} \right), \quad (1)$$

где  $T_0$  – начальная температура смеси,  $q$  – тепловой эффект реакции. Таким образом, для скоростей горения 0,65-0,75 мм/сек прирост максимальной температуры за счёт конвективного потока может составлять до 10 % по сравнению с организацией горения без продувки. Как отмечено в работе [3], максимальная температура горения аналогичного состава без продувки газом составляла 1640 °C. При организации спутной продувки температура достигала 1800-1900°C, что на 10-15 % выше. Данный эффект в теории получил название сверхадиабатического разогрева. Скорость горения также является функцией температуры и подчиняется Арениусовскому закону:

$$U_c^2 : \frac{RT^2}{Eq} \exp\left(-\frac{E}{RT^2}\right), \quad (2)$$

Здесь  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура. Установлено, что в режиме принудительной фильтрации скорость процесса на 10-15 %, чем при проведении синтеза в статичной атмосфере. С ростом расхода выше 12,5 г/мин максимальная температура реакции снижается в то время как скорость реакции меняется незначительно; степень азотирования при этом остаётся неизменной. Это обусловлено снижением вклада кондуктивного теплопереноса [7]. При больших расходах тепло в зону прогрева переносится преимущественно конвективным путём, что для высокопористых систем является существенным фактором.

Показано, что при организации спутной фильтрации в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пористых систем возникает направленный тепло- и массоперенос, что приводит к сверхадиабатическому разогреву вещества в зоне волны горения. При этом макрокинетические параметры синтеза на 10 % превышают полученные в условиях без принудительной фильтрации газообразного реагента. Полученные экспериментальные данные качественно и количественно согласуются с теорией фильтрационного горения. Синтез в условиях продувки реакционным газом при давлении 800 КПа позволяет получать материалы со степенью азотирования до 0,95 при скоростях до 0,8 мм/сек и максимальных температурах в волне горения 1900 °С.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 14-03-31474 мол.а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu G. H., Chen K. X., Li J. T. Combustion Synthesis of SiAlON Ceramic Powders: A Review // Materials and Manufacturing Processes. – 2013. – Т. 28. – № 2. – С. 113–125.
2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащих сплавов для металлургии. / Максимов Ю. М., Чухломина Л. Н., Браверман Б. Ш., Смирнов Л. А. – Новосибирск: Наука, 2014. – 232 с.
3. Shahien M., Radwan M., Kiriara S., Miyamoto Y., Sakurai T. Combustion synthesis of single-phase beta-sialons (z=2-4) // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Т. 30. – № 9. – С. 1925–1930.
4. Maznoy A. S., Kiryashkin A. I., Gabbasov R. M. Synthesis of  $\beta$ -SiAlON porous ceramics by filtration combustion of reactive foams in nitrogen flow // Advanced Materials Research. – 2014. – Т. 1040. – С. 418–423.
5. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., И. Х. Б. Режимы послойного фильтрационного горения пористых металлов // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 215. – № 3. – С. 612–615.
6. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Костин С. В., Брауэр Г. Б. Закономерности горения смесей Ti +0.5C и Ti+C насыпной плотности в спутном потоке инертного газа // Физика горения и взрыва. – 2009. – Т. 45. – № 1. – С. 30–37.
7. Алдушин А. П. Теплопроводностный и конвективный режимы горения пористых систем при фильтрации теплоносителя // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 60–68.



**ОСАДИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ПРИ  
ФТОРОАММОНИЙНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**Л.Н. Малютин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.Н. Дьяченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: prof\_1990@mail.ru

**BERYLLIUM CONTAINING SOLUTIONS PRECIPITATING PURIFICATION IN THE TIME OF  
BERYLLIUM CONCENTRATES FLUORINEAMMONIUM PROCESSING**L.N. Malyutin

Scientific Supervisor: Prof., PhD. A.N. Dyachenko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

E-mail: prof\_1990@mail.ru

***Annotation.** The research work was carried out in the network of beryllium materials fluorineammonium processing technology development. According to this technology beryllium raw materials are processed by ammonium hydrofluoride at low temperatures. Fluorinated product then is dissolved in water, though only beryllium and silicon move completely in solution, aluminum and iron fluorine containing compounds partially pass in solution. To purify production beryllium solution from impurities the precipitation method by aqueous ammonia solution is provided. There are data of purification effectiveness in article, the degree of hydrolysis (precipitation) of impurities and beryllium are presented. Also the need to wash the precipitate, formed as a result of alkaline hydrolysis, in order to reduce the loss of beryllium is proved.*

Исследования проводились в рамках разработки фтороаммонийной технологии переработки бериллийсодержащих материалов для получения металлического бериллия программе БЕРЛИТ (бериллий, литий).

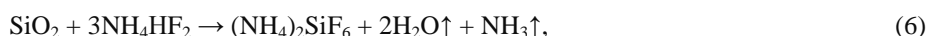
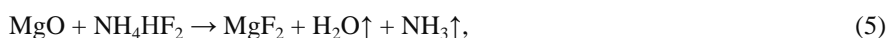
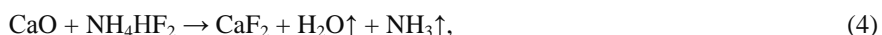
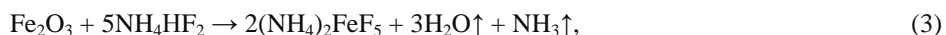
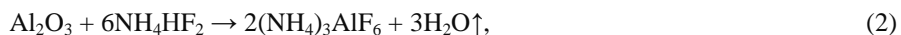
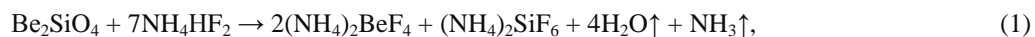
В настоящее время бериллий является стратегическим металлом. Он применяется в электротехнике, ядерной, аэрокосмической, электронной промышленности и др. Среднегодовое потребление металлического бериллия составляет около 300 тонн [1]. В мире всего три страны осуществляют переработку бериллиевой руды для получения, как металлического бериллия, так и его соединений: США, Казахстан и Китай [1]. В то же время на территории Российской Федерации находится уникальное Ермаковское месторождение, мощность которого по балансовой фтор-бериллиевой руде составляет около 1400 тыс. тонн [2]. Для переработки подобных руд, основным компонентом которых является флюорит, существующая технология переработки бериллийсодержащего сырья – сернокислотная, является малоэффективной, ресурсо- и энергозатратной. Для извлечения бериллия из российского сырья была разработана альтернативная – фтороаммонийная технология переработки. Основные преимущества предлагаемой технологии: отсутствие необходимости в предварительной двухступенчатой термической активации концентратов при 1700 и 900 °С; низкотемпературная стадия вскрытия (фторирования)



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

концентрата (от 130 до 240 °С, в зависимости от состава концентрата); селективность фторирующего агента – гидрофторида аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), по отношению к бериллию; отсутствие многостадийной очистки продукционных бериллиевых растворов; отсутствие стадии получения промежуточного высокотоксичного продукта – гидроксида бериллия ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ).

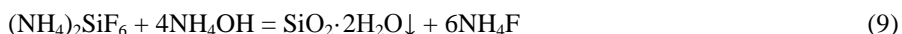
Концентрат, на котором апробировалась технология, имеет следующий фазовый состав, %:  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  – 24,44;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,07;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8,04;  $\text{CaF}_2$  – 23,65;  $\text{CaO}$  – 27,27;  $\text{MgO}$  – 2,51;  $\text{SiO}_2$  – 13,01. Процесс фторирования концентрата осуществляли при 210 °С, его можно описать следующими уравнениями реакций:



Фторированный спек подвергали водному выщелачиванию и отфильтровывали нерастворимый осадок. Концентрации элементов в осветленном фильтрате (продукционном бериллийсодержащем растворе) составляли, мг/л: Be – 1950; Fe – 47; Al – 779; Si – 5525. Раствор до осаждения имел уровень pH, равный 3,05.

Целью исследований являлось определение эффективности осадительной очистки бериллийсодержащего раствора от примесей и установление степеней гидролиза бериллия и примесных элементов.

Очистка раствора от примесей осуществлялась раствором аммиака; процесс описывается следующими уравнениями реакций:



По достижению каждой единицы pH, раствору давали настояться 30 мин при периодическом помешивании. До уровня pH=6,94 выпадения осадка или помутнения раствора не наблюдалось. По достижению pH=8,00 образовавшейся пульпе гелеобразного белого осадка дали отстояться также в течение 30 мин, затем фильтровали на фильтре «Синяя лента». Полученный фильтрат с уровнем pH=8,00 доводили раствором аммиака до 9,00, раствор отстаивался в течении 30 мин. Выпадения осадка больше не наблюдалось. По содержанию элементов в фильтрате с уровнем pH=8, делали вывод о степени гидролиза. Степени гидролиза элементов составили, % масс.: Be – 20,51; Fe – 73,68; Al – 97,47; Si – 94,58.

Повышенный уровень pH гидролиза примесей связан с избыточным содержанием фторида аммония в растворе. Одностадийная щелочная очистка эффективна, но не достаточна ввиду низкого содержания бериллия в продукционных растворах. Потери бериллия вместе с осадком составляют 20,51 %. Такие потери целевого компонента не допустимы в технологическом переделе.

При просушке полученных в результате очистки осадков было установлено, что образующийся в результате фильтрации гелеобразный кек содержит 29-30 % влаги. Исходя из этого факта, можно отметить, что образующийся осадок, преимущественно поликремниевых кислот, сорбирует на себе

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

большое количество маточного раствора, и, следовательно, растворенных в нем соединений. Таким образом, полученные результаты экспериментов свидетельствуют не об истинной степени гидролиза элементов, а о «кажущейся»: без учета сорбированного на осадке количества элементов.

Для определения истинной степени гидролиза элементов и установления возможности возвращения некоторого количества бериллия, содержащегося в осадке, в технологический процесс было изучено влияние промывки осадка гидроксидов примесей. Осадок распульповывали в фиксированном количестве воды и фильтровались на фильтре «Синяя лента». По появлению зеркала маточного раствора на поверхности осадка к осадку приливалось еще 50 мл воды для осуществления дополнительной промывки кека. Таким образом, в результате промывки в раствор удастся перевести около 15 % от количества всего бериллия, изначально отправляемого на стадию фторирования вместе с концентратом. Для сохранения указанного количества бериллия в цикле получения металлического бериллия растворы промывки рекомендуется использовать при выщелачивании бериллия из фторированного продукта.

Также после введения стадии промывки осадков примесных соединений была рассчитана скорректированная степень гидролиза элементов с учетом сорбции веществ на осадке (таблица 1).

Таблица 1

*Степень гидролиза элементов, %*

Be	Si	Fe	Al
5,13	93,53	68,42	97,11

После стадии очистки производственный раствор имеет следующий количественный состав, мг/л: Be – 1150; Fe – 9,26; Al – 12,96; Si – 240,0. Использование раствора такого состава нецелесообразно для получения фтористых солей бериллия – одностадийной очисткой не удалось устранить необходимое количество примесей ввиду низкого содержания бериллия в производственном растворе. Вторую стадию очистки проводили после концентрирования растворов путем упаривания до концентрации по бериллию, равной 8,00 г/л. Осаждение проводили по методике, описанной выше с учетом промывки обезвоженных на фильтре осадков. Гидролиз начинал протекать при pH=6,89, полное выпадение осадка происходило при уровне pH, равном 7,94. Степени гидролиза элементов на второй стадии очистки составили, %: Be – 5,52; Fe – 68,51; Al – 97,22; Si – 93,40. Состав производственного раствора, мг/л: Be – 7800; Fe – 4,73; Al – 4,37; Si – 159,0. Состав раствора промывки, мг/л: Be – 5580; Fe – 0,001; Al – 2,77; Si – 116,4. Насыщенный по бериллию промывочный раствор для сохранения бериллия в технологическом цикле рекомендуется отправлять на стадию упаривания после первой стадии очистки. Содержание примесей, полученное после второй очистки, позволяет использовать раствор для получения фтористых солей бериллия, необходимых для производства металла.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Самойлов В.И., Борсук А.Н. Методы совместной переработки фенакита, берtrandита и берилла в гидрометаллургии бериллия. – Усть-Каменогорск: Медиа-Альянс. – 2006. – С. 3–8.
2. Корпорация «Металлы Восточной Сибири». Горнорудный сектор. Ермаковское месторождение. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mbc-corp.ru/activity/gorsector/ermak/index.wbp>. – 28.02.15.

**ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОНОЛИТОВ  
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОСТЬЮ**

Д.О. Мартынова, Y.-W. Chen, B.B. Mass

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.И. Изаак

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [dashyctrik@gmail.com](mailto:dashyctrik@gmail.com)

**PALLADIUMCONTAINED NANOCOMPOSITES BASED ON SILICA MONOLITHES WITH  
HIERARHICAL POROSITY**

D.O. Martynova, Y.-W. Chen, V.V. Mass

Scientific Supervisor: associate professor, PhD T.I. Izaak

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [dashyctrik@sibmail.com](mailto:dashyctrik@sibmail.com)

**Annotation.** *In this work it were investigated palladiumcontained nanocomposites based on silica doped Ce- and Sm- monoliths prepared by sol-gel method. It was found that size of Pd particles formed into the support pores was less than 3 nm. The examination of the samples activity in hydrogenation of p-chloronitrobenzene showed that samples based on Ce- and Sm- doped matrix had selectivity towards p-chloraniline and aniline about 40 % and chloronitrobenzene conversion was about 98 and 78 %, respectively. While nanocomposites based on pure silica had no selectivity towards p-chloraniline and conversion of chloronitrobenzene was about 67 %.*

Интенсивные попытки создания проточных монолитных реакторов, катализаторами в которых являются оксидные материалы с иерархической пористостью содержащие как макро, так и мезопоры, начали предприниматься лишь в последние 5 лет. Монолитный дизайн позволяет уменьшить коррозию, характерную для металлических конструкций, обеспечивает высокую продуктивность в пересчете на грамм катализатора и улучшение контроля параметров процесса, способствует облегчению автоматизации, увеличению безопасности и снижению стоимости производства.

Одним из процессов, для которых монолитный дизайн реактора является наиболее предпочтительным, является жидкофазное гидрирование. Использование в качестве катализаторов SiO<sub>2</sub>-монолитов с иерархической пористостью с нанесенными на поверхность пор наночастицами палладия уже на сегодняшний день позволило достигнуть высоких значений конверсии и селективности в процессах подобного типа. Основной проблемой, ограничивающей применение данных систем на практике, является вынос активного компонента, приводящий к снижению конверсии. Для предотвращения вымывания активного компонента формирование частиц палладия проводят непосредственно в мезопорах носителя.

В данной работе мезопористый блочный носитель чистого диоксида кремния и допированного ионами церия и самария был получен золь-гель методом с использованием в качестве прекурсоров

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

тетраэтоксидана, как источника диоксида кремния, порообразователя - полиэтиленгликоля, воды и катализатора гидролиза и поликонденсации - азотной кислоты. Введение церия и самария проводилось в виде соли в реакционную среду на стадии синтеза матрицы.

При варьировании содержания допантов в реакционной среде оказалось, что, по данным ИК-спектроскопии, происходит монотонное изменение положения максимума пика валентных колебаний Si-O-Si в длинноволновую область при увеличении содержания самария в образцах (рис. 1, таблица 1), что говорит о постепенном разупорядочивании структуры  $\text{SiO}_2$  при введении самария в систему.

Таблица 1

Влияние содержания самария на положение пика Si-O-Si

Содержание Sm, вес. %	Положение пика Si-O-Si, $\text{см}^{-1}$
0	1112
0,1	1101
6	1094
9	1093
12	1085

Для синтеза палладийсодержащих композитов были взяты образцы с содержанием церия и самария 0,1 % вес., поскольку при больших содержаниях допантов в матрице происходит их капсуляция (рис. 2).

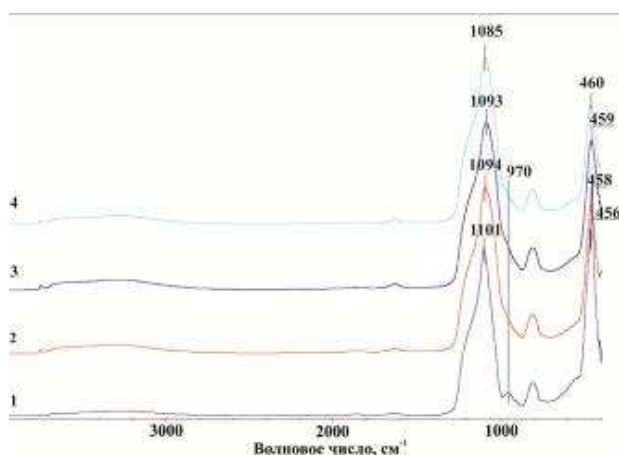


Рис. 1. ИК - спектры образцов  $\text{Sm-SiO}_2$  с содержанием самария: 1 - 0,1 % вес., 2 - 6 % вес., 3 - 9 % вес., 4 - 12 % вес

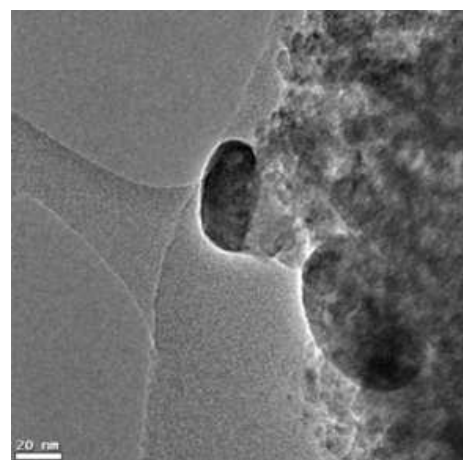


Рис. 2. ПЭМ ВР изображение образцов  $\text{Sm-SiO}_2$

Введение палладия проводили пропиткой раствором нитрата палладия с последующей сушкой при 100 °С и 200 °С. При этом содержание активного компонента в готовых нанокompозитах составило 1 % вес. Полученные Pd частицы характеризовались размером менее 3 нм (рис. 3).

Полученные нанокompозиты были исследованы в качестве катализаторов гидрирования п-хлорнитробензола при температуре 25 °С, массе катализатора 0,5 г на 2,54 г п-хлорнитробензола в метаноле, реакцию проводили в реакторе периодического действия.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Оказалось, что образцы  $\text{Pd/Sm-SiO}_2$  и  $\text{Pd/SiO}_2$  характеризуются значениями конверсии п-хлорнитробензола - 78 и 67 %, соответственно, в то время как для нанокompозита  $\text{Pd/Ce-SiO}_2$  значение конверсии составляет 98 % (рис. 4, таблица 2).

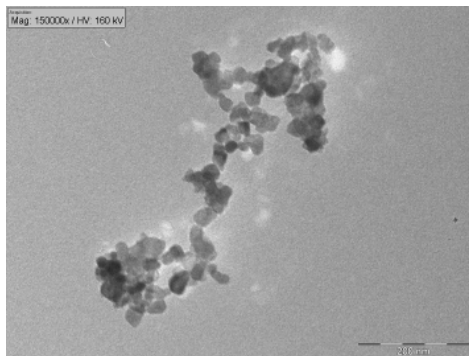


Рис. 3. ПЭМ изображение образцов  $\text{Pd/Ce-SiO}_2$

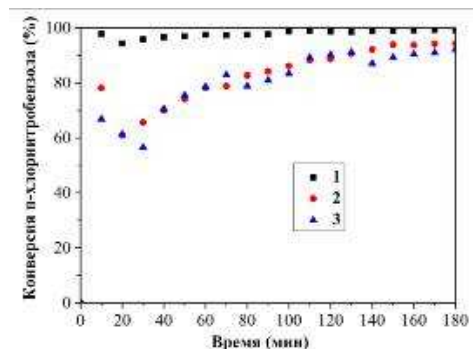


Рис. 4. Конверсия п-хлорнитробензола на катализаторах 1 -  $\text{Pd/Ce-SiO}_2$ , 2 -  $\text{Pd/Sm-SiO}_2$ , 3 -  $\text{Pd/SiO}_2$

Помимо этого, для композитов на основе допированной матрицы наблюдается селективность по отношению к п-хлоранилину, которая составляет для образцов  $\text{Pd/Ce-SiO}_2$  и  $\text{Pd/Sm-SiO}_2$  44 и 47 %, соответственно. В то время как для композита на основе чистого диоксида кремния селективности по отношению к п-хлоранилину не наблюдалось.

Таблица 2

Результаты исследования каталитической активности композитов (данные представлены для начальной стадии реакции)

Нанокompозит	Селективность (%)			Конверсия (%)
	п-хлоранилин	анилин	нитробензол	
$\text{Pd/Ce-SiO}_2$	44	43	13	98
$\text{Pd/Sm-SiO}_2$	47	40	13	78
$\text{Pd/SiO}_2$	0	19	80	67

Таким образом, были получены палладийсодержащие композиты на основе блочного пористого допированного церием и самарием и чистого диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом. В ходе исследований было выявлено, что допанты входят в структуру  $\text{SiO}_2$ , о чём свидетельствует, по данным ИК-спектроскопии, смещение полосы поглощения валентных колебаний Si-O-Si в длинноволновую область. В ходе участия полученных композитов в реакции гидрирования п-хлорнитробензола оказалось, что образцы на основе допированной матрицы не только характеризуются большей конверсией, но и наличием селективности по отношению к п-хлоранилину.

**THE INFLUENCE OF MECHANOCHEMICAL MODIFICATION ON PREVENTION OF TOXIC ABILITY OF HUMIC ACIDS TOWARDS PHENANTHRENE IN AQUATIC ENVIRONMENT**<sup>1</sup>M.P. Mirzobekzoda, <sup>2</sup>E.V. Maltseva, <sup>1</sup>N.S. Shekhovtsova

Scientific Supervisor: Ph. D, E.V. Maltseva; associate professor, Ph. D, N.S. Shekhovtsova

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina avenue, 30, 634050

Institute of Petroleum chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky avenue, 4, 634021

E-mail: [maltseva2@gmail.com](mailto:maltseva2@gmail.com)**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ДЕТОКСИЦИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПО ОТНОШЕНИЮ К ФЕНАНТРЕНУ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**<sup>1</sup>М.П. Мирзобекзода, <sup>2</sup>Е.В. Мальцева, <sup>1</sup>Н.С. Шеховцова

Научный руководитель: к.х.н. Е.В. Мальцева; доцент, к.х.н. Н.С. Шеховцова

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>2</sup>Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Россия, г. Томск

проспект Академический, 4, 634021

E-mail: [maltseva2@gmail.com](mailto:maltseva2@gmail.com)

**Annotation.** Целью работы является количественная оценка взаимодействия фенантрена с модифицированными гуминовыми кислотами в водной среде. Изменение структуры и свойств ГК после модификации было изучено методами ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР – спектроскопии и потенциометрического титрования. Доказано что применение тиомочевины в качестве модифицирующего агента значительно увеличивает связывающую способность гуминовых кислот по отношению к фенантрону.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – are organic compounds, consisting of three or more condensed aromatic rings and have particular interests regarding their toxic and cancerogenic properties [1]. Typical representative of PAH is phenanthrene, anthropogenic sources of which are coal tar, oil and products of its processing, cigarettes smoke, etc. Extended exposure to phenanthrene leads to the decrease of the amounts of hemoglobin in the blood and causes leucocytosis [2].

Up to date to purify water from phenanthrene and its compounds different oxidation methods are used (water oxidation with ozone, hydrogen peroxide and UV exposure), which are environmentally not friendly and costly [3]. Therefore, the effort is going towards finding new methods, which are based on organic compounds, like humic acids (HA).

Humic acids are natural compounds having a detoxifying ability towards organic pollutants. By work [4] for the first time was proven the relationship between aromaticity of humic acids and their detoxifying ability towards PAH. Prior research showed that mechanoactivation modifies the content and properties of humic acids, increasing their detoxifying abilities [5, 4].

Therefore, the main purpose of our work is the quantification of interaction of phenanthrene with modified humic acids in aquatic environments.

The research was focused on humic acids, which were extracted from transitional peat of Tomsk region (HA1). The peat was mechanically activated without any reagents (HA2) and mechanochemically modified in the presence of thiourea (HA3). The methods of IR-,  $^1\text{H}$  NMR – spectroscopy and potentiometric titration were used to study the effects of mechanochemical modifications on the composition and acid – base properties of humic acids [7].

In the Tab. 1 presents the data about changes of fragments compositions of humic acids after mechanochemical modifications. According to our results, the above-mentioned humic acids consist of high

amounts of aromatic and carbohydrate portions. After the process of modifications the slight decline of the  $\text{H}_\alpha$

and  $\text{H}_\beta$  is taking place, which could be associated with breaks within carbons bonds. At the same time, the

increase of aromatic fragments in humic acids structure was observed ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ).

Table 1

*The fragment structure of modified humic acids according to  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy*

Sample	Contain of hydrogen in structural fragments of HAs, %				
	$\text{H}_{\text{Ar}}$	$\text{H}_\alpha\text{-C-Ar,}$ $\text{H}_\alpha\text{-C=C-}$	$\text{H}_\beta\text{-C-C=C-}$	$\text{H}_\gamma\text{-C-R}$	$\text{H}_{\text{carbohyd.}}$
HA1	25,2	18,7	15,1	6,1	34,9
HA2	23,93	16,05	14,75	6,88	38,38
HA3	33,55	15,15	12,98	8,36	29,96

The increase portion of aromatic fragments in the structure of humic acids can lead to the affinity to PAH and increase the ability to detoxification.

For the quantity analysis of interaction of phenanthrene with modified humic acids in aquatic environment were used the method of molecular spectrophotometry. The experiment was conducted comparing the absorbance of the standard and sample solution.

For this purpose were prepared a series of standard solutions of hydro-alcoholic phenanthrene with concentration of the test substance 0.00005; 0.0001; 0.0002; 0.0003 and 0.0004 g/L. All measurements were performed on a spectrophotometer Agilent Cary Win. The absorbance of these solutions was measured in the wavelength range from 190 to 400 nm and a thickness of cuvette 1 mm. The results of absorbance dependency of standard solutions of phenanthrene represented from the wavelength are presented in figure 1.



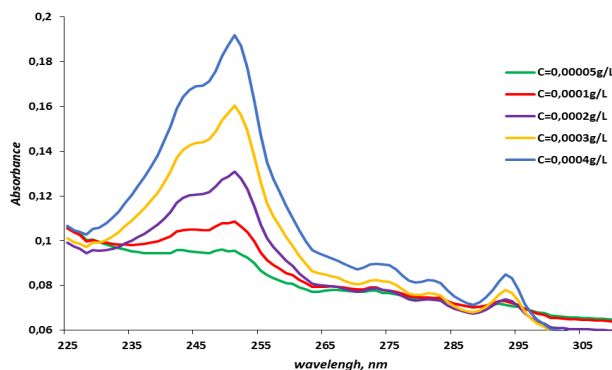


Fig. 1. The dependence of the absorbance of the standard solutions of phenanthrene from the wavelength

Then to the test solution with a known concentration of phenanthrene were added the different samples of humic acids with concentration of 0.01 g/L, and the absorbance was measured at the same wavelength.

Mathematical treatment of the obtained spectra, comprising the steps of smoothing and consideration of baseline were carried out with the program Assayer. Then determined the concentration of phenanthrene, absorbed by the molecules of the modified humic acids (Tab. 2).

Table 2

The results of calculation of the absorbed concentration of phenanthrene by humic acids

$C_{\text{init fen, g/L}}$	$C_{\text{abs, \%}}$		
	HA1	HA2	HA3
0,00005	42,85±10	66,66±11	86,66±13
0,0001	40,91±7	57,89±8	61,04±8
0,0002	27,50±6	30,00±7	39,24±5
0,0003	21,21±4	28,12±5	38,28±6
0,0004	17,99±4	20,69±3	26,70±5

Table 2 shows that the application of mechanochemical modification increases the humic acids binding ability towards phenanthrene. The use of thiourea as a modifying agent provides a phenanthrene absorption with the initial concentration of 0.00005 g/L with the HA3 up to 86.66% compared with HA1 (42.85%). With increasing of phenanthrene concentration the residua ratio of toxic substance in the solution increases, which points to the limited absorption capacity of humic acids. However, modification of humic acids leads to increase this indicator.

## REFERENCES

1. Neff J.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the Aquatic Environment. – Applied Sci. Pub. LTD, London, 1979. – 266 p.
2. Klar E. Polycyclic Hydrocarbons. –Moscow.: «Chemistry», 1971. – V 1. – 442 p.
3. Shiyani L.N. The chemistry of water. The water conditioning. –Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 2004. – 72 p.
4. Perminova I., Grechishcheva N., Petrosyan V. Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors // Environ. Sci. Technol. – 1999. – V. 33. – P. 3781.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

5. Maltseva E.V., Filatov D.A., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N. Role of humic acids of peat in detoxication of tebuconazole // Solid fuel chemistry. – 2011. – №1. – P. 65–69.
6. Maltseva E.V., Yudina N.V., Chaikovskaya O.N. et al. Association constant of modified humic acids with triazoles-cyproconazole and tebuconazole series of biocides // Journal of Physical Chemistry. – 2011. – Т. 85. – №9. – P. 1676–1679.
7. Mirzobekzoda M. P. , Maltseva E. V. , Shekhovtsova N. S. Analysis of Structural Features of Humic Acids after Modification // Advanced Materials Research. – 2015 – Vol. 1085. – P. 3–6.

**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ТРИФТОРИДОМ БРОМА**Н.А. Михайлова

Научный руководитель: С.И. Ивлев, ассистент

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: [kolibri2132435@mail.ru](mailto:kolibri2132435@mail.ru)**KINETICS OF REACTIONS OF INTERACTION OF ALKALINE METAL CHLORIDES WITH  
BROMINE TRIFLUORIDE**N.A. Mihailova

Scientific Supervisor: S.I. Ivlev, assistant

Tomsk Polytechnic University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

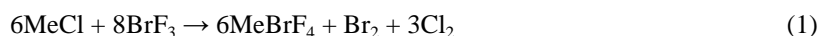
E-mail: [kolibri2132435@mail.ru](mailto:kolibri2132435@mail.ru)

**Annotation.** The article deals with the kinetics of synthesis of alkali metal tetrafluorobromates using bromine trifluoride and alkali metal chlorides. The study was carried out in a series of experiments with different reaction times and the data obtained was used to build a dependence of conversion rate on time. Studies of the reaction mixture composition were carried out using an X-ray fluorescent analysis. Then the data were processed according to the equations of heterogeneous kinetics, and the values of rate constants were determined.

В настоящее время альтернативой традиционным фторокислителям является применение тетрафтороброматов щелочных металлов. Они представляют собой твердые вещества, обладающие малой реакционной способностью при нормальных условиях, но проявляющие сильные окислительные свойства при плавлении [1]. Тетрафтороброматы щелочных металлов многими авторами рассматривались как прекрасный высокотемпературный фторирующий агент [2].

Одним из вопросов первостепенной важности при синтезе и применении тетрафтороброматов в промышленности является знание кинетических закономерностей в качестве неотъемлемой части технологического процесса. В данной работе проведено исследование кинетических закономерностей синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, а именно: тетрафторобромата калия, тетрафторобромата рубидия и тетрафторобромата цезия.

Для синтеза этих соединений применялся так называемый жидкофазный метод, основанный на взаимодействии жидкого трифторида брома с галогенидами щелочных металлов (в данной работе применялись хлориды KCl, RbCl, CsCl). Синтез протекал согласно следующей схеме [3]:



В ходе синтеза производили интенсивное перемешивание реакционной смеси для более равномерного протекания реакции. Для остановки процесса в определённые промежутки времени в реакционную

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

систему приливали бром. Поскольку плотность жидкого брома выше плотности  $\text{BrF}_3$ , то непрореагировавший к этому моменту трифторид брома вытеснялся в верхнюю часть реакционной зоны, в результате чего реакция останавливалась. Далее трифторид брома, а также основную часть трифторида брома удаляли из системы с использованием тefлоновой пипетки. Остатки брома, сорбированные твёрдой фазой, удалялись посредством вакуумной отгонки. После этого твёрдая фаза, состоящая из смеси тетрафторобромата, промежуточного фторида и исходного хлорида щелочного металла, подвергалась гидролизу в герметичной тefлоновой колбе. Далее из раствора после гидролиза отбирали аликвоту и определяли концентрацию брома и щелочного металла в соответствующем тетрафторобромате посредством рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ARL Quant'X (ThermoScientific, США). По описанной выше методике была проведена серия экспериментов при различном времени реагирования, и по полученным данным были построены зависимости степени превращения исходных хлоридов в тетрафтороброматы в зависимости от времени. Пример полученной зависимости для реакции синтеза  $\text{KBrF}_4$  представлен на рисунке 1.

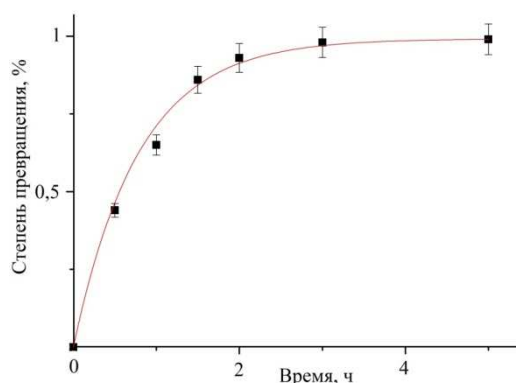


Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени в ходе синтеза  $\text{KBrF}_4$

Аппроксимация полученных данных проводилась в программном комплексе Origin с использованием экспоненциальной функции. Вид полученной аналитической зависимости для всех случаев тетрафтороброматов представлен следующей формулой:

$$\alpha(\tau) = 0,99178 - 0,99177 \cdot e^{-\frac{\tau}{0,7911}}$$

$$\alpha(\tau) = 0,51117 - 0,51117 \cdot e^{-\frac{\tau}{0,82248}}$$

$$\alpha(\tau) = 0,66553 - 0,66553 \cdot e^{-\frac{\tau}{1,14773}}$$

Далее полученные аналитические зависимости применялись для определения констант скорости реакций синтеза по дифференциальному методу, основанному на определении скорости реакции на небольшом промежутке времени [4] с использованием следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \ln w_{cp1} = \ln k + n \ln \alpha_1 \\ \ln w_{cp2} = \ln k + n \ln \alpha_2 \end{cases}$$

где  $w_{cp} = \alpha'(\tau)$ .  $\alpha'(\tau) = 0,58 \cdot e^{-\frac{\tau}{1,14773}}$

Соответствующая производная для всех случаев равна:

$$\alpha'(\tau) = 1,25 \cdot e^{\frac{-\tau}{0,7911}}$$

$$\alpha'(\tau) = 0,62 \cdot e^{\frac{-\tau}{0,82248}}$$

$$\alpha'(\tau) = 0,58 \cdot e^{\frac{-\tau}{1,14773}}$$

По полученным значениям средней скорости, степени превращения и заданному времени, решив соответствующую систему уравнений, были найдены константы скоростей. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения констант скорости для реакций синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов

Продукт реакции (1)	Значение константы скорости
KBrF <sub>4</sub>	1,250554
RbBrF <sub>4</sub>	0,809788
CsBrF <sub>4</sub>	0,674369

Таким образом, можно сделать вывод, что значение константы скорости реакций синтеза тетрафтороброматов при условиях эксперимента уменьшается в группе щелочных металлов при переходе от калия к цезию. Данный вывод хорошо согласуется с данными, полученными ранее по косвенному методу с использованием времени полупревращения, представленными в работе [5]. Так как это исследование проводилось прямым способом, то полученные здесь результаты следует считать более точными по сравнению с косвенным методом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.N. Mitkin. Physical–chemical basis for application of fluoroxidants in noble metal analytical chemistry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2001. – Vol. 56. – P. 135–175.
2. Опаловский А.А. Фторгалогенаты щелочных металлов // Успехи химии. 1967. – Т.36. – Вып. 10. – С. 1673–1700.
3. Шагалов В.В. Дисс. «Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия» канд. Хим. наук. Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
4. А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов. Химическая кинетика гетерогенных процессов. – Томск: Издательство ТПУ, 2014. – 99 с.
5. Волошин И.В., Лизунов А.И. Кинетические закономерности процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов. // «Химия и химическая технология»: Труды XIII Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск, – 2012 г. – Т. 2. – С. 138–140.

**ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ, ПЛАТИНЫ И ЦИРКОНИЯ НА АКТИВНОСТЬ  
ЦЕОЛИТА ТИПА ПЕНТАСИЛ В КОНВЕРСИИ Н-ОКТАНА**

Н.В. Молокова<sup>1,2</sup>, Д.А. Канашевич<sup>2</sup>, Л.М. Величина<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.П. Госсен<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 4, 634055

E-mail: [mps@ipc.tsc.ru](mailto:mps@ipc.tsc.ru)

**THE EFFECT OF NANOPOWDERS OF NICKEL, PLATINUM, AND ZIRCONIUM ON THE  
REACTIVITY OF THE PENTASIL-TYPE ZEOLITES IN THE COURSE OF N-OCTANE  
CONVERSION**

N.V. Molokova<sup>1,2</sup>, D.A. Kanashevich<sup>2</sup>, L.M. Velichkina<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Dr. L.P. Gossen

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Akademicheskoy Avenue 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: [mps@ipc.tsc.ru](mailto:mps@ipc.tsc.ru)

**Annotation.** *The catalytic activity of metal containing zeolites modified by nanoscale Pt, Ni, and Zr powders in the course of n-octane conversion is investigated. It is found out that the introduction of metal nanoparticles into the zeolite increases the catalytic activity and allows to produce the desired product at a lower temperature process.*

Основное количество бензинов в настоящее время производится в процессе каталитического риформинга, при этом в риформатах содержится до 60 % ароматических углеводородов, поэтому получаемый риформат для выпуска товарных бензинов смешивают с легкими бензиновыми фракциями, алкилатами и изомеризатами. Таким образом, производство высокооктановых изопарафиновых компонентов становится ключевым процессом для увеличения выпуска высокооктановых топлив.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния модифицирования цеолита семейства пентасил наноразмерными порошками никеля, циркония и платины на его изомеризующую активность в процессе превращения нормального октана.

Для проведения исследований гидротермальным синтезом был получен высококремнеземный цеолит (ВКЦ) с силикатным модулем 40. Наноразмерные порошки (НРП) металлов получены методом газофазного синтеза. Катализаторы готовили смешением цеолита и НРП металла в вибромельнице с последующим прессованием, измельчением и отбором для испытаний фракции 0,5–1,0 мм.

Превращение н-октана проводили на установке проточного типа при температуре 280–360°C, объемной скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении. Анализ продуктов реакции

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

осуществляли методом газовой хроматографии. Степень кристалличности синтезированного цеолита и его принадлежность к семейству пентасил определяли методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Кислотные свойства цеолитных катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (таблица).

Таблица

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	Tmax, °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>Σ</sub>
ВКЦ	180	420	477	282	759
ВКЦ+0,5 % Ni (НРП)	170	425	471	199	670
ВКЦ+0,5 % Pt (НРП)	170	425	491	217	708
ВКЦ+0,5 % Zr (НРП)	170	425	451	231	682

T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> – температуры максимумов пиков для форм 1 и 2; C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>Σ</sub> – концентрация кислотных центров для форм 1, 2 и суммарной соответственно.

Модифицирование цеолита нанопорошками металлов приводит к незначительному снижению силы слабых кислотных центров и к существенному уменьшению количества сильных кислотных центров, что влияет на состав и выход образующихся продуктов реакции.

Как показывают данные, приведенные на рисунке 1, при температуре 340°C селективность образования жидких изоалканов на Zr-содержащем цеолите (32,7 %) и нормальных алканов (47,6 %) больше, чем на остальных катализаторах.

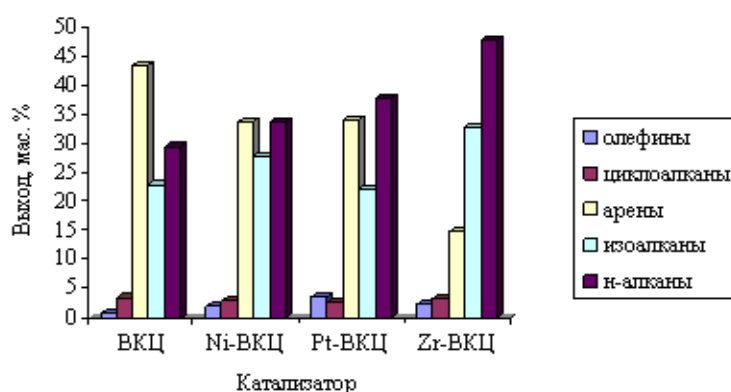


Рис 1. Зависимость выхода углеводородов в составе катализата от модифицирования цеолита  
(T процесса = 340°C)

Минимальный выход изоалканов жидкой фазы при этой температуре отмечен на Pt-содержащем катализаторе (22,2 %), и на этом же катализаторе наибольший выход олефинов (3,5 %) при температуре 340°C. Максимальный выход ароматических углеводородов на чистом цеолите (41,3 %) при 340°C.

Выход газообразных продуктов изомеризации н-октана в интервале температур 280-360°C на исходном и металлсодержащих катализаторах представлен на рисунке 2.



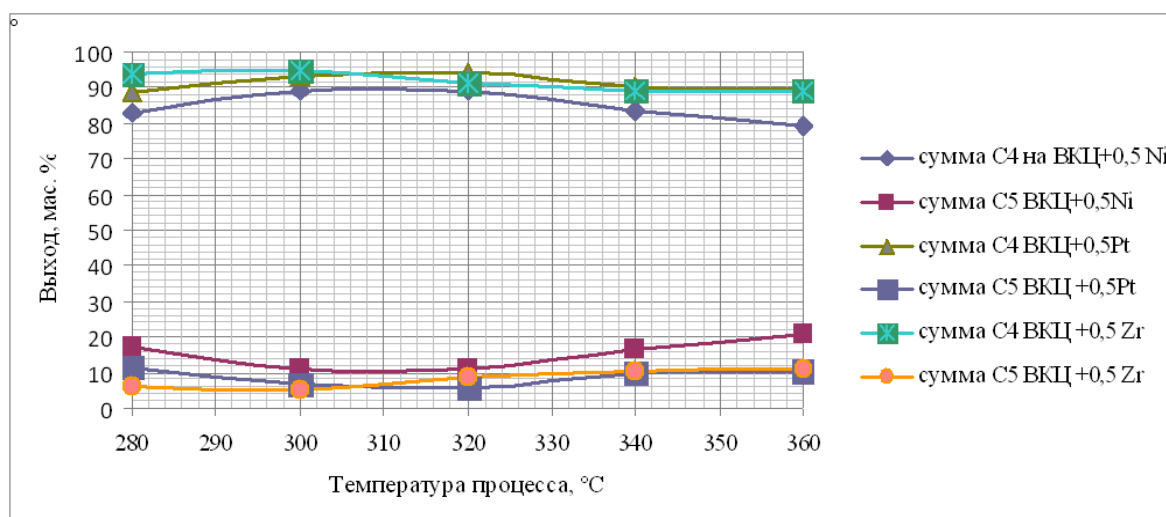


Рис. 2. Влияние температуры процесса на выход газообразных углеводородов на исходном и модифицированных катализаторах

На катализаторе Ni-ВКЦ выход  $C_4$  увеличился с 76 мас. % на немодифицированном цеолите до 83 мас. %, а количество углеводородов  $C_5$  уменьшилось с 17,1 мас. % до 16,8 мас. % по сравнению чистым цеолитом. Из чего следует, что добавка нанопорошка Ni к пентасилу вызывает некое увеличение активности катализатора Ni-ВКЦ по сравнению с ВКЦ. При модифицировании цеолита нанопорошком Pt тенденция уменьшения выхода н-алканов и изоалканов с увеличением температуры процесса сохраняется, как у чистого цеолита, но сам выход возрастает:  $C_4$  до 88,9 мас. %, а  $C_5$  до 11,1 мас. %, что говорит о небольшом увеличении активности исследуемого катализатора Pt-ВКЦ по сравнению Ni-ВКЦ. Активность Zr-содержащего цеолита при тех же температурах самая высокая по отношению к ранее исследуемым катализаторам - выход  $C_4$  составил 94,6 мас. %. При максимальной температуре процесса (360°C) для всех катализаторов характерно падение селективности образования изоалканов и резкое увеличение степени превращения н-октана.

Наибольшей изомеризующей активностью в процессе превращения н-октана при температуре реакции 320–340°C обладает цеолит с добавкой 0,5 % НРП циркония. Максимальная степень превращения н-октана при 280°C достигается в присутствии исходного цеолита (41,1 %), а минимальная – на Zr-содержащем цеолите, в то же время на нем образуется наибольшее количество изомеров (32,7 %) при 340°C. Максимальная конверсия н-октана (97,4 %) при 360°C наблюдается на Ni-содержащем цеолите. При температурах 280 и 300°C наибольшую селективность образования изомеров в процессе превращения н-октана проявляет исходный цеолит.

Таким образом, при модифицировании цеолита нанопорошками металлов происходит снижение силы и концентрации его кислотных центров. Основным направлением превращения н-октана является его изомеризация, наряду с изомеризацией протекают побочные реакции крекинга, в результате которых образуются  $C_1$ - $C_4$  (преимущественно пропан).

**ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАНА И ЕГО  
ПРОИЗВОДНЫХ С ЧАСТИЦАМИ ЗОЛЕЙ ЙОДИДА СЕРЕБРА И ИХ  
ГЕМОСОВМЕСТИМОСТЬ**

Р.А. Мустакимов, Ф.Р. Гимаева, Д.Р. Валиев

Научный руководитель: доцент, к.х.н. М. В. Базунова

Башкирский государственный университет,

Россия, г.Уфа, ул. Заки Валиди, 32, 450074

E-mail: [robmust@mail.ru](mailto:robmust@mail.ru)

**DISPERSE SYSTEMS BASED ON COMPLEXES OF CHITOSAN AND DERIVATIVES  
THEREOF WITH PARTICLES OF SILVER IODIDE SOLS AND THEIR  
HEMOCOMPATIBILITY**

R.A. Mustakimov, F.R. Gimaeva, D.R. Valiev

Research supervisor: M.V. Bazunova

Bashkir State University,

Russia, Ufa, st. Validi Zaki, 32, 450074

E-mail: [robmust@mail.ru](mailto:robmust@mail.ru)

***Annotation.** This report presents the results of the development process for the preparation of micro and nano-resistant polymer-colloid complexes (PCC) on the basis of water-soluble natural polymer chitosan (CTZ) and the sodium salt of chitosan succinamid (SCTZ) with silver halide sols in aqueous media. Results of research of influence of solutions of a CTZ, sodium salt of a succinyl of a SCTZ and PCC of a CTZ and SCTZ with colloidal particles of silver iodide on structurally functional properties of membranes of erythrocytes on model of an acid gemoliz are presented.*

На сегодняшний день проблема создания устойчивых дисперсных систем на основе лиофобных золей с макромолекулами природных полисахаридов, в том числе хитозана (ХТЗ) и его производных, актуальна в такой задаче, как получение нано- и микроразмерных полимерных контейнеров для направленной доставки маслорастворимых лекарственных веществ [1, 2].

Одним из подходов создания стабильных наноструктурированных систем с регулируемыми размерами может быть использование способности макромолекул к самосборке путем межмолекулярной ассоциации через нековалентные связи – на примере полимер-коллоидных комплексов (ПКК) ХТЗ и его производных, например, натриевой соли сукцинамида хитозана (СХТЗ) с неорганическими коллоидными частицами лиофобных золей, например, золя йодида серебра. Дисперсная система на основе золей в присутствии раствора полимера, является, по сути, органо-неорганическим нанокомпозитом, в котором макромолекулы полисахарида образуют защитные экраны вокруг неорганических наночастиц.

Явным преимуществом разрабатываемых средств направленной доставки лекарственных средств на основе ПКК ХТЗ и СХТЗ с коллоидными частицами йодида серебра являются антисептические свойства AgI. Поэтому, особую значимость приобретает изучение биосовместимости растворов исходных

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

полисахаридов ХТЗ и СХТЗ и водных дисперсий полимер-коллоидных комплексов ХТЗ с клетками крови.

Золи AgI получены по стандартной методике из 7 мл 0,01 н раствора нитрата серебра и 10 мл 0,01 н раствора йодида калия. Размеры частиц исходных мицелл AgI составляют, в среднем, 95 - 120 нм. Следовательно, можно ожидать образование поликомплексов на основе золь AgI с водорастворимыми полимерами с размерами частиц, близкими к нанометровому диапазону.

Дисперсные системы на основе ПКК СХТЗ с коллоидными частицами йодида серебра получены смешением водного раствора СХТЗ концентрацией 0,4 % со свежеприготовленным золем AgI в объемном соотношении 1:1 и 2:1 (далее – СХТЗ : золь AgI 1:1 и СХТЗ : золь AgI 2:1).

Дисперсные системы на основе ПКК ХТЗ с коллоидными частицами йодида серебра получены смешением раствора ХТЗ в 1 % - ной уксусной кислоте концентрацией 1 % со свежеприготовленным золем AgI в объемном соотношении 1:1 (далее – ХТЗ : золь AgI 1:1).

Для нахождения критического мольного отношения  $[Ag^+]$ : звено полисахарида, приводящего к образованию нерастворимого комплекса, использовали турбидиметрический метод при концентрациях полимера ниже точки кроссовера, чтобы исключить взаимное влияние макромолекулярных клубков. Результаты представлены на рисунке 1.

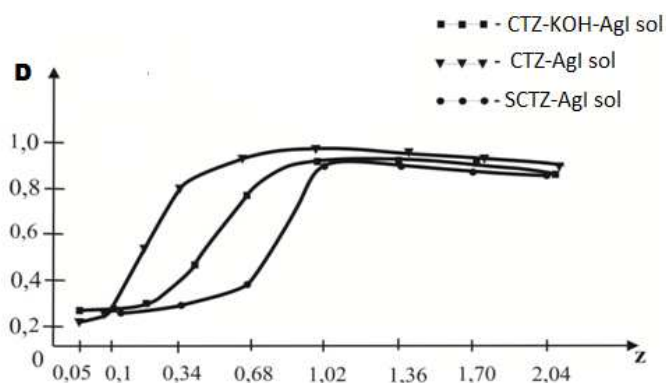


Рис. 1. Зависимость оптической плотности смесей растворов ХТЗ с золем AgI, растворов ХТЗ в присутствии 0,01 моль/л КОН с золем AgI, растворов СХТЗ с золем AgI от состава смеси

$$Z = [Ag^+]/[\text{звено полимера}] \text{ при } t = 20^\circ \text{C}, \lambda = 490 \text{ нм}$$

Установлено, что для ПКК на основе СХТЗ и золь AgI диапазон мольных соотношений, в которых наблюдается агрегативная устойчивость частиц шире, чем для комплексов на основе ХТЗ - золь AgI и даже частично-нейтрализованный ХТЗ - золь AgI. Вероятно, это можно объяснить более высокой плотностью распределения заряда ХТЗ на макромолекулах полисахарида и большой ионной силы раствора. В любом случае, установлено, что добавление слабого полиэлектролита увеличивает седиментационную устойчивость мицелл AgI. Размеры частиц полученных ПКК на основе смесей раствора сукцината хитозана с золем AgI, составляют от 100 до 375 нм.

Сопоставление результатов исследования влияния ультрадисперсных систем на основе хитозана и его производных на гемосовместимость продемонстрировало способность одних (СХТЗ : золь AgI 2:1, ХТЗ : золь AgI 1:1, СХТЗ : золь AgI 1:1) оказывать стабилизирующее действие на мембраны эритроцитов, а других (0,2 % - й водный раствор СХТЗ) вызывать снижение резистентности эритроцитов. Обнаруженное многообразие эффектов может определяться особенностями их влияния на характер

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

связей между белковыми и липидными компонентами мембраны, уровень активности ферментных систем клетки, величину отрицательного заряда поверхности мембран [3, 4].

Таким образом, разработан способ получения устойчивых нано- и микроразмерных ПКК на основе водорастворимых природных полимеров ХТЗ и СХТЗ с золями галогенидов серебра в водных средах.

Установлено, что растворы ХТЗ, СХТЗ и дисперсий полимер - коллоидных комплексов ХТЗ и СХТЗ с коллоидными частицами йодида серебра оказывают стабилизирующее и дестабилизирующее влияние на мембраны эритроцитов в зависимости от состава образца, т.е. свидетельствует об их различной гемосовместимости и указывает на актуальность дальнейшего поиска комплексов хитозана и его производных с неорганическими коллоидными частицами с потенциально протекторными свойствами. Результаты настоящих исследований перспективны при получении нано- и микроразмерных полимерных контейнеров для направленной доставки маслорастворимых лекарственных веществ.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Бабунова М.В., Колесов С.В., Хайруллина А.И., Заиков Г.Е. Подход к созданию лекарственных средств пролонгированного действия на основе углерод-полимерных носителей. Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 7. – С. 145–147.
2. Болотова Г.В. Полимерные носители для противотуберкулёзных лекарственных средств на основе хитозана// Молодой ученый. – 2010. – Т. 2. – №5. – С. 208–210.
3. A.E. Nel, L. Madler, D. Velegol. Understanding biophysicochemical interactions at the nan-bio interface// Nature Materials. – 2009. – № 8. – С. 543–557.
4. Калашникова И.В, Механизмы взаимодействия антибиотиков пеницилинового ряда с эритроцитами человека//Бюлл. Эксп биологии и медицины. – 2008. – Т. 146. – № 10. – С. 419–423.

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЛКАНОВ C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> НА NI-ZSM-5**Т.А. Никитина<sup>1,2</sup>, Д.А. Канашевич<sup>2</sup>, Л.М. Величина<sup>2</sup>Научный руководитель: к.х.н., доцент Л.П. Госсен<sup>1</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН

Россия, г. Томск пр. Академический, 4, 634055

E-mail: nikitinatatyana1993@gmail.com

**THE CONVERSION OF LINEAR C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> ALKANES OVER NI-ZSM-5**T.A. Nikitina<sup>1,2</sup>, D.A. Kanashevich<sup>2</sup>, L.M. Velichkina<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Dr. L.P. Gossen<sup>1</sup><sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, Academichesky Ave., 4, 634055

E-mail: nikitinatatyana1993@gmail.com

**Annotation.** An isomerization of linear C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> alkanes in the presence of ZSM-5 zeolite containing a nanosized nickel powder (content of nickel oxide 0.5 % wt.) with a silicate modulus 40 is investigated. The effect of the process temperature and the type of feedstock on composition and yield of isomerization products is studied.

Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, обычно содержат значительное количество линейных парафинов с низкими октановыми числами и поэтому не пригодны для использования в качестве автомобильного бензина без дополнительного обогащения. Повышения октанового числа бензиновых фракций можно добиться, подвергая их процессу изомеризации, осуществляемого в среде водорода [1].

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана. При этом следует вести процесс так, чтобы поддерживать минимальный выход ароматических соединений и олефинов, что достигается путем подбора катализатора и условий протекания процесса [2-3].

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей процесса превращения линейных алканов C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> в изоалканы на никельсодержащем цеолите семейства пентасил.

Высококремнеземный цеолит с силикатным модулем 40 был получен методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей и модифицирован никелем методом сухого механического смешения с наноразмерным порошком никеля, полученным газофазным способом, из расчета содержания оксида никеля в цеолите 0,5 % мас.

Изомеризацию линейных алканов C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 280-360°C и атмосферном давлении. Объем загружаемого

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

катализатора – 4 см<sup>3</sup>, объемная скорость подачи сырья – 2ч<sup>-1</sup>. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

В таблицах 1 и 2 приведены данные по влиянию температуры процесса на содержание изоалканов C<sub>4+</sub> и выход катализата при превращении исследуемого сырья.

Таблица 1

*Влияние температуры процесса на содержание изоалканов C<sub>4+</sub>*

Сырье	Температура процесса, °C				
	280	300	320	340	360
н-октан	11,2	14,1	26,2	27,7	18,5
н-гептан	10,7	11,9	16,4	16,2	17,5
н-гексан	15,3	18,5	19,6	21,6	12,6
н-пентан	14,2	16,9	15,6	16,2	9,2

Таблица 2

*Влияние температуры процесса на выход катализата*

Сырье	Температура процесса, °C				
	280	300	320	340	360
н-октан	92	86	81	52	29
н-гептан	76	72	62	35	23
н-гексан	75	70	50	28	20
н-пентан	45	41	30	21	15

С повышением температуры реакции от 280°C до 340°C увеличивается содержание алканов изостроения в продуктах реакции превращения н-октана и н-гексана, максимальный выход отмечен в диапазоне температур 320-340°C. Для н-гептана выход изоалканов увеличивается монотонно, в случае н-пентана при повышении температуры процесса от 280°C до 340°C концентрация алканов изостроения изменяется не значительно, а при 360°C количество их заметно снижается (таблица 1). Та же самая тенденция наблюдается и для н-октана и н-гексана, используемых в качестве сырья: при 360°C содержание изоалканов заметно уменьшается вследствие протекания конкурирующих реакций крекинга и ароматизации. Максимальный выход алканов с разветвленной структурой в жидких продуктах реакции зафиксирован для н-октана, что объясняется термодинамическими факторами и длиной углеводородной цепи используемого сырья.

Повышение температуры процесса приводит к уменьшению выхода катализата для всех углеводородов, применяемых в качестве сырья (таблица 2). Максимальное количество жидких продуктов реакции отмечено при температуре 280°C, с повышением температуры реакции интенсифицируется процесс крекинга, что приводит к снижению выхода катализата. Для н-октана наблюдается наибольшее количество катализата, а для н-пентана – минимальное, н-гептан и н-гексан по доле образующихся жидких продуктов реакции занимает промежуточное положение. Это связано с тем, что н-пентан в большей степени переходит в газовую фазу, так как является более легким сырьем, чем н-октан.

Из таблицы 3 видно, что, при повышении температуры увеличивается содержание аренов в продуктах реакции для каждого типа сырья. Это так же объясняется термодинамическими факторами и длиной углеводородной цепи используемого сырья.

Таблица 3

*Влияние температуры процесса на содержание аренов*

Сырье	Температура процесса, оС				
	280	300	320	340	360
н-октан	1,5	5	19,8	33,7	61,3
н-гептан	0,3	2,1	19,6	40,2	62,4
н-гексан	0,3	0,7	16,5	34,4	64,9
н-пентан	-	3,3	5,2	29,1	51,2

Таким образом, проведенные исследования показали, что оптимальной температурой процесса изомеризации является 320-340 °С. Из ряда линейных алканов C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, изученных нами, н-октан является лучшим сырьем для получения максимального выхода катализата имеющего изостроение в данных условиях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов // Катализ в промышленности. – 2006. – № 5. – С. 31–41.
2. Величина Л.М., Пестряков А.Н., Восмериков А.В. Каталитическая активность пентасила, содержащего наночастицы Pt, Ni, Fe и Zn, в превращениях углеводородов (сообщение 1) // Нефтехимия. - 2008. – Т. 48. – № 3. – С. 201–206.
3. Серых А.И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов: Дис. ... д-ра хим. наук. – Москва, 2014. – 200 с.



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pt/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>)  
КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

А.А. Олейник<sup>1,2</sup>, Г.А. Зенковец<sup>2,3</sup>, А.А. Шутилов<sup>1,2,3</sup>

Научные руководители: с.н.с., д.х.н. Г.А. Зенковец, н.с., к.х.н. А.А. Шутилов

<sup>1</sup>Новосибирский Государственный Технический Университет,

Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20, 630073

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 5, 630090

<sup>3</sup>Новосибирский Государственный Университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

E-mail: [funkvn@ya.ru](mailto:funkvn@ya.ru)

**PHYSICO-CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF Pt/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>)  
CATALYSTS IN CO OXIDATION**

A.A. Oleynik<sup>1,2</sup>, G.A. Zenkovets<sup>2,3</sup>, A.A. Shutilov<sup>1,2,3</sup>,

Scientific Supervisors: Dr. G.A. Zenkovets, Ph.D. A.A. Shutilov

<sup>1</sup>Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, K. Marks av., 20, 630073

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev av., 5, 630090

<sup>3</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Pyrogorova Str., 2, 630090

E-mail: [funkvn@ya.ru](mailto:funkvn@ya.ru)

**Annotation** *The influence of iron oxide content on the formation of microstructure, electronic state and catalytic properties of supported Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts in CO oxidation was investigated. It was found that the introduction of iron oxide leads to a significant increase in dispersion of platinum particles and change in platinum electronic state. It is shown that the higher activity Pt/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) catalyst compared to Pt/TiO<sub>2</sub> at the similar platinum content due to decreases particle size and increasing the platinum content in state of Pt<sup>δ+</sup>. The optimum chemical composition of the catalyst, which provides the highest activity in the studied reaction, was proposed.*

Нанесенные Pt/TiO<sub>2</sub> катализаторы являются активными в реакции низкотемпературного окисления СО, используемой в процессах защиты окружающей среды. Из литературных источников известно, что модифицирование нанесенных металлических катализаторов добавками переходных элементов приводит к увеличению их активности в реакции окисления СО [1].

Целью данной работы является синтез наноструктурированных носителей TiO<sub>2</sub>, модифицированных оксидом железа, и их исследование в нанесенных Pt/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) катализаторах окисления СО.

Носители диоксида титана, модифицированные оксидом железа в количестве 0,7...5,0 вес. %, получали пропиткой TiO<sub>2</sub> анатазной модификации раствором соли азотнокислого железа с последующей сушкой и термообработкой на воздухе при 500 ° С. Катализаторы 1 вес. % Pt/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) получали пропиткой полученных носителей раствором азотнокислой платины, сушкой и прокаливанием на воздухе при температуре 500 ° С в течение 2 часов.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Физико-химические свойства образцов исследовали методами РФА (Рентгенофазовый анализ), ЭМ (Электронная микроскопия) с микроанализом (EDX) (Energy dispersive X-ray spectrum), РФЭС (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). Исследование каталитических свойств в реакции окисления СО проводили в стационарных условиях при постепенном повышении и последующем снижении температуры на фракции катализатора 0,25...0,5 мм при следующем составе реакционной смеси: 1 об. % СО, 10 об. % О<sub>2</sub>, остальное азот, скорость реакционной смеси составляла 100 мл/мин.

По данным РФА носители диоксида титана, модифицированные оксидом железа, при всех исследуемых концентрациях железа представляют собой фазу анатаза. Во всех образцах размер ОКР анатаза составляет около 15 нм. По данным элементного микроанализа (EDX), железо достаточно равномерно распределено на поверхности диоксида титана.

На электронно-микроскопических снимках катализаторов 1 % Pt/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>), полученных на диоксиде титана, модифицированном оксидом железа, регистрируются частицы платина размером 1,8...2 нм, равномерно распределенные по поверхности (Рис. 1). Отметим, что в катализаторе, полученном на диоксиде титана, не содержащем добавок железа, размер частиц платины составляет 2...5 нм.

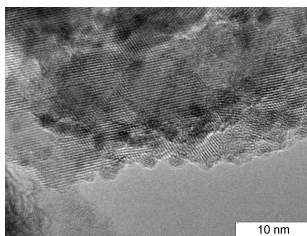


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок катализатора 1 % Pt/(5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–95 % TiO<sub>2</sub>)

По данным РФЭС в катализаторе 1 % Pt/TiO<sub>2</sub> наблюдается три основных состояния платины: состояние с  $E_{ce} = 71,3$  эВ, характерное для Pt<sup>0</sup>, и состояния с  $E_{ce} = 73,1$  эВ и  $E_{ce} = 76,0$  эВ, характерные для Pt<sup>2+</sup> и Pt<sup>4+</sup>. При модифицировании диоксида титана добавками оксида железа электронное состояние платины изменяется. В катализаторе 1 % Pt/(5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-95 % TiO<sub>2</sub>) наблюдается два основных состояния платины: состояние с  $E_{ce} = 71,2$  эВ, характерное для Pt<sup>0</sup>, и состояние с  $E_{ce} = 72,2$  эВ, соответствующее Pt<sup>δ+</sup>. Соотношение Pt<sup>δ+</sup>/Pt<sup>0</sup> в исходном катализаторе составляет 0,6 и после обработки катализатора реакционной смесью возрастает до 1,1 (Рис. 2).

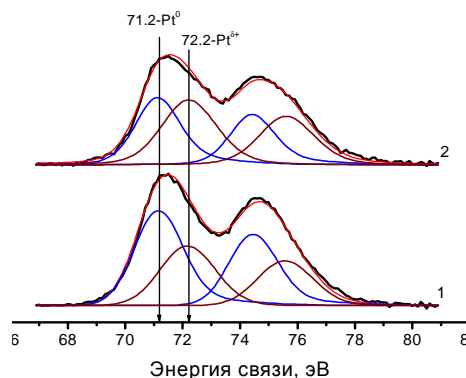


Рис. 2. РФЭ - спектры Pt/4f с их разложением на индивидуальные дублеты для катализатора 1 % Pt/(5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-95 % TiO<sub>2</sub>) исходного (1) и после реакции (2)

Сопоставление каталитических свойств Pt/TiO<sub>2</sub> и Pt/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) катализаторов, приведенное в табл. 1, показывает, что при одинаковом содержании платины введение добавок оксида железа приводит к значительному увеличению активности катализаторов.

Таблица 1

Каталитические свойства катализаторов Pt/TiO<sub>2</sub> и Pt/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) с различным содержанием железа в реакции окисления СО ( $T^1_{x=50\%}$ ,  $T^2_{x=50\%}$  - температура 50 % конверсии СО соответственно при нагревании и охлаждении реакционной смеси)

Состав катализатора, вес. %	$T^1_{x=50\%}, ^\circ\text{C}$	$T^2_{x=50\%}, ^\circ\text{C}$	$W \times 10^3, \text{моль СО} \times \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \times \text{мин}^{-1}$
1 % Pt/TiO <sub>2</sub>	127	109	0
1 % Pt/(0,7 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -99,3 % TiO <sub>2</sub> )	57	46	1,19
1 % Pt/(3,5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -96,5 % TiO <sub>2</sub> )	49	47	1,78
1 % Pt/(5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -95 % TiO <sub>2</sub> )	41	40	3,57

Для всех образцов на кривых зависимости конверсии СО от температуры регистрируется гистерезис, наибольшая ширина которого наблюдается на образце 1 % Pt/TiO<sub>2</sub>, и далее постепенно уменьшается при увеличении содержания оксида железа (рис. 3).

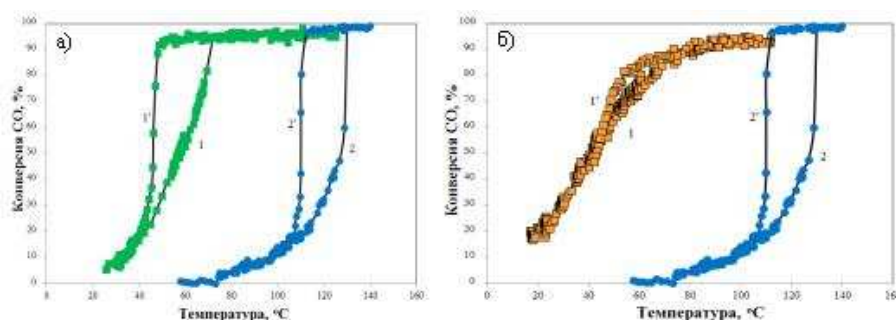


Рис. 3. Зависимость конверсии СО от температуры для катализаторов: 1 % Pt/(0,7 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-99,3 % TiO<sub>2</sub>) (а), 1 % Pt/(5 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-95 % TiO<sub>2</sub>) (б) при нагреве (1) и охлаждении (1') в сравнении с катализатором 1 % Pt/TiO<sub>2</sub> при нагреве (2) и охлаждении (2')

Следовательно, при нанесении платины на диоксид титана, модифицированный оксидом железа, происходит усиление взаимодействия платины с носителем, что приводит к увеличению дисперсности частиц платины и изменению ее электронного состояния. Это, в свою очередь, приводит к увеличению каталитической активности Pt/(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) катализаторов в реакции окисления СО по сравнению с катализаторами Pt/TiO<sub>2</sub>.

**Выполнение работы поддержано грантом РФФИ № 14-23-00037.**

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi X., Zang C., He H., Shou M., Tanaka K-I., Sugihara S., Ando Y. Activation of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts by structural transformation of Pt-sites // Catal. Lett. – 2006. – V. 107. – P. 1.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ГЕКСАФЕРРИТОВ И УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК В ГИГАЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН**

Е.Ю. Коровин, А.А. Павлова, Е.С. Пучков

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.И. Сусляев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [korovin\\_ey@mail.tsu.ru](mailto:korovin_ey@mail.tsu.ru)

**RESEARCH OF COMPOSITE MATERIALS ON BASIS OF NANOSIZED POWDERS  
OF HEXAFERRITES AND CARBON NANOTUBES AT GHZ FREQUENCY RANGE**

E.Yu. Korovin, A.A. Pavlova, E.S. Puchkov

Scientific Supervisor: Docent, PhD V.I. Suslyayev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [korovin\\_ey@mail.tsu.ru](mailto:korovin_ey@mail.tsu.ru)

***Annotation.** The article studied the electromagnetic properties of hexaferrite powder, carbon nanostructures and composites based on them. It is shown that the composite material based on carbon nanostructures hexaferrite and has a lower coefficient of reflection with a smaller thickness. Material based on carbon nanostructures hexaferrite and has a better impedance matching to the characteristic impedance of free space.*

Научной основой создания материалов с заданными электромагнитными характеристиками является функциональная связь электродинамических характеристик с химическим составом, кристаллографической структурой и технологией изготовления. В связи со сложностью получения общего решения эта фундаментальная задача требует новых подходов при создании современных композиционных материалов.

Необходимость разработки таких материалов возникает, в частности, при освоении терагерцового диапазона для разработки мобильной аппаратуры со сниженными весогабаритными характеристиками [1]. Успехи нанотехнологии, достигнутые в последнее время, доказали эффективность применения углеродных наноструктур в различных практических применениях. Важно отметить, что во многих случаях улучшение качественных показателей достигается относительно небольшими добавками углеродным наноструктур в разработанные ранее смеси [2–4]. Применение ферритов вместо искусственных магнитодиэлектриков на основе металлических порошков позволило существенно снизить толщины поглощающих слоев и их вес [5–6]. В настоящее время отмечается достижение предела в использовании чистых ферритовых материалов, поэтому представляет интерес разработать композиционный материал на основе ферритов с добавками углеродных наноструктур, которые могли бы эффективно работать как в свободном пространстве так и на металлической поверхности.

Для достижения поставленной цели методом СВЧ описанным в [7] были синтезированы исходные порошки гексаферритов W типа. Сверхвысокочастотным плазменным методом получены углеродные

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

наноструктуры, дополнительно подвергнутые ультразвуковой обработке. При расчете электромагнитных параметров материалов использовались соотношения полученные в [8]. Для выбора оптимальных концентрационных соотношений использовалась формула Максвелла – Гарнетта. Концентрации исходных компонент составили 30% весовой концентрации порошка гексаферрита, что соответствует 70% объемному содержанию, 2% весовой концентрации УНС в полимерной матрице. Для исследования электромагнитных характеристик композиционных материалов на основе смеси гексаферрит и УНС были изготовлены материалы с указанной выше концентрацией с заранее определенными толщинами (2,9 мм; 2,5 мм; 2,2 мм).

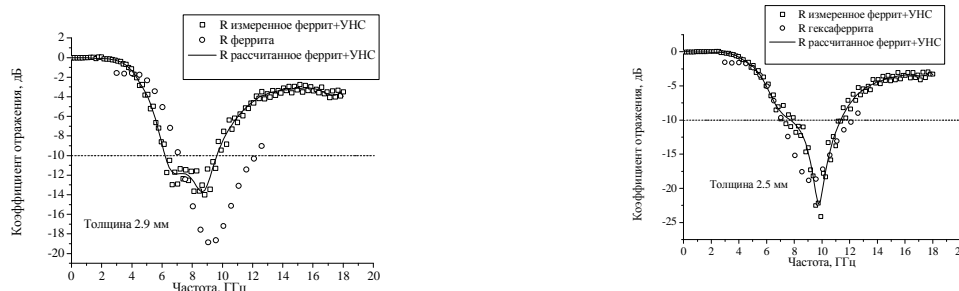


Рис. 1. Коэффициент отражения композиционного материала на основе гексаферрита и УНС в полимерной матрице (левый – толщина 2,9 мм, правый – толщина 2,5 мм)

Выбор данных толщин обусловлен многозначностью возможных вариантов построения конструкций из материалов, эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением. 2.9 мм – соответствует оптимальной толщине конструкции из композита на основе гексаферрита. 2.5 мм – соответствует случаю, когда минимальный коэффициент отражения композита гексаферрит-УНС расположен вблизи частоты с минимальным отражением для материала на основе чистого гексаферрита. Результаты измерений и моделирования представлены на Рис. 1, 2. Из Рис. 1 (левый) видно, что при одинаковых толщинах минимум коэффициента отражения сдвинут по частоте и имеет два горба, связанные с несимметрией резонансной кривой. На Рис.1 (правый) показано, что композиционный материал на основе гексаферрита и УНС имеет более низкий коэффициент отражения (на 5 дБ) при меньшей толщине. Дальнейшее изменение толщины приводит к уменьшению абсолютной величины коэффициента отражения и сдвигу минимума в область высоких частот, что обусловлено интерференцией волн в материале.

Измерения и моделирование электромагнитных характеристик композитов на основе смеси гексаферрит – УНС и «чистого» гексаферрита показали, что при одинаковых толщинах материал гексаферрит – УНС имеет двугорбый коэффициент отражения, который сдвинут по частоте. Наличие второго горба на частотной зависимости коэффициента отражения вызвана несимметрией резонансной кривой комплексной магнитной проницаемости. Уменьшение толщины исследуемого материала до 2,5 мм привело к смещению минимума коэффициента отражения до частоты 10 ГГц. Таким образом добавление УНС в магнитный материал приводит к снижению коэффициента отражения (для данного материала на 5 дБ) при более низкой толщине. Дальнейшее уменьшение толщины исследуемого материала приводит к смещению минимума в область высоких частот.

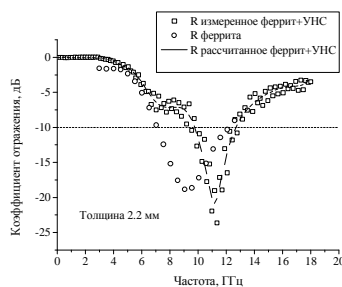


Рис. 3. Коэффициент отражения композиционного материала на основе гексаферрита и УНС в полимерной матрице (толщина 2,5 мм)

Таким образом, из выше сказанного можно заключить, что синтезированный материал может эффективно использоваться для снижения интенсивности электромагнитного излучения, обладая при этом относительно низкими коэффициентами отражения и прохождения.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-6957.2015.8*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Suslyayev V.I., Zhuravlev V.A., Dotsenko O.A. Electromagnetic properties of composites based on multiwall carbon nanotubes studied by THz-TDS and CW BWO-based spectrometer at different levels of peak THz power // CriMiCo 2013 – 2013 23rd International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, Conference Proceedings. P. 980–981.
- 2 Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I. Structural and Physical Properties of MWNT/Polyolefine Composites // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. – 2010. – V. 18. – P. 505–515.
- 3 Kuznetsov V., Moseenkov S., Ischenko A. et.al. Controllable electromagnetic response of onion-like carbon based materials // Phys. Stat. Sol. – 2008. – V. 245. – P. 2051–2054.
- 4 Slepian G.Ya., Shuba M.V., Maksimenko S.A., et al. Terahertz conductivity peak in composite materials containing carbon nanotubes: Theory and interpretation of experiment // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 8. – P. 205423-1-205423-6.
- 5 Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Itin V.I., et.al. Structure and static and dynamic magnetic properties of  $\text{Sr}(\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  hexaferrites produced by self-propagating high-temperature synthesis // Russian Physics Journal. – 2013. – V. 55. – Is. 8. – P. 869–877.
- 6 Suslayev V.I., Korovin E.Yu., Dotsenko O.A., et.al. Investigation of dynamic magnetic characteristics of composite mixes based on hexaferrite nanopowders // Russian Physics Journal. – 2008. – V. 51. – Is. 9. – P. 986–993.
- 7 Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Suslyayev V.I. et.al. Magnetic properties and microstructure of SHS-produced Co-containing hexaferrites of the  $\text{Me}_2\text{W}$  system // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2011. – V. 20. – Is. 3. – P. 200–207.
- 8 Brekhovskikh L.M. Waves in layered media. – M.: Academy of sciences, 1957. – 501 p.

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННЫХ LTCC МАТЕРИАЛОВ**Д.А. Пашков, Д.О. Тютюнькова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [pashk@tpu.ru](mailto:pashk@tpu.ru)**FEATURES OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF MODERN LTCC MATERIALS**D.A. Pashkov, D.O. Tyutyunkova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.M. Pogrebenkov

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

E-mail: [pashk@tpu.ru](mailto:pashk@tpu.ru)

**Annotation.** Many domestic electronics manufacturers use foreign LTCC materials in the absence of the Russian counterpart. Identification of the composition and structure of the materials is the first step in the development of LTCC material. Ceramic materials of DuPont and Ferro companies were researched in this work. The microstructure, consist and physical properties of the co-firing process were identified by the X-ray and microscope analysis. The components of foreign LTCC materials were identified as glass and corundum compositions with average particle size of 1-3 microns.

Для современных отечественных производителей электронных изделий широкой практикой стало использование зарубежных LTCC материалов. LTCC технология, сочетающая в себе возможности комбинирования и трехмерного моделирования материалов, позволяет при относительно низких температурах спекания (850-900°C) получать монолитные структуры материалов для использования в устройствах, работающих при высоких и сверхвысоких частотах. На отечественном рынке технической керамики сейчас существуют крупные производители высокотемпературной керамики НТСС, стеатитовой и форстеритовой керамики, которые конкурируют с аналогами зарубежных производителей и удовлетворяют потребности оборонного и космического комплекса. Однако производителей низкотемпературной керамики в России нет. Целью данной работы являлось исследование состава и структуры керамических лент низкотемпературной керамики современных мировых производителей для выявления материалов, которые в перспективе могли бы выступить в качестве основы отечественного материала LTCC.

Для исследования были выбраны два различных вида керамических лент, свойства которых указаны в таблице 1. Лента под номером 951 один из самых популярных LTCC материалов ("green tape"), производимых компанией DuPont [1]; лента L8 - продукт компании Ferro [2]. Оба поставщика предоставляют большой выбор золотых и серебряных паст металлизации, однако в ходе работы были использованы только сырые материалы, без металлизации и брикетирования. Толщина исследуемых образцов составляла: 165 мкм – для DuPont 951, 115 мкм – для Ferro L8.



Таблица 1

Свойства исследуемых керамических лент

№	Свойства	DuPont 951	Ferro L8
	<b>Физические</b>		
1.	Усадка по осям X,Y (%)	12,7±0,3	13
2.	Усадка по оси Z (%)	15±0,5	17
3.	ТКЛР (от 25 до 300°C), $\cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	5,8	6
4.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,1	3,1
5.	Теплопроводность, Вт/м*К	3,3	3
6.	Предел прочности на изгиб, МПа	230	275
	<b>Электрические</b>		
7.	Константа диэлектрической проницаемости (при 3ГГц)	7,8	7,3
8.	Тангенс угла диэлектрических потерь (при 3ГГц)	0,006	не указывается

В ходе работ исследуемые образцы сырых пленок были подвергнуты термическому анализу на синхронном термическом анализаторе Neizch STA449 F3 Jupiter, анализу микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе JEOL JCM – 6000 и рентгенофазовому анализу на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Керамические пленки обжигались на корундовых подложках в муфельной печи в окислительной атмосфере в соответствии с температурными режимами рекомендованными производителями. Для спеченных образцов провели анализ структуры, определили ТКЛР на оптическом dilatометре Neizch DIL 402 PC, а также определили особенности физико-химических превращений, происходящих в процессе обжига.

Результаты исследования микроструктуры образцов необожженных пленок отображены на рисунках 1 и 2. Гранулометрический состав порошков исходных материалов представлен в широком диапазоне от 0,2-1 мкм до 5-7 мкм. По результатам рентгенофазового и элементного анализа исходные материалы представляют собой порошки оксида алюминия и стекол различных составов. Стеклокомпоненты пленки DuPont 951 представлены оксидами группы PbO-CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O, однако стекла аналога Ferro L8 представлены бессвинцовым стеклом BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO.

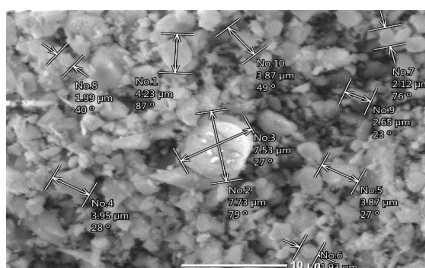


Рис. 1. Микроструктура пленки DuPont 951

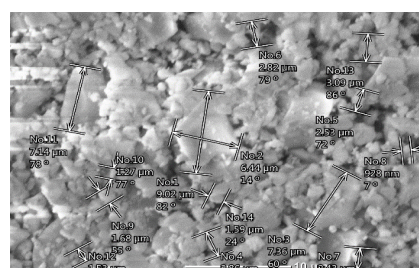


Рис. 2. Микроструктура пленки Ferro L8

Спеченные образцы керамики представляют собой структуры без открытых пор, поверхность которых составлена зернами оксида алюминия размером 2-5 мкм, окруженными монолитным слоем стеклокомпонентов. Структура спеченных LTCC образцов представлена на рисунках 3 и 4. В соответствии с результатами рентгенофазового анализа в процессе обжига для образца DuPont 951 происходят процессы спекания и кристаллизации анортита CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>, а для Ferro L8 – процессы

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

спекания и одновременной кристаллизации цельзиана  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  и волластонита  $\text{CaO-SiO}_2$ . По результатам проведенного исследования линейное расширение керамических лент выше представленного в документации продуктов:  $7,448 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  для DuPont 951 (выше на 28,4 %) и  $7,358 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  для Ferro L8 (выше на 22,6 %). Результаты синхронного термического анализа подтверждают процесс кристаллизации в обоих пленках при нагреве свыше  $800^\circ\text{C}$ .

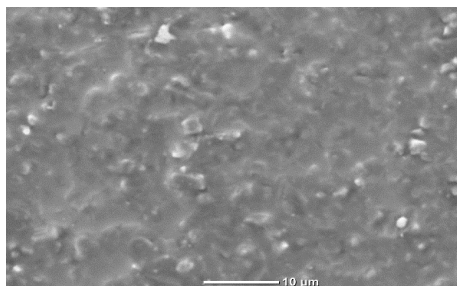


Рис. 3. Структура спеченного образца DuPont 951

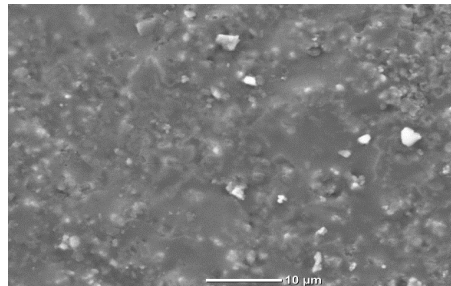


Рис. 4. Структура спеченного образца Ferro L8

Выводы. В соответствии с полученными результатами исследования можно утверждать, что образцы LTCC материалов мировых производителей представлены композициями стекла и оксида алюминия. Сырые ленты представлены органическими материалами, применяемыми в формовании керамических пленок: пленкообразователями, пластификаторами и диспергаторами, что подтверждено результатами синхронного термического анализа. Российский рынок химических материалов широко представлен данными веществами, что делает весьма доступным LTCC технологию для отечественных производителей. Керамический и стекольный наполнители для материала, который будет в дальнейшем работать в сверхзвуковом диапазоне частот, несомненно должны быть особой степени очистки. Оксид алюминия на российском рынке представлен компанией РУСАЛ и доступен в виде глинозема специальных марок. Компоненты для синтеза стекол на основе  $\text{Si-Ba-Pb-Na-K}$  могут быть использованы как в оксидной форме, так и в виде соединений, представленных на российском рынке химических веществ марок Ч, ЧДА, ХЧ. Порошки для керамических композиций должны состоять из частиц размером 1-2 мкм, допускается незначительное содержание фракций 3-7 мкм.

Керамические материалы на основе LTCC систем могут стать важной частью обеспечения потенциала развития электронной техники России и могут быть синтезированы из отечественных сырьевых материалов при проведении ряда дальнейших исследований по составлению стеклокомпозиций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DuPont 951 Product Data Sheet [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dupont.com/content/dam/assets/products-and-services/electronic-electrical-materials/assets/datasheets/prodlib/951.pdf>. – 25.02.15.
2. Ferro L8 Product Data Sheet [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ferro.com/non-cms/ems/EPM/content/docs/L8%20LTCC%20System.pdf>. – 25.02.15.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОГО  
СИНТЕЗА ОЗОНОБЕЗОПАСНОГО ХЛАДОНА R-125**Р.В. Петров, А.А. Зирка

Научный руководитель: с.н.с., д.х.н. С.И. Решетников

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

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [petrov@catalysis.ru](mailto:petrov@catalysis.ru)**STUDY OF REGULARITIES OF GAS-PHASE SYNTHESIS OF OZONE-FRENDLY  
REFRIGERANT R-125**R.V. Petrov, A.A. Zirka

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov

Boriskov institute of catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademica Lavrentieva str., 5, 630090

E-mail: [petrov@catalysis.ru](mailto:petrov@catalysis.ru)

**Annotation.** Gas-phase hydrofluorination of perchloroethylene to pentafluoroethane (R-125) in the presence of chromium-magnesium catalyst at 0.4 MPa and temperature 350°C is reported. On the base of the experimental data a hydrofluorination scheme including main product and by-product formation routes is deduced.

Галогенированные углеводороды применяются в качестве вспенивающего агента, пропеллента, огнегасителя, газообразного стерилизующего агента и, в основном, в качестве хладагента. В соответствии с Монреальским Протоколом о прекращении потребления хлорфторуглеродов, в настоящее время актуальной становится задача более подробного изучения процессов синтеза хладонов нового поколения [1, 2], в частности, пентафторэтана (R-125). Процесс получения R-125 из перхлорэтилена (ПХЭ) протекает в присутствии хромсодержащих катализаторов на различных носителях. В отечественной промышленности для этой цели используют хроммагниево катализаторы.

Целью данной работы было исследование кинетических закономерностей гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан на хроммагниево катализаторе.

Экспериментальные исследования по влиянию условий проведения реакции на глубину и скорость гидрофторирования перхлорэтилена (ПХЭ) изучали в проточной установке с неподвижным слоем катализатора (размера зерен катализатора 0,25-0,5 мм). Жидкий фтористый водород под давлением азота выдавливался из емкости, установленной на весах, и далее по капилляру поступал в термошкаф, нагретый до 120°C, где происходит испарение. Затем газообразный фтористый водород поступал в сатуратор, где насыщается ПХЭ. Степень насыщения регулировали температурой воды, подаваемой в рубашку сатуратора из термостата. Далее смесь реагентов поступала в U-образный реактор из никеля, обогреваемый электропечью с обдувом, где находится катализатор. Затем реакционная смесь снова поступала в термошкаф и через регулирующий вентиль при атмосферном давлении поступала на поглотители, где непрореагировавший HF и образовавшийся в результате реакции HCl замещались на воду и углекислый газ. После поглотителей по ходу реакции отбирали газообразные пробы реакционной

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

смеси, которые в режиме on-line поступали на анализ в хроматограф. В ходе эксперимента отбирали также пробы исходной реакционной смеси, пуская ее мимо реактора.

Анализ отсутствия влияния внутридиффузионного торможения на протекание процесса был сделан на основе критерия Вейса-Пратера (Weisz-Prater) [3]:

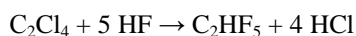
$$\hat{O}_s = \frac{d_z^2 \cdot k_{I\text{XЭ}}}{4 \cdot D_{\text{eff}}} < 1$$

где  $\Phi_s$  – модифицированный модуль Тиле;  $d_z$  – диаметр зерна, см.;  $k_{I\text{XЭ}}$  – константа скорости реакции псевдопервого порядка, 1/с;  $D_{\text{eff}}$  – коэффициент эффективной диффузии, см<sup>2</sup>/с.

Отсутствие влияние внешней диффузии было проверено по зависимости конверсии от скорости подачи реагентов в результате варьирования скорости их подачи и количества катализатора при сохранении постоянной величины времени контакта.

Исследование влияние условий на глубину и скорость гидрофторирования ПХЭ в присутствии хроммагниевого катализатора исследовали в следующих интервалах изменения параметров процесса:  $T=350^\circ\text{C}$ , давление от атмосферного до 0,4 МПа, соотношение  $\text{HF}:\text{ПХЭ} = 8\text{--}40$ , время контакта 1–15 секунд. Степень превращения ПХЭ составляла не более 99%.

Брутто реакция получения пентафторэтана гидрофторированием тетрахлорэтилена записывается в следующем виде:



Однако протекание процесса гидрофторирования сопровождается образованием более широкого набора веществ. На рисунке 1 представлена схема маршрутов всех термодинамически возможных реакций, которых насчитывается более 30 [4].

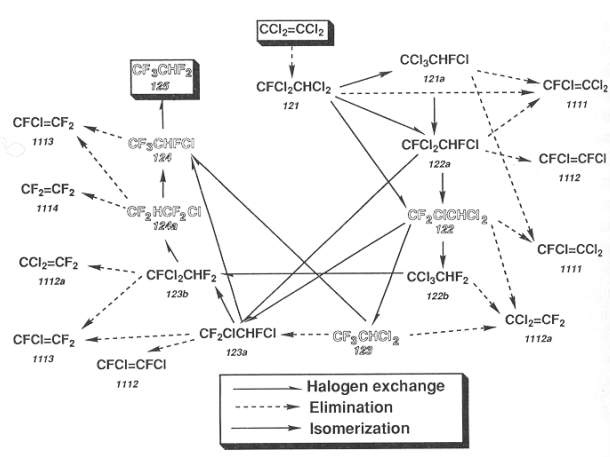


Рис. 1. Общая схема реакций синтеза R-125

Поэтому задачей данного исследования являлась конкретизация маршрутов протекания реакции на хроммагниево катализаторе.

По данным экспериментальных исследований основными продуктами реакции являлись следующие: фтортрихлорэтилен  $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$  (хладон R-1111), изомеры дифтордихлорэтилена  $\text{CFCl}=\text{CFCl}$  и  $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$  (R-1112 и R-1112a), дифтортрихлорэтан  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$  (R-122), изомеры трифтордихлорэтана  $\text{CHCl}_2-\text{CF}_3$  и  $\text{CHFCI}-\text{CF}_2\text{Cl}$  (R-123 и R-123a), изомеры тетрафторхлорэтана  $\text{CF}_3-\text{CHFCI}$  и  $\text{CHF}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$  (R-124 и R-

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

124а), целевой продукт – пентафторэтан  $\text{CF}_3\text{-CHF}_2$  (R-125). Побочные продукты: трифтортрихлорэтан  $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$  (хладон R-113), трифторхлорэтан  $\text{CH}_2\text{Cl-CF}_3$  (R-133а), тетрафтордихлорэтан  $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$  (R-114), тетрафторэтан  $\text{CHF}_2\text{-CHF}_2$  и его изомер  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$  (R-134, R-134а), а так же пентафторхлорэтан  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{Cl}$  (R-115).

При постоянной температуре с увеличением конверсии ПХЭ селективности по хладагентам R-1111 и R-122 снижаются, а по R-1112, R-123, R-124, R-113, R-114 проходят через максимум, следовательно, эти соединения являются промежуточными веществами. Селективности по хладагентам R-125, R-115 и R-133 возрастают и, следовательно, хладагенты R-125, R-115 и R-133 являются конечными продуктами синтеза. Наблюдаемые зависимости свидетельствуют в пользу того, что реакция гидрофторирования перхлорэтилена протекает по сложной параллельно-последовательной схеме, которая может быть представлена в следующем виде, аналогичном:

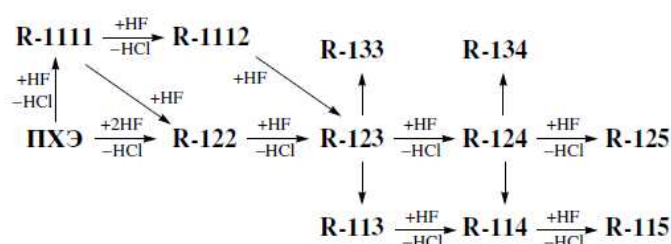


Рис. 2. Схема реакций процесса синтеза R-125 на Cr-содержащем катализаторе

Таким образом, на основании наблюдаемых зависимостей избирательности по отдельным продуктам от глубины общего превращения ПХЭ предложена схема протекания реакции, согласно которой на первом этапе из ПХЭ образуются R-122 и R-1111, причем от условий проведения реакции зависит какая из них преобладает.

Показано, что процесс синтеза хладагента-125 на Cr-Mg катализаторе протекает по сложной параллельно-последовательной схеме, которая состоит из реакций, включающих, помимо присоединения молекулы фтороводорода по двойной связи и последовательного замещения хлора на фтор, реакцию диспропорционирования, вследствие которой образуются побочные продукты.

*Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ 15-08-04789-а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manzer L.E. An overview of the commercial development of chlorofluorocarbon (CFC) alternatives // Catalysis Today. – 1992. – Vol. 13. – P. 13–22.
2. Исидоров В.А. «Озоновый кризис» и возможные экологические последствия его разрешения // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2001. – Т. 45. – С. 43–54.
3. Froment G.F., Bischoff K.B. Chemical Reactor Analysis and Design. New York: John Wiley and Sons, 1979. – 765 p.
4. Maximov B.N. Ozone relevant chladones in Russia // Fluorine notes. – 2002. – № 2. – С. 6–11.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ (ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ДЛЯ  
СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ  
КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ**

М.Ю. Петрушина

Научный руководитель: доцент, к.х.н А.И. Губанов

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

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, 630090

E-mail: mapet1003@mail.ru

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING A ZIRCONIUM TUNGSTATE  
(ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) FOR PRODUCE COMPOSITES WITH CONTROLLABLE THERMAL EXPANSION**

M.Yu. Petrushina

Scientific Supervisor: associate professor, candidate of science A.I. Gubanov

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 3, 630090

E-mail: mapet1003@mail.ru

**Annotation** Zirconium tungstate  $ZrW_2O_8$  with an isotropic negative thermal expansion over a wide temperature range from 0.3 to 1050 K is of a great scientific and technological interest. The using of such materials in the technology of composite materials allows obtaining composites with high strength properties due to different values of the expansion coefficient (CTE) of the initial materials. Usually, the synthesis of  $ZrW_2O_8$  is carried out by heating the mixture  $ZrO_2$  and  $WO_3$  above 1105 °C. However, it is difficult to control synthesis process and obtained high – quality  $ZrW_2O_8$  crystal because  $WO_3$  is easily volatilized at high temperatures. Whereas the hydrothermal synthesis allows to obtain  $ZrW_2O_8$  via relatively low temperature decomposition of the precursor  $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ . Also this paper present a new method for producing zirconium tungstate in the azeotropic mixture.

В настоящее время активное развитие интереса к изучению систем, содержащих оксиды циркония ( $ZrO_2$ ) и вольфрама ( $WO_3$ ), обусловлено уникальным свойством вольфрамата циркония ( $ZrW_2O_8$ ) – материала с отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР),  $\alpha = -9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , от -273 до 770 °C [1]. Материал является перспективным для создания композитов, как с заданными дилатометрическими свойствами, так и обладающими сверхпрочными характеристиками. Введение дисперсных частиц, обладающих отрицательным коэффициентом теплового расширения, в материал приводит к упрочнению материала благодаря возникающим внутренним сжимающим напряжениям на границе раздела фаз за счет разницы коэффициентов теплового расширения исходных компонентов. Новые материалы на основе  $ZrW_2O_8$  могут быть использованы в различных областях: авиастроение, ракетостроение, электроника. Синтез вольфрамата циркония сопряжен с рядом трудностей – он является метастабильным при температурах ниже 1105 °C и термодинамически стабильным в узком температурном интервале до 1257 °C.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Традиционно  $ZrW_2O_8$  получают твердофазной реакцией между оксидом циркония (IV) и оксидом вольфрама (VI) при температурах выше  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако, данный метод имеет существенный недостаток: испарение вольфрама при высоких температурах, приводящее к нарушению стехиометрии вольфрамата циркония и, как следствие, наличию примесей в порошке. Так же к числу недостатков данного метода можно отнести продолжительность протекания реакции и низкую однородность получаемого вещества. На сегодняшний день получение вольфрамата циркония при низких температурах возможно только химическими методами, среди которых следует выделить золь – гель метод и метод химического осаждения. Однако каждый из этих способов имеет свои недостатки, среди которых можно отметить: агломерация порошка при получении золь-гель методом и химическим осаждением; а так же продолжительное время старения золя. По этим причинам становится актуальной задача разработки новых методов синтеза  $ZrW_2O_8$  при относительно низких температурах (до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), где  $ZrW_2O_8$  кинетически стабилен. Один из таких методов - гидротермальный синтез, когда получение  $ZrW_2O_8$  осуществляется посредством относительно низкотемпературного разложения прекурсора.

Гидротермальный метод синтеза  $ZrW_2O_8$  осуществляли в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем. В качестве исходных компонентов для получения прекурсора 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 8 М  $HCl$ . Гидротермальный синтез осуществлялся при температуре  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 48 часов. Полученный прекурсор  $ZrW_2O_7(OH, Cl) \cdot 2H_2O$  отфильтровывали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили при температуре  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для получения монофазного порошка  $ZrW_2O_8$  синтезированный прекурсор отжигали при температуре  $570\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа на воздухе.

Для изучения фазового состава, параметров кристаллической структуры полученного гидротермальным методом прекурсора, проводились рентгеновские исследования на дифрактометре «Дрон RM4». Рентгенофазовый анализ продуктов термолитиза был проведен в соответствии с данными, приведенными в картотеке PDF для чистых веществ. Полученная дифракционная картина показала чистый и монофазный прекурсор  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$  (Рис.1).

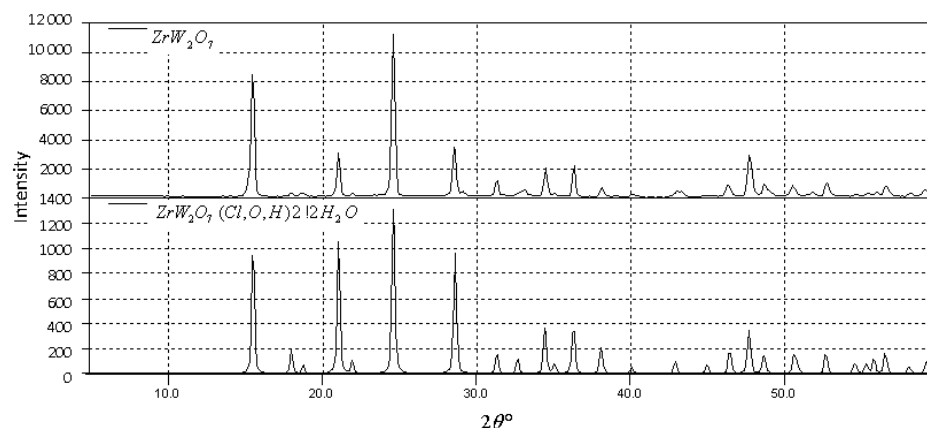


Рис. 1. Порошкограмма  $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) показала, что на экспериментальной кривой регистрируются несколько пиков: эндотермические при  $200$  и  $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$  и экзотермические пики при  $555$  и



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

794 °С. Причем потерей массы сопровождается только первый пик (Рис.2). Экзотермический пик при 555 °С сопровождается выделением тепла, что связано с формированием кристаллической структуры, соответствующей кубическому вольфрамату циркония.

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что порошок  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  состоит из сросшихся и единичных частиц игловидной формы, средний размер отдельных частиц равен 50 нм.

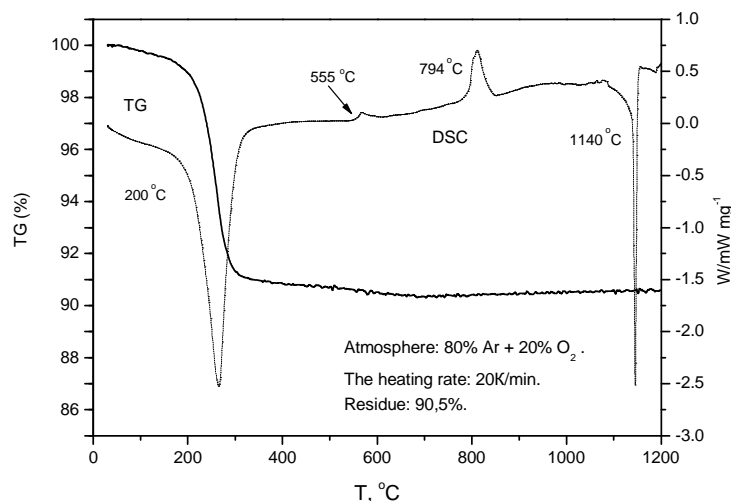


Рис. 2. ТГ-ДСК анализ  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Дилатометрические исследования, осуществляемые на кварцевом механическом дилатометре, показали, что полученный материал имеет отрицательный коэффициент теплового расширения в температурном интервале от 70 до 800 °С.

В рамках данной работы так же был опробован новый метод синтеза прекурсора вольфрамата циркония при относительно низких температурах путем длительного взаимодействия при температуре кипения азеотропной смеси  $\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ . В качестве исходных компонентов использовались: оксихлорид циркония  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.); вольфрамат натрия в двухводный  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.); соляная кислота  $\text{HCl}$  (ос. ч. «20-4»); вода дистиллированная. К навеске, состоящей из исходных солей, в необходимом количестве добавляли 200 мл азеотропного раствора. Стеклона колба, с полученным раствором помещалась на магнитную мешалку, с закрепленным на ней обратным холодильником. Смесь продолжительное время нагревалась при температуре 110 °С при постоянном помешивании.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что твердая фаза состоит из  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$ . Концентрация циркония составляет 4.6 % от исходного. Таким образом, можно сделать вывод, что предложенным способом получен технически чистый порошок вольфрамата циркония (содержание примеси не более 5 %).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, A. W. Sleight Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 kelvin in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ .// Science. –1996. – V. 272. – P. 90–92.

**ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИОКСИЛАТА НАТРИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ГЛИОКСАЛЯ**М.А. Поздняков, К.В. Рубцов, А.А. Сорванов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [mks123@yandex.ru](mailto:mks123@yandex.ru)**OBTAINING OF SODIUM GLYOXYLATE FROM OXIDATION PRODUCTS OF GLYOXAL**M.A. Pozdniakov, K.V. Rubtsov, A.A. Sorvanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [mks123@yandex.ru](mailto:mks123@yandex.ru)

**Annotation.** Oxidation of glyoxal by nitric acid in the presence of hydrochloric acid was carried out for the synthesis of glyoxylic acid. Different amounts of calcium carbonate were added to the reaction mixture when the oxidation reaction was over to find optimal conditions of precipitation of glyoxylic acid in form of its calcium salt. The formed precipitates were filtered, dried and its composition was analyzed by Atomic Emission Spectroscopy. It was shown, that it is enough to know total acidity of reaction mixture for determine amounts of calcium carbonate for precipitation of glyoxylic acid with maximum yield. Sodium carbonate was added to convert the calcium salt in sodium one. The solution was filtered and the liquid was evaporated. The IR spectrum of the sodium salt has been registered and compared with IR-spectrum of standard sample. Purity was confirmed by Carl-Fisher titration, titration in organic-water medium and atomic emission spectroscopy ( $\text{Na}^+$ ).

Глиоксалева кислота (ГК) и её соли (глиоксалаты) как компоненты органического синтеза находят широкое применение в следующих областях:

- получение синтетического ванилина (до 50% объёма производимой кислоты);
- получение анестетиков (аллантаин), антибиотиков амоксицилинового ряда, препаратов для кардиологии (атенолол и производные);
- синтез биоразлагаемых полимеров;
- производство агрохимикатов;
- производство косметических средств;
- в специальной химии (ракетное топливо, бризантные вещества).

Целью работы является получение глиоксалата натрия (ГН) с максимальными выходами, включая осаждение ГК в виде малорастворимой кальциевой соли из агрессивной среды окисления глиоксала. Ранее нами было показано, что выделять кислоту из смеси продуктов окисления можно при строгом контроле pH среды. Однако точное измерение pH гетерогенной системы затруднительно и поэтому осадок загрязнен оксалатом кальция [1]. Мы разработали метод осаждения глиоксалевой и щавелевой кислот (побочный продукт) без разделения по диапазонам pH. На следующих стадиях можно проводить анализ смеси на содержание катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , которые будут принадлежать именно глиоксалату кальция

из-за значительных различий в растворимости кальциевых солей и переводить в натриевую соль именно его.

### 1. Осаждение глиоксалевой и щавелевой кислот.

Глиоксалева и щавелева кислоты, содержащиеся в смеси продуктов окисления глиоксала, взаимодействует с карбонатом кальция по схеме (рис. 1).

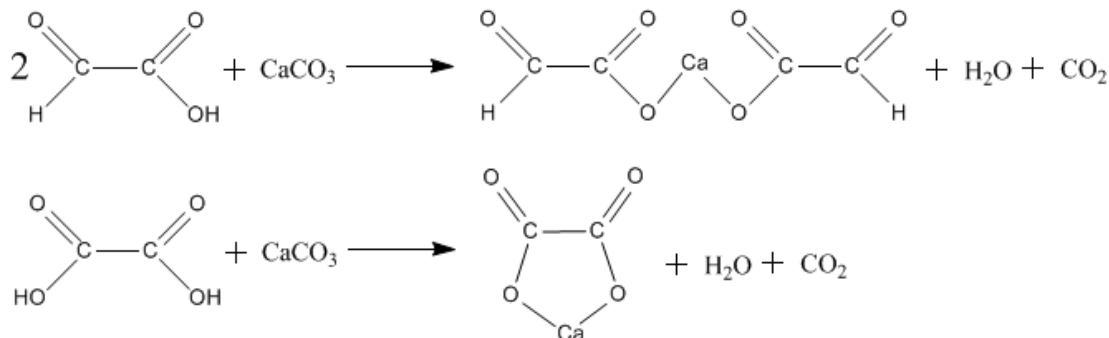


Рис. 1. Схема осаждения органических кислот карбонатом кальция

К 30 мл реакционной смеси при перемешивании вносили разное количество  $\text{CaCO}_3$ . Образующийся осадок фильтровали, определяли pH фильтрата, осадок промывали 10 мл дистиллированной воды, сушили под вакуумом до постоянной массы. Навеску сухого осадка взмучивали в точном объеме дистиллированной воды. При этом в раствор полностью переходит кальциевая соль глиоксалева кислоты, а оксалат кальция отделяли центрифугированием.

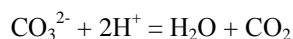
Таблица 1

Данные АЭС и pH-метрии в опытах по осаждению ГК

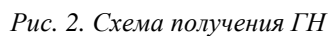
Количество добавленного $\text{CaCO}_3$ , моль	Содержание глиоксалата кальция, %	pH фильтрата
0,0401	26,39	1,42
0,0499	62,21	1,57
0,0534	64,49	1,67
0,0567	64,83	1,83
0,0601	67,89	1,91
0,0633	69,04	2,30
0,0662	68,85	5,78
0,0700	67,51	6,15
0,0733	66,15	6,15
0,0766	63,39	6,16
0,0800	60,74	6,54
0,0900	53,26	6,68
0,1000	46,59	6,68

Содержание глиоксалата кальция определяли методом АЭС, причем его количество в смеси увеличивается по мере увеличения количества  $\text{CaCO}_3$  (осадитель) до полного осаждения ГК. Дальнейшее добавление осадителя приводит к снижению доли глиоксалата кальция (таблица 1) и резкому увеличению pH среды. Это происходит по завершении реакций кислот с  $\text{CaCO}_3$ , причем глиоксалат кальция осаждается в последнюю очередь при более высоких значениях pH. Таким образом, для полного выделения ГК в виде её кальциевой соли достаточно определить общую кислотность смеси продуктов окисления кислотно-

основным титрованием, что позволяет рассчитывать эквивалентное количество  $\text{CaCO}_3$  по уравнению:



**2. Синтез глиоксалата натрия.** Смесь кальциевых солей известного состава взмучивали в объеме дистиллированной воды и добавляли по каплям раствор карбоната натрия. Из-за значительной разницы в растворимости (1000 раз) в реакцию преимущественно вступает более растворимый глиоксалат кальция (рис.2). После добавления карбоната натрия, раствор, содержащий ГН фильтруют, а фильтрат упаривают.



**РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА  
УДАЛЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОКСИДА АММОНИЯ**

Е.Д. Попова, Е.С. Журавкова, О.А. Немцова

Научный руководитель: инженер-исследователь Н.В. Маланова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: malanova.nat@yandex.ru

**CALCULATION OF EQUILIBRIUM CONCENTRATIONS OF CALCIUM IONS  
TO REMOVE CALCIUM BICARBONATE FROM WATER SOLUTIONS USING AMMONIUM  
HYDROXIDE**

E.D. Popova, E.S. Zhuravkova, O.A. Nemtsova

Scientific Supervisor: research engineer N.V. Malanova

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

E-mail: [malanova.nat@yandex.ru](mailto:malanova.nat@yandex.ru)

***Annotation.** The paper presents an algorithm of calculating of the calcium ions equilibrium concentration to remove calcium bicarbonate aqueous solutions using ammonium hydroxide. The program «P2S2R3KA» was used to calculate it. The obtained values of calcium ions equilibrium concentration in the water solution with a low content of  $NH_4OH$  indicate a high flow rate of the process.*

Жесткость воды – общая проблема для муниципальных систем водоснабжения, промышленных предприятий и тепловых станций. Особенно чувствительна данная проблема там, где для хозяйственно-питьевого водоснабжения используют подземные и грунтовые воды. Например, в Западно-Сибирском регионе для водоснабжения, в основном, используются подземные воды, которые характеризуются жесткостью, обусловленной наличием в составе минеральных примесей до 70-80 % гидрокарбоната кальция. Ионы кальция и магния, обуславливающие жесткость воды, образуют малорастворимые соединения, инкрустирующие поверхности теплообменных аппаратов, теплоэнергетических установок, трубопроводов, что приводит к резкому снижению эффективности их работы, перерасходу топлива, частым остановкам для чистки. Для использования таких подземных вод в питьевых и технических целях необходимо применение водоподготовки с обязательной стадией умягчения воды. Нами был предложен способ удаления гидрокарбоната кальция из подземных вод с применением микропузырьковой обработки и гидроксида аммония [1,2].

Для проектирования аппаратов, реализующих данный способ в технологическом процессе, необходимо определить их конечные размеры – высоту, диаметр, поверхность контакта фаз. Для определения поверхности контакта фаз может быть использовано уравнение массопередачи, которое для рассматриваемой системы имеет вид:

$$M = K_y \cdot F(y - y^*),$$

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

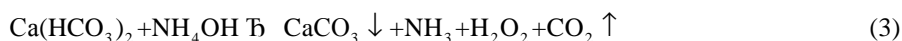
где  $M$  – масса переносимого вещества через границу раздела фаз;  $K_y$  – коэффициент массопередачи;  $F$  – поверхность контакта фаз;  $(y-y^*)$  – движущая сила процесса.

Движущая сила процесса массопередачи  $(y-y^*)$ , как мера отклонения системы от равновесия, является функцией пересыщения системы по иону  $\text{Ca}^{2+}$ , которое можно выразить через абсолютное значение:

$$\Delta C = C_{\text{Ca}^{2+}} - C_{\text{Ca}^{2+}}^*,$$

где  $C_{\text{Ca}^{2+}}^*$  – равновесная концентрация ионов кальция.

Для определения равновесных концентраций ионов кальция, можно воспользоваться законом действующих масс. С помощью определителя Грама были определены независимые реакции удаления гидрокарбоната кальция из водных растворов с использованием гидроксида кальция [3]:



Тогда константы равновесия для перечисленных реакций можно представить в следующем виде:

$$K_{c1} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{CO}_2]};$$

$$K_{c2} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}_2]};$$

$$K_{c3} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+]}$$

Полученную систему уравнений решали с применением программы расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде («П2С2Р3КА»), блок-схема которой представлена на рис.1. На программу получено Свидетельство государственной регистрации программы для ЭВМ [4].

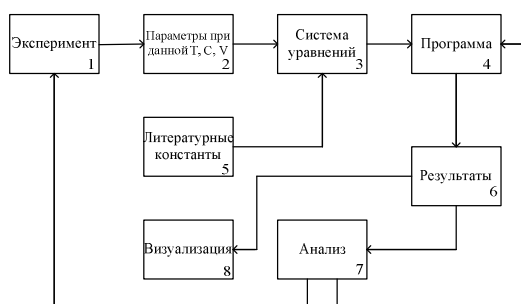


Рис. 1. Блок-схема программы «П2С2Р3КА»

Полученные значения констант равновесия позволили рассчитать равновесные концентрации ионов кальция в растворе в зависимости от содержания гидроксида аммония. В таблице 1 приведены равновесные концентрации ионов кальция при введении в раствор от 0,03 до 0,025 % мас. гидроксида аммония.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Резкое уменьшение равновесной концентрации ионов кальция в воде при незначительном содержании  $\text{NH}_4\text{OH}$  в растворе указывает на высокую скорость протекания процесса. Это хорошо иллюстрирует рис. 2.

Таблица 1

*Зависимость равновесных концентраций ионов кальция от содержания гидроксида аммония в воде*

Содержание $\text{NH}_4\text{OH}$ в воде, % мас.	Равновесная концентрация ионов кальция, мг/дм <sup>3</sup>
0	84,2
0,003	47,3
0,006	29,3
0,012	3,2
0,019	1,6
0,025	1,0

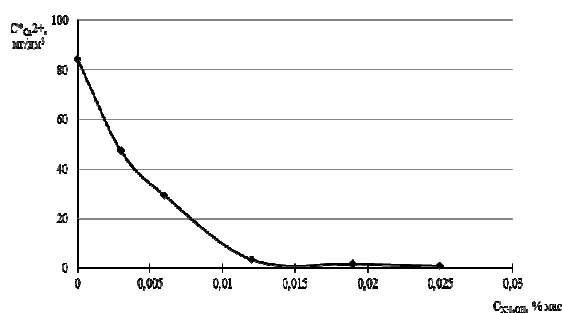


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в модельном растворе от содержания гидроксида аммония

Таким образом, рассчитанные равновесные значения при известных начальных концентрациях ионов кальция позволяют определить поверхность контакта фаз для процесса удаления гидрокарбоната кальция с использованием гидрокарбоната кальция.

**Работа выполнена по теме 7.1326.2014.**

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маланова Н.В., Коробочкин В.В., Косинцев В.И. Применение микропузырьковой обработки для снижения жесткости воды // Известия Томского политехнического университета. – 2014 – Т. 324 – №. 3. – С. 108–111.
2. Маланова Н.В., Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Микрогетерогенные процессы в технологии умягчения подземных вод Западной Сибири // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014 – Т. 57 – №. 1.
3. Маланова Н.В., Косинцев В.И., Сечин А.И. Физико-химические основы устранения солей временной жесткости при применении жидкофазного катализатора // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №6. – С.1–7.
4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009611006. Программная система расчета равновесных концентраций карбоната кальция в аммиачной среде (П2С2Р3КА) / М.Ю. Катаев, С.П. Журавков, Н.В. Маланова



**HIGH TEMPERATURE AND HEAT INSULATED CALCIUM SILICATE MATERIALS**

Yu.S. Pugovkina, A.Yu. Ostroumova, I.E. Rymanova

Scientific Supervisor: Senior Lecturer of department of Silicate and Nanomaterials Technology

V.A. Kutugin

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

E-mail: [button\\_tomsk@mail.ru](mailto:button_tomsk@mail.ru)**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СИЛИКАТ – КАЛЬЦИЕВЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**Ю.С. Пуговкина, А.Ю. Остроумова, И.Е. Рыманова

Научный руководитель: старший преподаватель кафедры ТСН В.А. Кутугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [button\\_tomsk@mail.ru](mailto:button_tomsk@mail.ru)

**Annotation.** *Силикат – кальциевые плиты датской фирмы «Skamol» превосходят по всем теплоэнергетическим характеристикам отечественные материалы, но их стоимость весьма высока за счет импорта. Так как для производства подобных материалов используется дешевое и распространенное сырье, целью данной работы является исследование возможности получения силикат – кальциевых термостойких материалов на основе местного сырья. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: 1. Исследовать образцы силикат – кальциевых материалов датской и китайской компаний для установления их минералогического и фазового состава; 2. Исследовать влияние состава и режима гидротермальной обработки на состав и свойства синтезируемых силикат – кальциевых материалов. Промышленные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии. По результатам данных была выдвинута гипотеза разработки технологии, которая позволяет получить отечественный аналог исследуемого образца. Полученные по разработанной технологии образцы превосходят по своим характеристикам выпускаемые в настоящее время российские материалы. Дальнейшее развитие данной технологии позволит получить сверхлегкие материалы с высокими прочностными характеристиками.*

Currently heat – resistant materials, with an operating temperature of 500 °C, are limited on the construction and heat-and-power insulation product market. Vermiculite slabs, mineral wool products and perlite plates can be referred to domestic materials. However, all of them have essential drawbacks. As an alternative there are Danish plates of the company «Skamol» which possess high characteristics. Production of such plates isn't presented in Russia so far and the cost of the imported materials is very high. Thereby, the purpose of our study is to research the production possibility of heat-resistant calcium silicate materials on the basis of local raw materials. To achieve the purpose the following objectives were as follows: 1. To research calcium silicate samples of Danish and Chinese companies for determination of their mineralogical and phase composition; 2. To

research effect of the composition and mode of hydrothermal treatment on the composition and properties of the synthesized calcium silicate materials.

We began the research of industrial samples with the phase composition determination based on the X-ray diffraction analysis method (XRD). Decryption of X-ray diffraction pattern data allows us to draw a conclusion that these materials are mainly composed of calcium silicate hydrate named xonotlite. The high-temperature behavior of the material was studied on sample tiles of 10\*10\*2,5 cm in size calcinated in the blind roaster up to the temperature of 1000 °C with an exposure of two hours. Both industrial samples kept integrity and size, the mass decreased on average by 10 %. Subjectively, the Skamol sample is stronger than the Chinese one. In addition, the Skamol sample was researched by the method of Differential scanning calorimetry (DSC). There is a thermogram of the Skamol sample in Fig. 1. The wollastonite crystallization process is presented in terms of an insignificant exo-effect under 805 °C. [1]

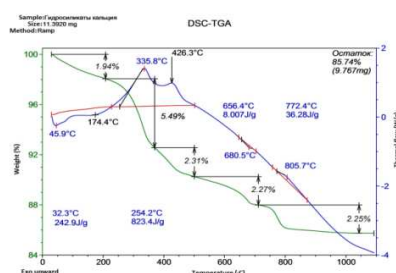


Fig. 1. Differential scanning calorimetry results of Skamol Super-Isol sample

The hypothesis of technology development was made according to the results of the conducted researches: the researched material can be obtained by means of water suspension autoclave processing prepared by intergrinding of silicic rock and lime. Based on the reaction of xonotlite production  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \times \text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  the mixture ratio was 1:1. The same ratio is indicated in the specification of manufacturers. To obtain suspension of a proper consistency, some compositions with different amount of water were prepared. The received compound was dispersed in a planetary laboratory ball mill under the different modes. Fiber in the amount of 2 % of mass was introduced into a part of slurry dry, then poured in metal forms (sizes of 10\*10\*2,5 cm) and subjected to hydrothermal processing according to the modes: 16 atm.6 h. and 12 atm.6 h. The most appropriate samples were researched by XRD and DSC methods and also calcinated under 1000 °C. The samples withstood calcinating without structure destruction. Results of comparative X-ray diffraction patterns of the synthesized sample under 16 atm. and the sample of Skamol are provided in Fig. 2. Crystalline perfection of sample is noted to be worse, but all the main peaks are shown on the X-ray diffraction pattern.

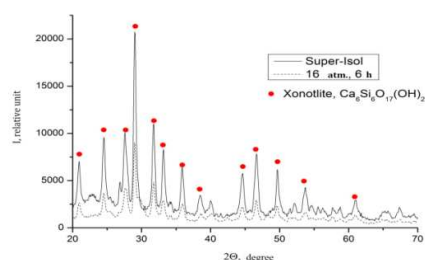


Fig. 2. XRD results of the synthesized sample under 16 atm. and Super-Isol

On comparison thermograms there is an exo-effect enhancement in the range of 800-850 °C indicating the incomplete xonotlite formation process under existing conditions that leads to wollastonite crystallization from synthesized components.

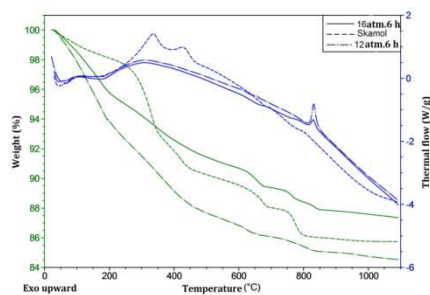


Fig. 3. Comparison thermograms of the received materials under 12 and 16 atm. and Skamol sample

Table 1

Comparison characteristics of the received samples

	Density, kg/m <sup>3</sup>	Thermal conductivity, Wt/m·K	Strength, MPa
Skamol	225	0,076	2,6
16 atm., composition 1	370	0,106	3,5
16 atm., composition 5	310	0,086	2,9
12 atm., composition 1	420	0,120	4,1
12 atm., composition 5	390	-	3,8

Based on the data we conclude that calcium silicate product synthesis should be carried out under 16 atm. with intensive grinding of raw materials. The received samples are characterized with higher density, respectively, with durability and heat conductivity. Upon heating up to 1000 °C the sizes and strength of the samples remain unchangeable.

Heat-resistant calcium silicate material obtaining based on local raw materials was studied. The samples, with significantly better characteristics than the materials produced in Russia, were received. Further technology development will allow us to produce ultralight materials with high structural characteristics.

#### LIST OF REFERENCES

1. Khavkin L.M. Tehnologiya silikatnogo kirpicha. – M. – 1982. – 264 c.
2. Akateva L.V. Sintez fiziko i himicheskie svoystva ksonotlita vollastonita: dis. kand. him. nauk. – Moskva. – 2003. – 12 c.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА MAX - ФАЗ  $Ti_3SiC_2$  и  $Nb_2AlC$** 

В.Л. Радишевский, О.К. Лепакова., Афанасьев Н.И.

Научный руководитель: д.ф. - м.н. Н.И. Афанасьев

Томский Научный Центр Российской Академии Наук

Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3, 634021

E-mail: [af42@yandex.ru](mailto:af42@yandex.ru)

**SINTESIS, STRUCTUR EAND PROPERTIS OF MAX - PHASES  $Ti_3SiC_2$  и  $Nb_2AlC$** 

V.L. Radishevsky, O.K. Lepakova, N.I. Afanas'ev

Scientific Supervisor: Dr. N.I. Afanas'ev

Tomsk Scientific Centre, SB RAS,

Russia, Tomsk, Academic Prospectus 10/3, 634021

E-mail: [af42@yandex.ru](mailto:af42@yandex.ru)

**Annotation.** *The Structure, phase composition and properties of the MAX - phases  $Ti_3SiC_2$  и  $Nb_2AlC$  received by self – propagating high – temperature synthesis have been investigated.*

Создание новых материалов и технологий их производства является одной из важных научных и прикладных задач физического материаловедения. При разработке таких материалов особый интерес представляют материалы нового класса - MAX - фазы. Это тройные соединения, которые отвечают общей формуле  $M_{n+1}AX_n$ , где М - переходный металл; А-элемент IIIA или IVA группы периодической системы элементов, Х - углерод или азот (или оба). Отличительная особенность этих материалов заключается в строении гексагональных кристаллических решёток, в которых слои атомов элементов М и А чередуются в определённой последовательности, а атомы углерода (или азота) располагаются в октаэдрических порах между атомами элемента М. Особенности строения их кристаллических решёток обуславливают уникальное сочетание в таких материалах свойств металла и керамики. Для получения материалов на основе MAX - фаз используют различные методы [1-5]. Основным методом получения материалов на основе MAX - фаз является спекание, которое требует больших затрат энергии и времени. Альтернативой спеканию является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В настоящей работе изучены фазовый состав, микроструктура и некоторые свойства СВС – материалов на основе MAX - фаз:  $Ti_3SiC_2$  и  $Nb_2AlC$ . Для приготовления реакционных смесей использовали порошки титана марки ТПП8, кремния марки КР-1 (<20мкм), углерода марки ПМ75 (<0,033 мкм), ниобия (ТУ 48-4-284-73, >63) и алюминия марки АСД4.

Фазовый состав СВ - синтезированных материалов определяли на дифрактометре ДРОН-2 ( $CoK\alpha$  - излучение). Для изучения микроструктуры использовали оптический (Axiovert 200M, Karl Zeiss) и растровый электронный (SEM515, Philips) микроскопы. Для определения концентрации компонентов применяли микрорентгеноспектральный анализ (CAMEBAX MICROBEAM).

На рис. 1 представлена термограмма горения состава Ti-Si-C ( $Ti_3SiC_2$ ). Максимальная температура горения составляет  $(2373 \pm 25)$  К, что заметно ниже адиабатической температуры горения (3008 К), но

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

выше температур плавления титана (1937 К), кремния (1723 К), а также двойных и тройных эвтектик в исследуемой системе.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-Si-C с избытком кремния приводит к образованию композиционного материала  $Ti_3SiC_2$  – (12-18) об % TiC (табл. 1).

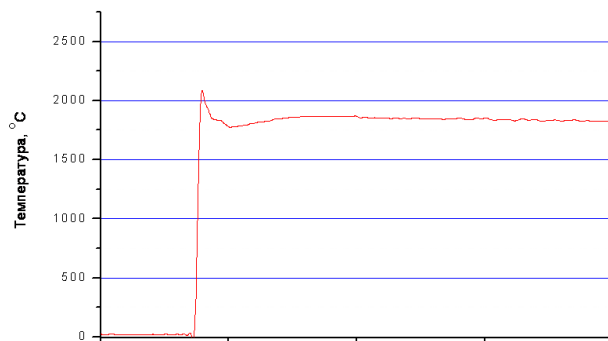


Рис. 1. Термограмма процесса горения системы Ti – Si – C

Наблюдаются также следы силицидов TiSi и  $TiSi_2$ . После дополнительного спекания продукта СВС в виде образца или порошка, полученного размолотом, при температуре 1473К в течение 4ч в вакууме  $10^4$  мм. рт. ст. содержание фазы  $Ti_3SiC_2$  повышается до 92-98 об %, а фазы TiC соответственно понижается. Следы силицидов при этом сохраняются. Увеличение температуры отжига до 1673 К при сохранении продолжительности спекания приводит к образованию однофазного материала  $Ti_3SiC_2$ .

Таблица 1

Фазовый состав композитного материала в зависимости от режима обработки

№ п/п	Режим обработки	Фазовый состав, об. %		
		$Ti_3SiC_2$	TiC	$TiSi_2$
1.	СВС (пористый продукт)	82-88	18-12	Следы
2.	СВС + спекание пористого продукта при 1423 К, 4 ч	92-93	7	Следы
3.	СВС + дробление и помол пористого продукта + спекание порошка при 1473 К, 4 ч	93	7	Следы
4.	СВС + дробление и помол пористого продукта + спекание порошка при 1673 К, 4 ч	100	Следы	

На рисунке 2 приведены микроструктуры изломов СВС – композиционного материала  $Ti_3SiC_2+15$ об. % TiC после механических испытаний на сжатие. Видно, что материал под нагрузкой претерпел интер- и транскристаллитное расслоение.

Горение смеси стехиометрического состава  $2Nb+Al+C$  протекает в спиновом режиме. Согласно данным рентгенофазового анализа основной фазой в синтезированном продукте является  $Nb_2AlC$ , присутствуют NbC и интерметаллид ниобия. На рисунке 3 приведена структура поверхности излома. Видны характерные для МАХ - фаз зёрна в виде пластин. Поскольку образец не был предварительно деформирован, то слоистая структура его зёрен не выявляется.

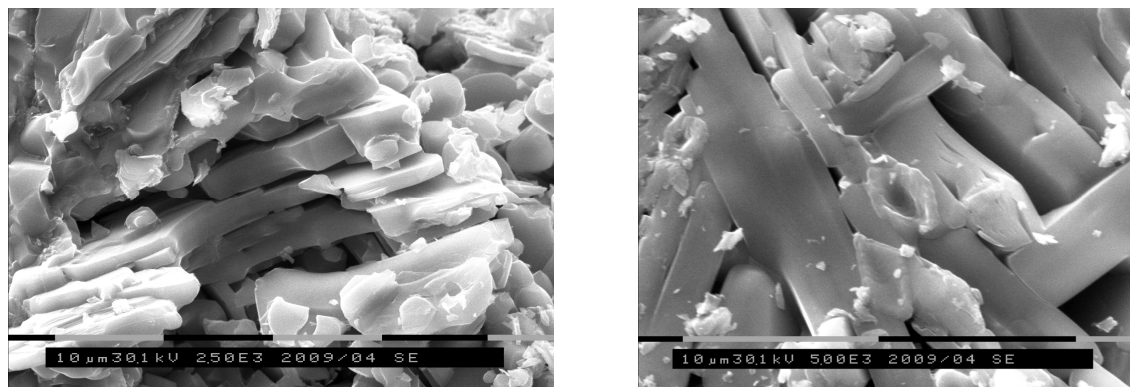


Рис. 2 Структура излома СВС - образца  $Ti_3SiC_2+15об. \% TiC$  после механических испытаний

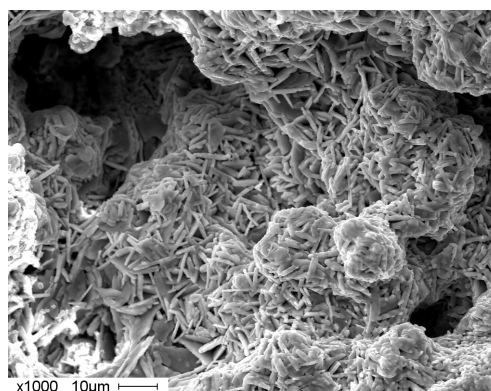


Рис.3. Структура излома СВС - образца  $Nb_2AlC$

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы на основе МАХ - фаз  $Ti_3SiC_2$  и  $Nb_2AlC$ . Установлены режимы СВ - синтеза, обеспечивающие в материале максимальное содержание фаз  $Ti_3SiC_2$  и  $Nb_2AlC$ .

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic:  $Ti_3SiC_2$  // J. Am. Ceram. Soc. – 1966. – V.79 – P. 1953–1956.
2. Goto T., Hirai T. Chemically Vapor Deposited  $Ti_3SiC_2$  // Mater.Res.Bull. – 1987. – V.22. – P. 1195–1201.
3. Sun Z., Zhang Y., Zhou Y. Synthesis of  $Ti_3SiC_2$  Powder by a Solid-Liquid Reaction Process // Scr. Mater. – 199. – V.41. – №1. – P. 61–66.
4. Sun Z., Zhou Y. Fluctuation Synthesis and Characterization of  $Ti_3SiC_2$  Powders // J. Mater. Res. Innovated. – 1999. – V2. – P. 227–231.
5. Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Восстановительный твердофазный синтез карбосилицида титана  $Ti_3SiC_2$  // Неорганические материалы. – 1997 – Т. 33. – №6. – С. 691–693.
6. Salama I., El-Raghy T., Barsoum M.W. Synthesis and mechanical properties of  $Nb_2AlC$  and  $(Ti, Nb)_2AlC$  // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 347. – P. 271–278.
7. Chunfeng Hu, Fangzhi Li, Jie Zhang.  $Nb_4AlC_3$ . A new compound belonging to the MAX - phases // Scripta Materials. – 2007. – V. 57. – P. 893–896.



**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ  
И ОКСИГИДРООКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ  
ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД**

В.А. Романенко, К.И. Мачехина, Е.Н. Грязнова

Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. Л.Н. Шиян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: mauthksu@yandex.ru

**STUDYING PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON AND OXYHYDROXIDE ALUMINUM  
AS SORBENTS FOR REMOVAL HUMIC SUBSTANCES FROM NATURAL WATERS**

V.A. Romanenko, K.I. Machekhina, E.N. Griyaznova

Scientific Supervisor: L.N. Shiyan

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

E-mail: mauthksu@yandex.ru

**Annotation.** *It is found that the time of adsorption process of organic substances on activated carbon (PAC) Norit SA UF is about 3 hours. The maximum adsorption capacity of activated carbon to organic substances equals to 0.25 mg/mg. The maximum adsorption capacity of aluminum oxyhydroxide to organic substances equals to 2.3 mg/mg. Consequently, the aluminum oxyhydroxide has better adsorption characteristics in comparison with the activated carbon for removal of humic substances. It is shown that the destruction of the iron colloid substances occurs as a result of the removal of humic organic substances from the solution.*

Основным источником питьевого водоснабжения в Западной Сибири являются подземные воды, особенностью которых является присутствие устойчивых коллоидных соединений [1, 2]. Такие соединения представляют собой частицы, состоящие из гидроксида железа (III), которые благодаря соединениям кремния и органическим веществам гумусового происхождения, находятся в воде во взвешенном состоянии, обеспечивая повышенную мутность и цветность воды. Содержание указанных примесей способствует образованию коллоидной системы, обладающей повышенной устойчивостью к воздействиям, используемым в настоящее время в технологиях водоподготовки [3]. При обработке вод такого состава снижается эффективность работы установок, и возникают проблемы получения питьевой воды, соответствующей СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды».

Целью данной работы является изучение сорбционных свойств активированного угля и оксигидроксида алюминия для удаления органических веществ гумусового происхождения из природных вод.

В работе были использованы физико-химические методы анализа. Содержание органических веществ определяли путем измерения общего органического углерода – ТОС (Total Organic Carbon) и определения химического потребления кислорода (ХПК) на жидкостном анализаторе «Флюорат-02-3М



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

фирмы «Люмекс». Содержание железа и кремния в растворе определяли фотоколориметрически с спектрофотометра ПЭ-6100УФ фирмы ПРОМЭКОЛАБ. Для определения кремния использовали методику согласно РД 52.24.433-2005, для железа общего – ГОСТ 4011-72. Водородный показатель и удельную электропроводимость анализировали с использованием многофункционального аппарата WTW Multiline P4.

Объекты исследований - природные коллоидные растворы и модельные растворы, приготовленные в лабораторных условиях. Для приготовления модельного раствора использовали методику, описанную в работе [4].

В качестве эталонного сорбента использовали активированный уголь (РАС) Norit SA UF производства фирмы Norit. Указанный сорбент имеет высокие кинетические характеристики благодаря сверхтонкой структуре его частиц и высокую адсорбционную емкость для ряда соединений. В качестве исследуемого сорбента использовали нановолокнистый оксигидроксида алюминия ( $\text{AlOOH}$ ). Из литературы известно [5], что данный материал обладает высокой удельной поверхностью и используется в качестве сорбента жидких и газообразных сред. В работе [6] подробно описана методика получения оксигидроксида алюминия. В работе использовали оксигидроксид алюминия с площадью удельной поверхности равной  $196,16 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержание металлического алюминия менее 0,5 мас. %.

Экспериментально было установлено, что кремний и железо практически не сорбируются на активированном угле, а концентрация органических веществ гумусового происхождения снижается в 3 раза. Определено время адсорбции, которое составило 3 часа. В процессе адсорбции концентрация железа и кремния не изменялась в исходных растворах и составляла для железа 6,73 мг/л и для кремния 25,61 мг/л, а концентрация органических веществ изменялась от 1,2 до 30,1 мг/л. В результате была построена изотерма адсорбции согласно модели Ленгмюра, рисунок 1.

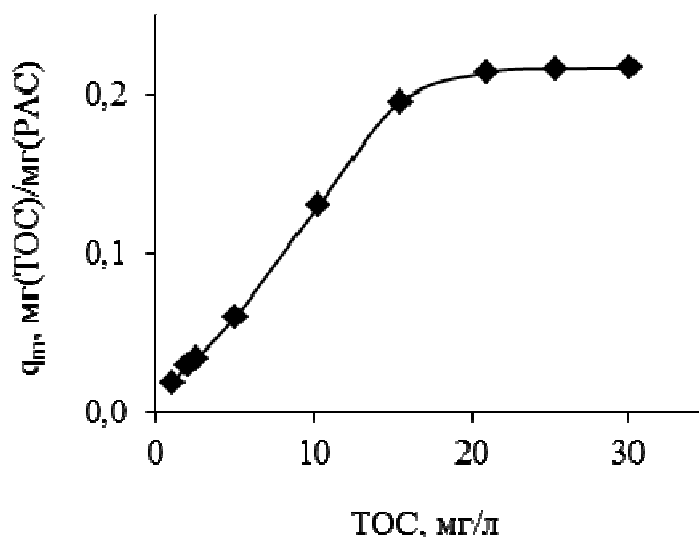


Рис. 1. Изотерма адсорбции модельного раствора на активированном угле Norit SA UF

Значение максимальной сорбционной емкости активированного угля по отношению к органическим веществам составило  $q_m=0,25 \text{ мг/мг}$ . Сравнение сорбционной емкости модельного раствора на активированном угле с фармацевтическими препаратами, позволяет сделать вывод, что диклофенак

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

сорбируется в такой же степени ( $q_m=0,45$  мг/мг), а карбамазепин (0,19 мг/мг) и клофибриновая кислота (0,12 мг/мг) в меньшей степени.

Таким образом, можно сделать вывод, что органические вещества могут быть удалены из модельного раствора с помощью процесса адсорбции на активированном угле. В результате удаления органических веществ из модельного раствора будет происходить деструкция коллоидных соединений железа с последующим образованием осадка в виде  $Fe(OH)_3$ .

Значение максимальной сорбционной емкости оксигидроксида алюминия по отношению к органическим веществам составило  $q_m=2,3$  мг/мг. Такую высокую сорбционную емкость по сравнению с активированным углем можно объяснить тем, что оксигидроксид алюминия имеет высокую удельную поверхность до  $150$  м<sup>2</sup>/г и положительный электро-кинетический потенциал - +60 мВ, так как органическая часть модельной коллоидной системы заряжена отрицательно, то сорбция органических соединений идет за счет межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса).

Выполненная экспериментальная работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Показано, что органические соединения гумусового происхождения успешно сорбируются на нановолокнистом оксигидроксида алюминия, при этом происходит отделения органической оболочки коллоидной частицы железа и успешная коагуляция гидроксида железа.
2. Определено значение максимальной сорбционной емкости для активированного угля ( $q_m=0,25$  мг/мг) и для оксигидроксида алюминия ( $q_m=2,3$  мг/мг), что говорит о большей эффективности использования оксигидроксида алюминия для удаления гуминовых веществ.

*Работа выполнена в рамках ГЗ «Наука» 7.1326.2014.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Видяйкина Н.В. Обеспечение экологической безопасности при использовании сельских население подземных вод для питьевых целей на примере Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа: Дис. ... канд. геолого-минер. наук. – Томск, 2010. – 153 с.
2. Shiyan L.N., Tropina E.A., Machekhina K.I., Gryaznova E.N., An V.V. Colloid Stability of Iron Compounds in Groundwater of Western Siberia // SpringerPlus. – 2014. – Vol. 3 [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.springerplus.com/content/3/1/260>. – 11.08.2014.
3. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Видяйкина Н.В., Фриммел Ф.Х., Метревели Г., Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309. – №6. – С. 27–31.
4. Мачехина К.И. Процесс очистки подземных вод от коллоидных соединений железа и его аппаратное оформление: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2013. – 121 с.
5. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Сизов С.В., Даниленко Н.Б., Лернер М.И., Теппер Ф., Каледин Л. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 102–107.
6. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А., Коробочкин В.В. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолокон оксигидроксида алюминия // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 3. – С. 389–395.

## СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СОПОЛИМЕРА ПОЛИГЛИКОЛИДЛАКТИДА

У. Рустамбек, М.Ю. Михайленко

Научный руководитель: к.б.н. А.Л. Немойкина

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [urmat.ru@gmail.com](mailto:urmat.ru@gmail.com)

## POLYGLYCOLIDE-CO-LACTIDE PURIFICATION METHODS

U. Rustambek, M. Mihaylenko

Scientific supervisor: ph.d A.L. Nemoykina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [urmat.ru@gmail.com](mailto:urmat.ru@gmail.com)

**Annotation.** This report shows the need to purify the poly (lactide-co-glycolide) PLGA of impurities formed during synthesis of the polymer and its melting point determined. Differential scanning calorimetry (DSC) was set heterogeneity of the copolymer formed in different fractions with reprecipitation. The curves indicate the absence of residual monomers, which are dissolved in isopropyl alcohol at reprecipitation.

Алифатические полиэфиры, такие как полилактид (PLA), полигликолид (PGA) и полигликолидлактid (PLGA) используются для изготовления биомедицинских изделий из-за их биоразлагаемых и биосовместимых свойств [1]. Потенциальными областями применения являются: использование в качестве устройств для фиксации костей, матриц для тканевой инженерии и носителей для систем доставки лекарств. Продукты гидролиза полигликолидлактida нетоксичны для организма человека (рис. 1). Также биополимеры используются в качестве экологически чистого пластика, хотя их наличие на рынке ограничено из-за высокой стоимости. Тем не менее, с точки зрения охраны окружающей среды и уменьшения загрязнения твердыми отходами, исследование полимеров, которые могут разлагаться микроорганизмами является важным и интересным.

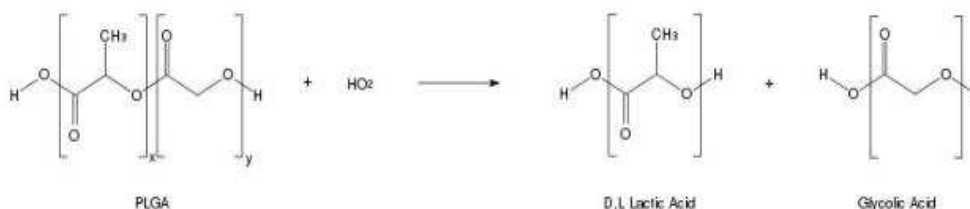


Рис.1. Гидролиз PLGA. Продуктами реакции являются D,L –молочная кислота (D,L – Lactic acid) и гликолевая кислота (Glycolic acid) [2]

Одним из катализаторов реакции полимеризации PLGA является октаноат олова (II) (Рис.2) [3]. Однако следует отметить, что в реакции полимеризации, помимо необходимых веществ в результате получается немало побочных продуктов [4].

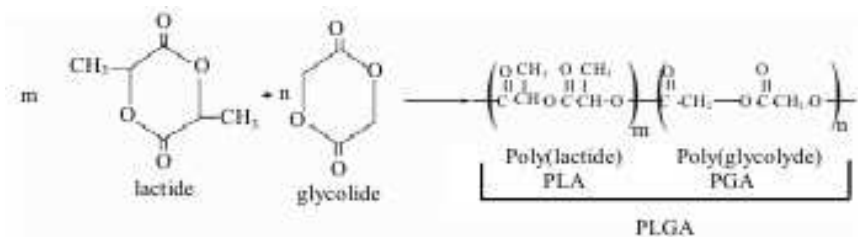


Рис.2. Синтез PLGA

Целью нашей работы является очищение PLGA от побочных продуктов. От чистоты полимера зависят свойства данного полимера: Из-за неоднородности полимера возникают дефекты при изготовлении изделий и, как следствие, невозможность использования их по назначению. В данном случае побочными продуктами являются мономеры лактид и гликолид, которые не вступили в реакцию полимеризации.

Полимеризацию проводили при соотношении мономеров 90 % гликолида, 10 % D,L-лактида и 0,1 % октоата олова. Температура полимеризации составляла 180 °С. Время полимеризации - 2 ч.

Для очистки полимера выбран метод фракционирования при переосаждении. В качестве осадителя используется изопропиловый или этиловый спирты [5], однако использование изопропилового спирта оправдано тем, что по сравнению с этиловым спиртом большее количество мономеров растворяется в изопропиловом спирте при одних и тех же количествах взятых спиртов. Очистка PLGA от примесей фракционированием основана на различной растворимости сополимеров PLGA разного состава. На практике фракционирование из раствора проводят, уменьшая термодинамическое качество растворителя, путем изменения температуры или добавлением осадителя.

В нашем исследовании качестве растворителя использовали гексафторизопропанол. При этом последовательно выделяли фракции полимеров в порядке уменьшения их средней молекулярной массы.

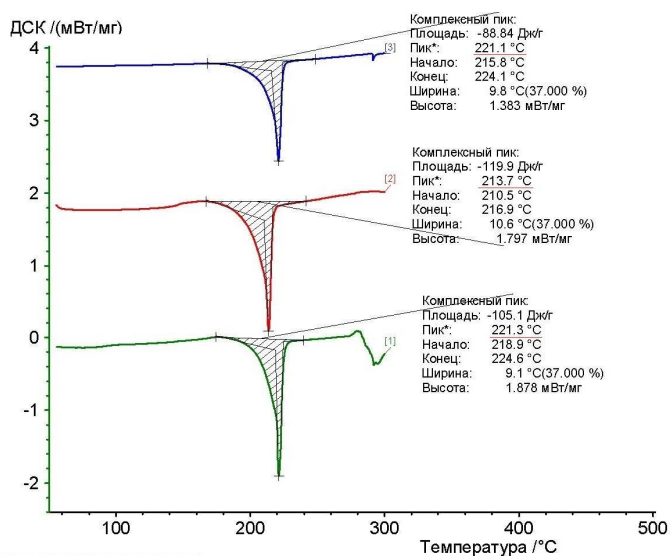


Рис.3. Кривые ДСК для разных фракций PLGA при переосаждении. 1- первая фракция, 2- вторая фракция, 3- нерастворимая фракция

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Для анализа использовали три образца синтезированного PLGA на разных этапах фракционирования. Образец №1 отобран после растворения полученного полимера массой 20 г в гексафторизопропанолем объемом 200 мл при температуре 25 °С в течение суток. Образец №2 получен после повторения процесса растворения в гексафторизопропанолем при том же соотношении и тех же условиях. Образец №3 является нерастворившимся осадком.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) была установлена неоднородность образованного сополимера в разных фракциях при переосаждении. ДСК позволяет быстро и легко определить температуры плавления вещества, результаты таких исследований имеют вид экзотермических пиков [6] (Рис. 3).

Кривые свидетельствуют об отсутствии остатков мономеров, которые растворяются в изопропиловом спирте при переосаждении. В противном случае, наблюдались бы пики при температуре плавления гликолида 84 °С и D,L-лактида 126 °С.

Полученные результаты показали, что разные фракции при переосаждении сополимера являются неоднородными. Дальнейшие исследования будут направлены на исследование состава фракций и примесей, а также других методов очистки сополимеров полигликолидлактида.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка методов исследования характеристик полупродуктов и конечных веществ при синтезе лактидов и гликолидов / К.В. Алексеев, О.В. Бабкина, В.А. Светличный и др. // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2013. – № 368. – С. 200–203.
2. Makadia, H.K. Poly Lactic-co-Glycolic Acid (PLGA) as biodegradable controlled drug delivery carrier / H.K. Makadia, S.J. Siegel // *Polymers (Basel)*. – 2011. – Sep 1; 3(3). – P. 1377–1397.
3. Synthesis and characterization of poly(D,L-lactide-co-glycolide) copolymer / C.C. Erbetta, R.J. Alves, J.M. Resende et al. // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. – 2012. – №3. – P. 208–225.
4. Choi, S.H. Synthesis and characterization of elastic PLGA/PCL/PLGA tri-block copolymers / S.H. Choi, T.G. Park // *J. Biomater. Sci. Polymer Edn*. – 2002. – V. 13. – №10. – P. 1163–1173
5. A strategy for control of "Random" copolymerization of lactide and glycolide: application to synthesis of PEG-b-PLGA block polymers having narrow dispersity / H. Qian, A.R. Wohl, J.T. Crow et al. // *Macromolecules*. – 2011. – P. 7132–7140.
6. Термический анализ полимеров: Методические указания к лабораторным работам / А.М. Кочнев, С.С. Галибева, Д.Д. Исхакова и др. – Казань, 2007. – С. 9–17.

**СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОКОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**А.С. Рухов, С.В. Мелентьев

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Т.Д. Малиновская

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [sergey.melentev.88@mail.ru](mailto:sergey.melentev.88@mail.ru)**STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF CURRENT-CARRYING  
COMPOSITES ON BASIS POLYURETHANE WITH CARBON FILLERS**A.S. Ruhov, S.V. Melentyev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.D. Malinovskaya

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [sergey.melentev.88@mail.ru](mailto:sergey.melentev.88@mail.ru)

***Annotation.** For the first time studied structural and morphological properties of current-carrying composites on basis polyurethane filled electroconductive carbon particles, which can be used as fuel covering in the construction electric heaters of the process equipment for industry. The effect of dispersion and concentration of carbon fillers on the structuring processes of polyurethane coatings and their electrical conductivity.*

Высокий темп развития материаловедения во всем мире влечет за собой создание новых функциональных композитов. К ним относятся, в частности, композиционные резистивные материалы (КРМ), наносимые в виде греющих покрытий на элементы конструкций технологического оборудования для промышленности и строительства. Такая потребность вызвана тем, что нагреватели в виде греющих покрытий из КРМ в сравнении с трубчатыми или проволочными можно наносить на поверхности любых форм, а также они обеспечивают более равномерное распределение температуры по всей площади обогреваемой поверхности, высокий срок службы и надежность в процессе их эксплуатации [1, 2].

Перспективным направлением в области создания КРМ является использование полимеров в качестве матрицы. В работе [3] предложена технология изготовления и нанесения на металлическую поверхность элементов конструкций технологического оборудования КРМ с использованием в качестве связующего двухкомпонентного полиуретанового лака марки Kontracid D3010, который характеризуется хорошей химической стойкостью, высокими диэлектрическими показателями, сохранением эксплуатационных свойств в широком диапазоне температур и высокой адгезией практически к любым материалам. В качестве токопроводящих компонентов были выбраны углеродные материалы разной природы, размеров и формы частиц: канальная сажа К-163, коллоидно-графитовый препарат С-1 и графит элементный ГЭ-3. Необходимость исследования структурно-морфологических свойств разработанного КРМ вызвана определяющей ролью в формировании его электрической проводимости контактов между частицами углерода. Число контактов зависит от размера и формы частиц, концентрации и распределения их в связующем. Согласно проведенным исследованиям образцов исходных углеродных наполнителей



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

методами электронной микроскопии и лазерной дифракции установлено, что графитовые частицы С-1 (рис. 1, а) и ГЭ-3 (рис. 1, в) имеют пластинчатую форму и средний размер частиц  $(4,1 \pm 0,2)$  мкм и  $(62,9 \pm 2,7)$  мкм, соответственно. Частицы сажи К-163 (рис. 1, д) агломерированы и их форма близка к сферической. Размер ее агломератов составляет  $(6,9 \pm 0,3)$  мкм. С целью увеличения количества контактов между частицами токопроводящих наполнителей путем уменьшения их размеров нами в два этапа проводилось их диспергирующее смешение в шаровой мельнице с полиуретановым связующим, которое подробно описано в работе [3]. Экспериментально установлено, что изменение размеров частиц С-1 и ГЭ-3 происходит в течение 1,5 часов диспергации, после чего наступает равновесие между процессом диспергации и агломерации частиц. При этом наблюдается появление частиц С-1 (рис. 1, б) и ГЭ-3 (рис. 1, г) с размером  $(1,15 \pm 0,05)$  мкм и  $(8,8 \pm 0,4)$  мкм, соответственно. При диспергации сажи К-163 в растворителе с добавлением диспергатора DISPERBYK-2155 происходит распад крупных агломератов и через 1,5 часа наблюдается их появление с размером  $(0,273 \pm 0,013)$  мкм (рис. 1, е), который не меняется при дальнейшем увеличении времени диспергации.

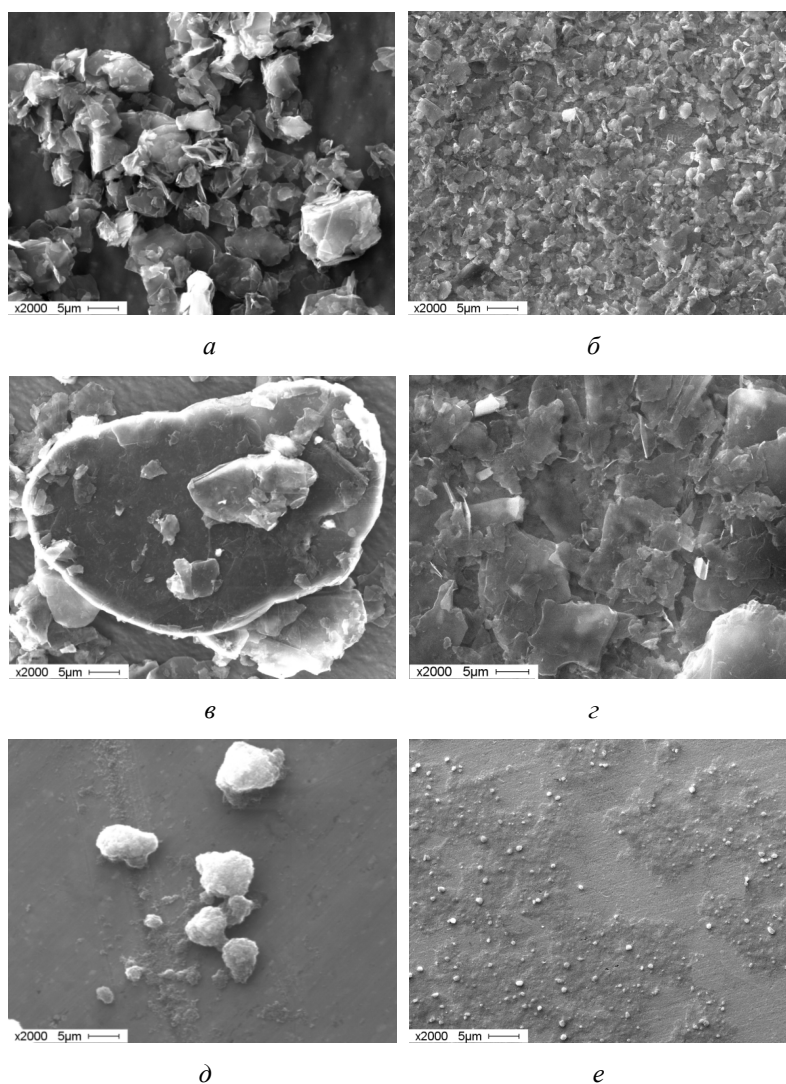


Рис. 1. Электронные фотографии частиц углеродных наполнителей: а – С-1, в – ГЭ-3 и д – К-163, исходные частицы; б – С-1, г – ГЭ-3 и е – К-163, частицы после диспергации в течение 1,5 часов



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Изучение морфологии поверхностей и сколов КРМ, полученных простым (60 мин) и диспергирующим (30, 60, 120 мин) смешением полиуретанового связующего с углеродными наполнителями, выявило, что на фотографиях сколов КРМ, полученных простым смешением, наблюдается присутствие пор различных размеров, стенки которых выстилаются углеродными частицами, покрытыми слоем полиуретана, кристаллизующегося в форме сферолитов. Полиуретан встречается в виде протяженных участков в случае использования в качестве наполнителя К-163, при этом агломераты сажи в полиуретане сохраняются. Все это приводит к уменьшению количества контактов между частицами и неоднородности покрытий. Более однородным по распределению наполняющих частиц в полиуретане выглядят на сколе покрытия с наполнителем С-1. Учитывая разброс в размерах частиц этого наполнителя, можно говорить о достаточном количестве контактов между ними, что в конечном итоге определяет электропроводность КРМ с С-1. Анализ фотографий сколов КРМ, полученных диспергирующим смешением в течение 30, 60, 120 мин, показывает более равномерное распределение частиц по сравнению с простым смешением и отсутствие протяженных участков полиуретана. Наибольшая однородность отмечается у КРМ, полученных при смешении компонентов в течение 120 мин. Дальнейшее увеличение времени диспергирования не приводило к изменению морфологической картины. Микрофотографии поверхности полиуретанового лака без углеродных наполнителей и КРМ на его основе продемонстрировали, что более однородные покрытия были получены диспергирующим смешением за счет дополнительного измельчения частиц. Большую однородность имеют КРМ с К-163 и С-1 в качестве наполнителя. Поверхность этих образцов близка по морфологии к поверхности чистого полиуретанового лака. Структура ГЭ-3 с полиуретановым лаком неплотная, с разветвленной сетью щелей. Исследование пористости КРМ, полученных диспергирующим смешением, методом многоточечного измерения БЭТ показало, что удельная поверхность материала составила  $< 1 \text{ м}^2/\text{г}$ , что свидетельствует о его низкой пористости.

Таким образом, экспериментально определено, что на однородность КРМ существенное влияние оказывают такие факторы, как размер и форма частиц наполнителей, способ и время смешения полимерной углероднаполненной композиции. Выявлено, что оптимальным способом получения дисперсной системы полиуретан – углеродный наполнитель является диспергирующее смешение в течение 120 мин, так как он обеспечивает наиболее однородные покрытия с наибольшим числом контактов. При сравнении морфологической картины поверхностей и сколов КРМ следует отметить, что покрытия с наполнителем С-1 более однородны при одних и тех же концентрациях в связующем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колмакова Л.А. Резистивные композиционные нагреватели / Л.А. Колмакова [и др.] // Труды МЭИ. – 1979. – № 414. – С. 39–42.
2. Миронов В.С. Электропроводящие полимерные композиты: материалы, технология, применение / В.С. Миронов. – Минск: Изд-во БелНИИНТИ, 1991. – 64 с.
3. Малиновская Т.Д. Электрофизические и теплофизические характеристики полифункционального композиционного материала на основе полиуретана / Т.Д. Малиновская, В.И. Суслеев, С.В. Мелентьев, К.В. Дорожкин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 8. – С. 80–83.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ФТОРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ  
ЖЕЛЕЗА И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ФТОРИДОВ**Л.Р. Сазонова, В.А. Андреев

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.С. Буйновский

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Россия, г. Москва, ш. Каширское, 31, 115409

E-mail: [ASBujnovskij@mephi.ru](mailto:ASBujnovskij@mephi.ru)**PHYSICOCHEMICAL STUDY OF IRON OXIDES FLUORINATION AND PROPERTIES OF  
FORMED FLUORIDES**L.R. Sazonova, V.A. Andreev

Scientific Supervisor: Prof., A.S. Bujnovskij

National research nuclear university «MEPhI», Russia, Moscow, Kashirskoe shosse, 31, 115409

E-mail: [ASBujnovskij@mephi.ru](mailto:ASBujnovskij@mephi.ru)

**Annotation.** Kinetic study of iron and cobalt oxides fluorination is performed in thermogravimetric set-up in the range of temperatures 400-550°C. Reaction of oxides fluorination is considered to be rate-limiting at temperatures below 500°C and occurs in kinetic regime at temperatures above 500°C. The equation of contracting sphere with defined parameters is satisfactory describes kinetics of oxides fluorination. Thermodynamic analyses show that probability of oxides fluorination with fluorine as fluorination agent is 2-4 times higher than with hydrogen fluoride.

Магниты на основе Nd-Fe-B получают в основном либо методом порошковой металлургии, запатентованным японской фирмой «Sumitomo Special Metals Co», либо методом центрифугирования расплава, разработанным американской фирмой «General Motors». Исходным сырьем для получения магнитов как этим, так и другими разрабатываемыми способами являются магнитные сплавы.

Получение магнитных сплавов осуществляется в разных странах по различным технологиям: в СНГ в основном за счет сплавления исходных компонентов, используемых в виде металлов (неодим, железо, ферробор, легирующие присадки), с последующим разливом сплава в охлаждаемую изложницу [1]; во Франции в основном за счет восстановления смеси фторидов РЗМ и хлорида железа металлическим кальцием; в США преимущественно путем восстановления оксида неодима металлическим кальцием с добавлением хлористого кальция. В ФРГ разработан и осуществлен в промышленном масштабе процесс, аналогичный процессу, используемому в США. В Японии получение исходного сплава производится как из оксидов, так и из фторидов [1-3]. Каждая технология получения магнитных сплавов имеет свои преимущества и недостатки, но необходимо отметить, что технологические схемы получения сплавов в странах СНГ являются двустадийными: первая стадия – получение исходных фторидов РЗМ и восстановление их до металла и вторая – сплавление индивидуальных компонентов с получением магнитных сплавов. Сырьем для получения металлических РЗМ служат фториды.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Нами разрабатывается «сухой» фторидный метод получения магнитных сплавов, включающий на первом этапе фторирование оксидов и другого вида сырья элементарным фтором, что позволяет работать практически с любым видом сырья, содержащим РЗМ, а также обеспечивает уменьшение жидких отходов. В связи с тем, что редкоземельные постоянные магниты на основе неодима содержат в основном Nd, Fe и В, необходимо изучить процесс фторирования оксидов железа, в частности термодинамику и кинетику фторирования.

Наиболее широко изучены гидрометаллургические и термические методы получения фторидов металлов. Гидрометаллургические методы основаны на осаждении фторидов металлов из водных растворов солей гидроксидов с помощью фторирующего агента, последующей их сушке и прокатке. Для получения безводных трифторидов предпочтительны методы фторирования оксидов металлов. В качестве фторирующих агентов могут быть использованы газообразные  $F_2$  и HF или расплавы  $NH_4F$  и  $NH_4HF_2$ .

Фториды железа производили в промышленности до настоящего времени в незначительных количествах, и применялись в основном только в препаративной химии. Фториды железа являются весьма неустойчивыми соединениями в атмосфере воздуха в присутствии паров воды. При нагревании до 100 °C и выше начинается их гидролиз. По этой причине безводные фториды железа практически невозможно получить водными методами. Синтез этих фторидов можно осуществить термическими способами с использованием фтороводорода, бифторида аммония, фтора и галогенфторидов. Газообразный  $F_2$  для получения фторидов железа до настоящего времени практически не использовался [4].

Безводные фториды Fe из-за их повышенной склонности к гидролизу и пирогидролизу получить гидрометаллургическими способами невозможно, для их получения применяют только термические способы.

Термодинамический анализ показывает, что при стандартных условиях реакции фторирования оксидов железа протекают необратимо с образованием продуктов реакции, причем, термодинамическая вероятность фторирования оксидов фтором в 2-4 раза выше, чем HF. Следует отметить, что при фторировании  $Fe_2O_3$  фтором вероятность образования  $FeF_3$  в 2,2 раза выше, чем  $FeF_2$ , а при его фторировании HF, наоборот. Термодинамическая вероятность процесса фторирования порошка железа  $F_2$  и HF выше, чем оксидов металлов и соответственно эти процессы протекают с более высоким тепловым эффектом. Поэтому процесс фторирования порошка железа необходимо организовать с интенсивным отводом тепла реакции. При фторировании порошка железа HF термодинамическая вероятность образования  $FeF_2$  выше, чем  $FeF_3$ .

Кинетику фторирования оксидов металлов исследовали на установках периодического и непрерывного взвешиваний при температурах 400, 450, 500, 550 °C. Результаты экспериментов в виде зависимости степени фторирования оксида железа от продолжительности процесса при различных температурах изображена на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что скорость реакции фторирования оксида железа при низких температурах невелика вследствие образования пленки фторидов, обладающей защитными свойствами. За 30 мин реагирования степень превращения оксида железа во фторид при температуре 400 °C составляет 28 % мас., а при 550 °C – 100 %. В целом фторирование  $Fe_2O_3$ , и порошка Fe начинают протекать

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

температуре – 300 °С и выше. Разрушение фторидной пленки происходит при температурах 500 °С выше, а скорость процесса при этом резко возрастает.

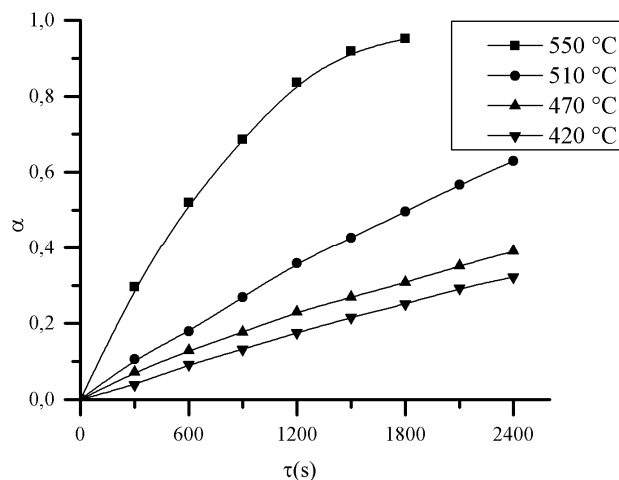


Рис. 1. Зависимость степени фторирования  $Fe_2O_3$  от продолжительности процесса при различных температурах

Кинетический режим реагирования оксидов железа остается неизменным, но для порошка железа при температурах ниже 450 °С происходит изменение кинетического режима. Этот вывод подтверждает приблизительная оценка энергии активации, которая при температурах 450 °С и выше составляет ~15 кДж/моль, и при температурах ниже 450 °С – ~45 кДж/моль. При температурах ниже 450 °С образовывались в основном низшие фториды ( $FeF_2$ ,  $Fe_2F_5$ ), а 450 °С и выше –  $FeF_3$ .

Экспериментальные данные по фторированию оксидов железа элементарным фтором адекватно описываются уравнением сокращающейся поверхности Яндера и величина кажущейся энергии активации составляет  $E_a = (43,0 \pm 3,0)$  кДж/моль. Кроме того, были проведены исследования по возможности фторирования оксидов железа другим фторирующим агентом – фториодом аммония, а полученные фториды проанализированы при помощи на совмещенного ТГ/ДСК/ДТА термоанализаторе Q600.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин С.Л. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. – М.: Изд-во МГУ. – 1989. – 248 с.
2. Цыганкова Г.В., Пасечник О.Ю., Смирнова Н.Н. Анализ зарубежного опыта производства и использования высокочистых редкоземельных и тугоплавких редких металлов // Высокочистые вещества. – 1991. – № 2. – С. 43–61.
3. Елютин А.В., Пасечник О.Ю., Цыганкова Г.В. Требования к чистоте и качеству редкоземельных металлов и сплавов с магнитными и магнитострикционными свойствами // Высокочистые вещества. 1991. – № 3. – С. 7–13.
4. Основные свойства неорганических фторидов / Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Энергоатомиздат, 1976. – 400 с.

## АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

 $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-M}_2\text{CrO}_4$  (M - Na, K, Rb, Cs)Е.С. Сафронов, Н.Н. Закиров

Научный руководитель: ассистент М.А. Демина

Самарский государственный технический университет

Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус, 443100

E-mail: [nafume@mail.ru](mailto:nafume@mail.ru)

## INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA OF A VARIETY OF BINARY SYSTEMS

 $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-M}_2\text{CrO}_4$  (M - Na, K, Rb, Cs)E.S. Safronov, N.N. Zakirov

Scientific Supervisor: assistant M.A. Dyomina

Samara State Technical University

Russia, Samara, str. Molodogvardeiskay, 244, central bulk, 443100

E-mail: [nafume@mail.ru](mailto:nafume@mail.ru)

**Annotation.** Investigation of a variety of binary systems  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-M}_2\text{CrO}_4$  (M - Na, K, Rb, Cs) have been composed. A review of the literature has shown that the three systems belonging to this variety ( $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$ ), studied by other authors. In these systems, the formation of compounds of congruent melting have been find  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$ , as well as two eutectic points. Phase equilibria in binary system  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Cs}_2\text{CrO}_4$  have been studied by the differential thermal analysis. As a result we have defined melting temperature and compositions of two eutectic points.

Т-х диаграммы систем являются необходимым атрибутом современного материаловедения. Анализ известных диаграмм состояния, в которых заложены и отображены многие закономерности и взаимосвязи, позволяет сделать прогноз на ранее не изученную систему [1].

На рис. 1 приведен ряд двухкомпонентных систем  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-M}_2\text{CrO}_4$ , сформированный заменой  $s^1$ -элементов в последовательности  $\text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ . Системы  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$  [2],  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$  [3] исследованы ранее.

В системе  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{CrO}_4$  образуется соединение конгруэнтного плавления  $\text{LiNaCrO}_4$  (412 °С, 50 %  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) и две двухкомпонентные эвтектики с температурами плавления 383 °С и 408 °С, соответственно. Система  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$  разбивается соединением конгруэнтного плавления  $\text{LiKCrO}_4$  (540 °С, 50 %  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) на две подсистемы, в которых образуются точки невариантного равновесия с температурами плавления 396 °С и 532 °С. Аналогично, в системе  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$  образуется соединение конгруэнтного плавления  $\text{LiRbCrO}_4$  (610 °С, 50 %  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ ), которое разбивает ее на две подсистемы с эвтектиками (температура плавления точек невариантного равновесия 411 °С и 602 °С).

Двухкомпонентная система  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Cs}_2\text{CrO}_4$  ранее не исследована. Анализируя ряд двухкомпонентных систем  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-M}_2\text{CrO}_4$  (M - Na, K, Rb, Cs), можно сделать вывод о том, что в

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

исследуемой системе  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Cs}_2\text{CrO}_4$  также будут присутствовать две двухкомпонентные эвтектики и соединение конгруэнтного плавления  $\text{LiCsCrO}_4$ .

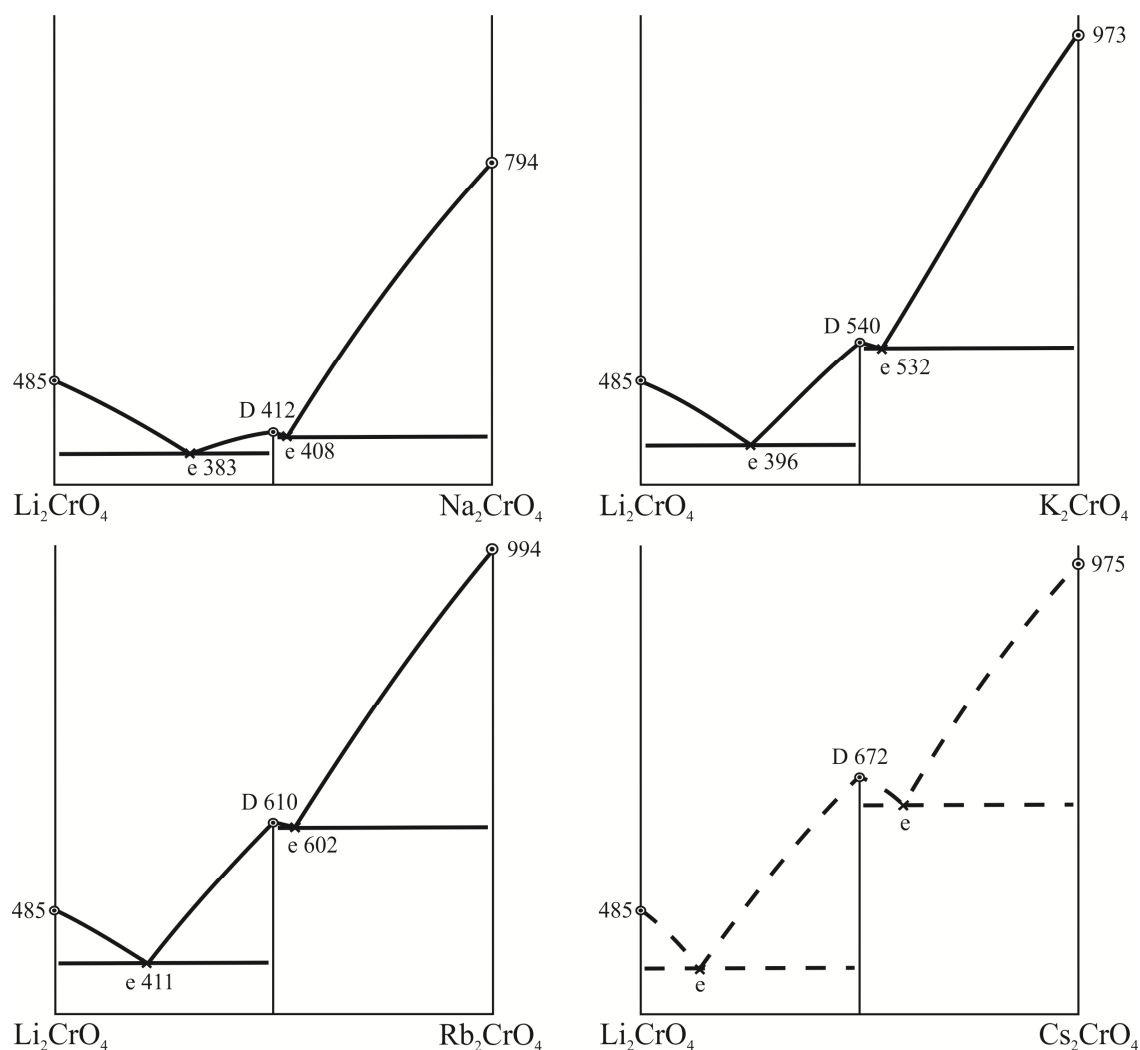
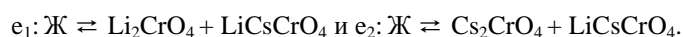


Рис. 1. Ряд двухкомпонентных систем  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-M}_2\text{CrO}_4$  (M - Na, K, Rb, Cs)

С целью подтверждения результатов прогноза методом дифференциального термического анализа исследована двухкомпонентная система  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-Cs}_2\text{CrO}_4$ , Т-х диаграмма которой приведена на рис. 2. По пересечению линий первичной кристаллизации с эвтектической прямой определены температура плавления и состав эвтектик:  $e_1$  424 °C, 13 %  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$  и  $e_2$  635 °C, 60 %  $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ . Фазовые реакции, протекающие в точках невариантного равновесия:



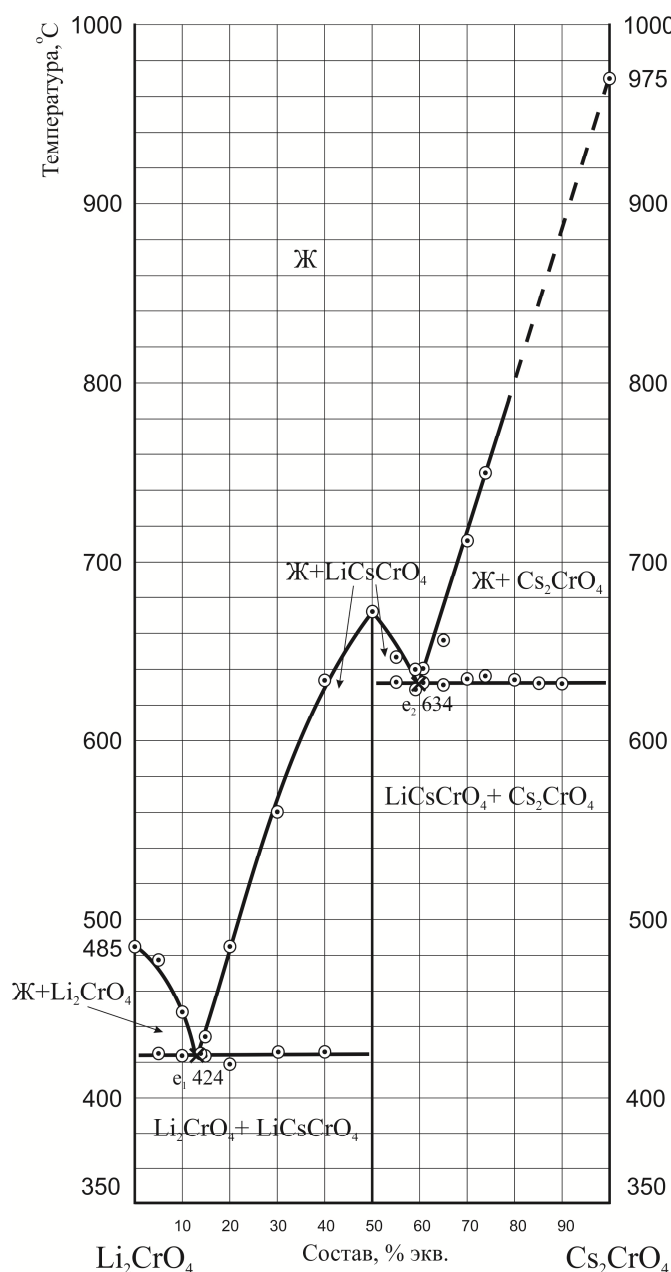


Рис. 2. Т-х диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ - $\text{Cs}_2\text{CrO}_4$

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. - Екатеринбург: УрО РАН. - 2006. - 148 с.
2. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Вережанина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. - М.: Изд-во АН СССР. - 1961. - Т. 1. - 845 с.
3. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М. Анализ ряда двухкомпонентных систем  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ - $\text{M}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и экспериментальное исследование системы  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ - $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  // Тез. докл. XXXVII Самар. обл. студ. науч. конф. - Самара: Министерство спорта, туризма и молодеж. политики Самар. обл., 2011. - С. 189.



**ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА НА МЕДЬ-СЕРЕБРЯНЫХ ОКСИДНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**Д.А. Свиницкий<sup>1,2</sup>, Е.М. Славинская<sup>1,2</sup>, Т.Ю. Кардаш<sup>1,2</sup>Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.И. Боронин<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [sad@catalysis.ru](mailto:sad@catalysis.ru)**ETHYLENE EPOXIDATION BY COPPER-SILVER OXIDE CATALYSTS**D.A. Svintsitskiy<sup>1,2</sup>, E.M. Slavinskaya<sup>1,2</sup>, T. Yu. Kardash<sup>1,2</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Boronin<sup>1,2</sup><sup>1</sup>National Research University Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Pr. Lavrentieva, 5, 630090E-mail: [sad@catalysis.ru](mailto:sad@catalysis.ru)

**Annotation.** Silver (I) oxide, copper (II) oxide particles and mixed silver-copper oxide  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  were tested in catalytic reaction of ethylene oxide (EO) formation. Copper oxide particles were found to be capable of ethylene epoxidation with EO selectivity up to 10% in temperature region 230–300°C. The best catalytic behavior was observed for  $\text{Ag}_2\text{O}$  particles which characterized by EO selectivity ~30% at 150–200°C. The surface of  $\text{Ag}_2\text{O}$  particles after catalytic test was fully reduced to metallic state. Mixed silver-copper oxide  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  decomposed under reaction conditions into  $\text{Ag}^0$  and  $\text{CuO}$  phases. Ethylene oxide selectivity for this catalyst was equal to 10–15% in the temperature range from 150 to 200°C. So, metallic silver formed during  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  decomposition modified the catalytic properties of  $\text{CuO}$  nanoparticles in ethylene epoxidation.

Каталитическое эпоксидирование этилена является чрезвычайно важным процессом, поскольку позволяет получать этиленоксид  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  – незаменимый для химической промышленности реагент, который находит применение в фармацевтике, парфюмерии, производстве моющих средств, антифризов, полимеров и др. На сегодняшний день эпоксидирование этилена проводят на серебряном катализаторе  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1]. Промотирование катализатора ионами  $\text{Cs}^+$  и  $\text{ReO}_4^-$  увеличивает селективность по этиленоксиду вплоть до ~80% и выше [2]. Механизм реакции эпоксидирования на поверхности серебряных катализаторов, также как и механизм их промотирования, являются предметом обширных дискуссий в современной научной литературе [2,3]. В данной работе проведена попытка использовать в качестве катализатора эпоксидирования этилена смешанный оксид серебра и меди  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ . Такой оксид характеризуется уникальной структурой и свойствами, в том числе в его составе присутствует два неэквивалентных состояния кислорода, предположительно, с различными реакционными свойствами [4]. Представляло интерес сопоставить каталитические свойства смешанного оксида со свойствами индивидуальных оксидов меди  $\text{CuO}$  и серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Все изученные в данной работе образцы были получены методом осаждения солей металлов в щелочной среде. В случае смешанного оксида проводилось соосаждение из общего раствора нитратов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{AgNO}_3$ . Каталитические свойства образцов тестировали в проточных условиях в смеси  $2.5\% \text{C}_2\text{H}_4$  и  $5\% \text{O}_2$  в гелии с объемной скоростью потока  $200 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Анализ газовой фазы на выходе из реактора осуществляли с помощью квадрупольной масс-спектрометрии. Для количественного определения этилена, углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ), оксида этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) и ацетальдегида ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) в газовой смеси, прошедшей через слой образца, использовали набор масс со значением  $m/z$  равным 13, 15, 41 и 44 а.е.м. Для расчета селективности ( $S$ ) по одному из продуктов ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) количество этого продукта относили к общему количеству окисленного этилена в смеси на выходе из реактора. Все приготовленные образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (РД) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) до и после каталитических испытаний.

Каждый из свежеприготовленных образцов по данным рентгенографии представлял собой чистую фазу индивидуального или смешанного оксида серебра и меди: куприт  $\text{Ag}_2\text{O}$ , тенорит  $\text{CuO}$  и парамелаконит  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ . По данным метода РФЭС серебро на поверхности образцов  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  было обнаружено только в окисленном состоянии  $\text{Ag}^{1+}$ , в то время как на поверхности свежеприготовленных образцов  $\text{CuO}$  и  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$  помимо двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдалось присутствие ~10-15% восстановленных центров  $\text{Cu}^{1+}$ .

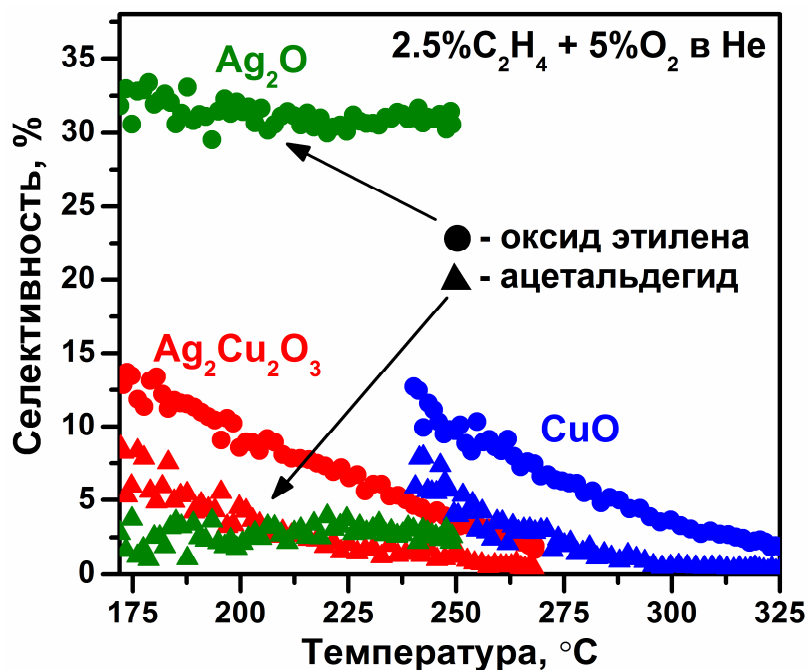


Рис. 1. Зависимость селективностей по этиленоксиду и ацетальдегиду реакции эпексидирования этилена на поверхности индивидуальных и смешанного оксидов серебра и меди

В реакции эпексидирования наилучшие каталитические свойства продемонстрировал оксид серебра (I). Парциальное окисление этилена на его поверхности наблюдалось уже при нагреве до  $175^\circ\text{C}$ , достигая селективности по этиленоксиду ~30%, в то время как селективность побочного продукта ацетальдегида составляла всего ~3-4%. Зависимость селективности парциального окисления этилена для всех изученных образцов представлена на рис. 1. На поверхности  $\text{Ag}_2\text{O}$  после каталитического эпексидирования серебро было обнаружено только в металлическом состоянии, что указывало на полное

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

восстановление оксида серебра в реакционных условиях. Образец CuO также проявлял активность в парциальном окислении. Однако начальная температура окисления этилена в случае частиц CuO оказалась выше на 60–70°C, чем для образца Ag<sub>2</sub>O/Ag<sup>0</sup>. Селективность по этиленоксиду в диапазоне от 230 до 300°C не превышала ~12% (рис. 1). При этом также наблюдалось формирование ацетальдегида, так что суммарное значение селективности парциального окисления достигало ~18%. Стоит отметить, что в литературе не удалось найти работы, в которых показана возможность парциального окисления этилена на индивидуальных частицах оксида меди. По данным РФЭС на поверхности CuO после каталитических испытаний, также как и в случае свежеприготовленного образца, медь находилась преимущественно в двухвалентном состоянии с небольшой примесью одновалентных центров (<20%).

Образец Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> селективно окислял этилен уже при 150°C. При этом селективность по этиленоксиду в диапазоне 150–200°C составляла 10–13%, в то время как значение S для ацетальдегида составляло 5–7%. Таким образом, смешанный оксид серебра и меди селективно окислял этилен в температурном диапазоне аналогичном оксиду серебра (I), но с показателями селективности близкими образцу CuO (рис. 1). Исследование после каталитических испытаний методами рентгенографии и РФЭС показало, что образец Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полностью разложился на фазы Ag<sup>0</sup> и CuO. Относительно высокая селективность смешанного оксида Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по ацетальдегиду может быть связана с формированием частиц CuO в ходе его разложения, которые окисляли этилен до CH<sub>3</sub>CHO в индивидуальном состоянии. Для того, чтобы ответить на вопрос о том, почему металлические частицы, полученные в случае разложения образцов Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ag<sub>2</sub>O, демонстрировали различные каталитические свойства, необходимо детально сопоставить размер таких частиц, их дефектную структуру, морфологию, величину удельной поверхности, а также возможные типы взаимодействия с оксидом CuO.

Важным результатом работы является принципиальная возможность селективного окисления этилена на поверхности индивидуальных частиц оксида меди. Фаза смешанного оксида серебра и меди Ag<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является неустойчивой в условиях окисления этилена и распадается на частицы металлического серебра и оксида меди CuO, комбинация которых, тем не менее, характеризуется способностью парциально окислять этилен с общей селективностью до ~20%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ayame A., Uchida Y., Ono H., Miyamoto M., Sato T., Hayasaka H. Epoxidation of ethylene over silver catalysts supported on  $\alpha$ -alumina crystal carriers // Appl. Catal. A – 2003. – V. 244. – № 1. – P. 59–70.
2. Diao W., DiGiulio C.D., Schaal M.T., Ma S., Monnier J.R. An investigation on the role of Re as a promoter in Ag-Cs-Re/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> high-selectivity, ethylene epoxidation catalysts // J. Catal. – 2015. – V. 322. – P. 14–23.
3. Van Santen R.A., Kuipers H.P.C.E. The mechanism of ethylene epoxidation // Adv. Catal. – 1987. – V. 35. – P. 265–321.
4. Tejada-Rosales E.M., Rodríguez-Carvajal J., Casan-Pastor N., Alemany P., Ruiz E., Salah El-Fallah M. et al. Room-temperature synthesis and crystal, magnetic, and electronic structure of the first silver copper oxide // Inorg. Chem. – 2002. – V. 41. – P. 6604–6613.

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 3,3',5,5'-  
ТЕТРАФЕНИЛ-4,4'-ДИБРОМ-MS-АЗА-2,2'-ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА**А.Н. Синельников, Ю.В. Аксенова

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. В.Я. Артюхов, профессор, д. ф.-м. н. Р.Т. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [sinelnikov@sibmail.com](mailto:sinelnikov@sibmail.com)**A COMPREHENSIVE ANALYSIS OF PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF  
4,4-DIFLUORO-1,3,5,7-TETRAPHENYL-2,6-DIBROMO-4-BORA-3A,4A-DIAZA-S-INDACENE**A.N. Sinelnikov, Y.V. Aksenova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.Ja. Artyukhov, Prof., Dr. R. T. Kuznetsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [sinelnikov@sibmail.com](mailto:sinelnikov@sibmail.com)

**Annotation.** Using a quantum chemical software package based on a semi-empirical INDO method with original spectroscopic parameterization a spectral-luminescent and photophysical properties of the 4,4-difluoro-1,3,5,7-tetraphenyl-2,6-dibromo-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene have been investigated.

Пиррометеновые красители (ПМ) благодаря своим уникальным спектрально-люминесцентным свойствам: интенсивно поглощают и флуоресцируют в желто-зеленой области спектра (520–630 нм), характеризуются высоким квантовым выходом флуоресценции  $\gamma_f$  (близким к 1,0), проявляют большую фотостабильность, чем родаминовые красители, а также высокую генерационную способность, обусловленную низким  $T_1-T_i$  поглощением в области генерации, могут быть использованы не только в качестве активной среды в перестраиваемых лазерах на органических красителях, но и как молекулярные метки и зонды для исследования различных систем и объектов, в том числе биологических, в хемосенсорах, при создании фотоэлектронных и флуоресцентных коммутационных устройств. Однако небольшой стоксов сдвиг зачастую затрудняет использование ПМ красителей в качестве лазерноактивных сред по причине поглощения на длине волны генерации. Комплексное экспериментальное и теоретическое исследование и целенаправленный синтез новых производных ПМ красителей позволяет преодолевать эти препятствия. На рис. 1 представлена структурная формула нового ПМ красителя – 3,3',5,5'-тетрафенил-4,4'-дибром-ms-аза-2,2'-дипирролилметена ( $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$ ), синтезированного в Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново.

В данной работе представлены результаты комплексного: теоретического и экспериментального исследования электронной структуры и спектрально-люминесцентных свойств  $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$ . Квантово-химическая интерпретация экспериментальных полос электронного спектра поглощения и флуоресценции проводилась с использованием полуэмпирического метода ЧПДП со специальной спектроскопической параметризацией [1]. Данный пакет программ позволяет рассчитывать следующие

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

характеристики органических соединений: распределение электронной плотности в различных электронно-возбужденных состояниях; фотоэлектронные спектры; энергии электронных переходов; дипольные моменты переходов; молекулярный электростатический потенциал; константы скорости радиационной, внутренней и интеркомбинационной конверсии ( $k_r$ ,  $k_{ic}$  и  $k_{ST}$ ); заселенности химических связей. Константа скорости дезактивации электронного состояния  $k_d$  определяется как сумма констант радиационной, внутренней и интеркомбинационной конверсий  $k_d = k_r + k_{ic} + k_{ST}$  соответственно. Из экспериментальных данных можно определить лишь сумму констант скоростей безызлучательных процессов и константу скорости радиационного распада флуоресцентного состояния:  $k_{nr} = k_{ic} + k_{ST}$  и  $k_r$ . В общем случае однозначно оценить отдельно каждую из констант скоростей безызлучательных процессов не представляется возможным [2]. Измерение спектрально-люминесцентных характеристик при линейном стационарном возбуждении Br<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>-aza-BODIPY осуществлялось в этаноле (неабсолютизированный, перегнан по стандартной методике) и циклогексане марки "х.ч", на спектрофотофлуориметре CM2203 ("СОЛАР", Беларусь) и спектрофлуориметре Cary Eclipse ("VARIAN", США).

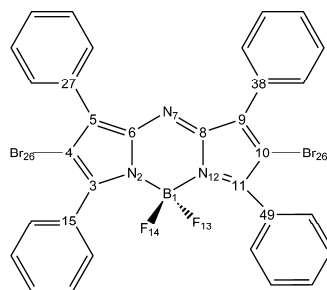


Рис.1 Структурная формула и заданная нумерация атомов в молекуле Br<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>-aza-BODIPY

В начале наших исследований были проведены расчеты молекулы Br<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>-aza-BODIPY в геометрии основного состояния, оптимизированной методом DFT с гибридным функционалом B3LYP и базисным набором 6-31++G(d,p). Результаты расчетов энергии  $E_i$ , см<sup>-1</sup> электронного перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  и сопоставляемого с ней положением максимума длинноволновой полосы поглощения  $\nu_{\max}^{ab}$ , см<sup>-1</sup> в неполярном апротонном растворителе циклогексане, орбитальная природа  $S_1$ -состояния, сила осциллятора  $f$  и сопоставляемое с ней значение молярного коэффициента экстинкции в максимуме длинноволновой полосы поглощения  $\epsilon_{\max} \cdot 10^4$  М<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> в циклогексане, поляризация ( $P$ )  $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты расчета физико-химических характеристик молекулы Br<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>-aza-BODIPY

Тип состояние	$E_i$ ( $\nu_{\max}^{ab}$ ), см <sup>-1</sup>	$f(\epsilon_{\max} \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$	$P$	$\mu$ , Д
$S_1$ ( $\pi\pi^*$ )	16000 (15550)	1,058 (0,488)	$x$	1,4

Анализ экспериментальных данных для Br<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>-aza-BODIPY по положению максимумом полос поглощения в неполярном апротонном растворителе циклогексане и сравнение их с рассчитанными (таблица 1) положениями  $S_1$ -состояний позволяет следующим образом интерпретировать электронные спектры поглощения молекулы Br<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub>-aza-BODIPY. Длинноволновая полоса поглощения с  $\nu_{\max}^{ab} = 15550$  в циклогексане образована одним электронным переходом  $\pi\pi^*$ -типа с энергией  $E_{\text{теор}} = 16000 \text{ см}^{-1}$ .  $S_0 \rightarrow S_1$

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

переход является высоко интенсивным, так как сила осциллятора перехода имеет значение  $f_1 = 1,058$  ( $\epsilon_{\max} = 0,488 \times 10^4 \text{ М}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  в циклогексане), и поляризованным вдоль длинной Ох оси молекулы. Следует отметить, что при  $S_0 \rightarrow S_1$  переходе происходит уменьшение дипольного момента молекулы с 1,2 до 1,5 Д. Волновая функции  $S_1$ -состояний, переход в которое формирует интенсивность соответствующей длинноволновой полосы поглощения, имеет следующее разложение по однократно возбужденным конфигурациям, вклад которых больше, чем 1%:

$$\Psi(S_1) = 0,955 |91 \rightarrow 92\rangle - 0,11 |90 \rightarrow 93\rangle + 0,10 |85 \rightarrow 92\rangle,$$

Наибольший вклад в волновую функцию состояний дают конфигурации возбуждения электрона с верхних ЗМО 85, 90 и 91 на нижние ВМО 91 и 92.

Далее был проведен расчет молекулы  $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$  в геометрии флуоресцентного  $S_1$ -состояния. Рассчитанные и экспериментальные значения энергии электронного перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ , положение  $T_1$ -уровня, констант внутримолекулярных фотофизических процессов и квантового выхода флуоресценции представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты расчета спектрально-люминесцентных характеристик молекулы

$\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$  в геометрии флуоресцентного  $S_1$ -состояния

Тип состояния	$E_i (v_{\max}^{\text{fl}}), \text{см}^{-1}$	$f$ (поляризация)	$\mu, \text{Д}$	$\Delta v_{\text{ст. теор}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta v_{\text{ст. эксп}}, \text{см}^{-1}$
$S_1 (\pi\pi^*)$	15200 (14880)	0,983 (х)	1,5	800	672
$T_1 (\pi\pi^*)$	12000	-	1,8		

Сопоставляя положение максимума полосы экспериментального спектра флуоресценции  $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$  в циклогексане, с рассчитанным положением флуоресцентного  $S_1$ -состояния (таблица 2) можно заключить, что полоса флуоресценции с  $v_{\max}^{\text{fl}} = 14880 \text{ см}^{-1}$  в циклогексане образована одним переходом  $\pi\pi^*$ -типа ( $E_{\text{теор}} = 15200 \text{ см}^{-1}$ ) высокой интенсивности с  $f_1 = 0,983$ .  $S_1 \rightarrow S_0$ -переход так же как  $S_0 \rightarrow S_1$ -переход поляризован вдоль длинной Ох оси и сопровождается уменьшением дипольного момента молекулы. Расхождение между измеренной и рассчитанной энергиями электронных переходов  $S_1 \rightarrow S_0$  также находится в пределах ~3–5 %. Разложение по однократно возбужденным конфигурациям, вклад которых больше, чем 1 % для волновой функции  $S_1$  флуоресцентного состояния имеет вид:  $\Psi(S_1) = +0,953 |91 \rightarrow 92\rangle + 0,12 |90 \rightarrow 93\rangle - 0,10 |90 \rightarrow 95\rangle + 0,12 |85 \rightarrow 92\rangle$

На основании результатов расчета энергий электронно-возбужденных состояний и оценки значения констант скоростей внутримолекулярных фотофизических процессов была построена энергетическая схема электронно-возбужденных состояний и фотофизических процессов в молекуле  $\text{Br}_2\text{Ph}_4\text{-aza-BODIPY}$  М.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артюхова В.Я., Галиева А.И. Спектроскопическая параметризация метода ЧПДП // Изв. вузов СССР. Физика. – 1986. – №11. – С. 96–102.
2. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических молекул. – Новосибирск: Наука, 1997. – 221 с.

**БРОМИРОВАНИЕ ВЫСОКО-ДЕАКТИВИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА БАРИЯ**В.И. Соболев

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Р.В. Оствальд

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [vsobolev@tpu.ru](mailto:vsobolev@tpu.ru)**BROMINATION OF HIGHLY-DEACTIVATED AROMATIC SYSTEMS USING  
BARIUM FLUOROBROMATE**V.I. Sobolev

Scientific Supervisor: As. Prof., Dr. R.V. Ostvald

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

E-mail: [vsobolev@tpu.ru](mailto:vsobolev@tpu.ru)

**Annotation.** *It has been shown that  $Ba(BrF_4)_2$  acted as a highly-active brominating agent. In case of interaction with nitrobenzene, the pure 3-bromo-nitrobenzene is formed. It has been shown that typical electrophilic bromination of the aromatic compound with electron donating and electron-accepting substituents occurred without any catalysts or hard conditions.*

Применение фторидов галогенов на примере  $BrF_3$  [1] хорошо себя зарекомендовало в процессах галогенирования различных ароматических соединений – процесс протекает без использования каких-либо катализаторов или светового излучения. Недостатком этих процессов является чрезмерный экзотермический эффект [1], поэтому применение более мягких аналогов трифторида брома на примере фторгалогенатов щелочных и щелочноземельных металлов позволяет избежать вышеупомянутых трудностей. Ранее мы показали, что тетрафторобромат бария (ТФББ) проявляет высокую активность по отношению к непредельным углеводородам и ароматическим соединениям [2, 3].

Целью данной работы является исследование реакционной способности тетрафторобромата бария в реакциях с различными ароматическими соединениями на примере нитробензола и *n*-нитротолуола.

Все эксперимента по исследованию взаимодействия тетрафторобромата бария с рассматриваемыми органическими субстратами проводились в атмосфере сухого бокса, работающим по принципу, описанному в [4]. Данная мера была необходима для предотвращения частичного гидролиза  $Ba(BrF_4)_2$  влагой воздуха и, следовательно, возможным внесением брома в систему.

Реакция взаимодействия  $Ba(BrF_4)_2$  с нитробензолом при заведомом избытке органического субстрата. В этом случае навеска  $Ba(BrF_4)_2$  массой 420 мг добавлялась к предварительно охлаждённому нитробензолу в количестве до +6 °С в количестве 5мл по методике, описанной в [5]. Пробоподготовка производилась по методике, включающей в себя стадии осаждения фторид-ионов в виде нерастворимого осадка  $CaF_2$ , экстракционную очистку продукта от примесей и разделение технического продукта методом флэш-хроматографии на силикагеле марки SilicaGel(XXX).



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Температура плавления очищенного продукта определялась экспериментально, с использованием плавильного стола МР 50 (Mettler Toledo, Швейцария).

Очищенный продукт анализировался методами газовой хроматографии-масс-спектрометрии, а так же с использованием  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрометрии.

Главным продуктом реакции взаимодействия  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$  с нитробензолом оказывается 3-бромнитробензол без каких-либо примесей. Выход составляет 87%. Масс-спектр и данные ЯМР-спектрометрии очищенного продукта приведен ниже.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): м.д. 7,439 (1 H, t), 7,841–7,812 (1 H, d,  $J=8,7\text{Hz}$ ), 8,180–8,149 (1 H, d,  $J=9,3\text{Hz}$ ), 8,365 (1 H, s).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): м.д. 122,108; 122,818; 126,677; 130,646; 137,598; 148,72.

Температура плавления + 52 °С.

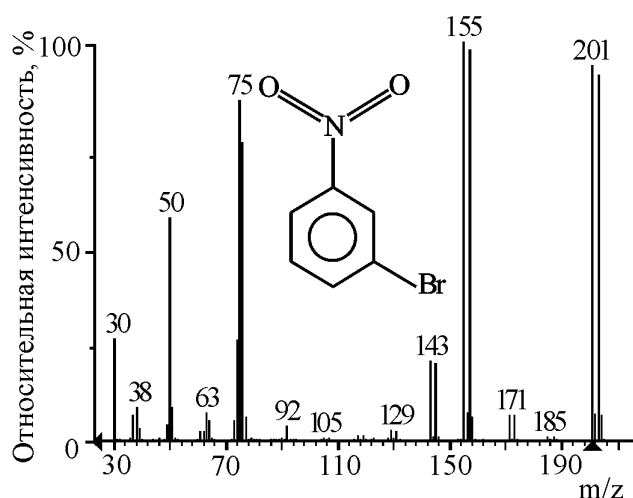


Рис. 1. Результаты масс-спектрометрии продуктов взаимодействия нитробензола и  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$

Результаты данного опыта согласуются с экспериментами Ш. Розена, проведенными с нитробензолом и трифторидом брома [1], т. е. тетрафторобромат бария может выступать в качестве электрофильного бромлирующего агента по аналогии с трифторидом брома в случае взаимодействия с такими деактивированными ароматическими соединениями на примере нитробензола.

Исследование реакции взаимодействия тетрафторобромата бария с *n*-нитротолуолом проводилось по методике, описанной в работе [5]. В случае взаимодействия тетрафторобромата бария с *n*-нитротолуолом методика взаимодействия полностью аналогична методике, описанной в работе [5]. Единственным продуктом рассматриваемого взаимодействия является 2-бromo-4-нитротолуол, образующийся с выходом в 84%.

Масс-спектр очищенного продукта, а так же данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрометрии приведены ниже.

$^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): м.д. 2,47 (3 H, s), 7,406–7,378 (1 H, d,  $J=8,4\text{Hz}$ ), 8,064–8,044 (1 H, d,  $J=6\text{Hz}$ ), 8,371 (1 H, s).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (75 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): м.д. 23,24; 122,183; 124,922; 127,394; 131,068; 145,823; 146,57.

Температура плавления +76 °С.

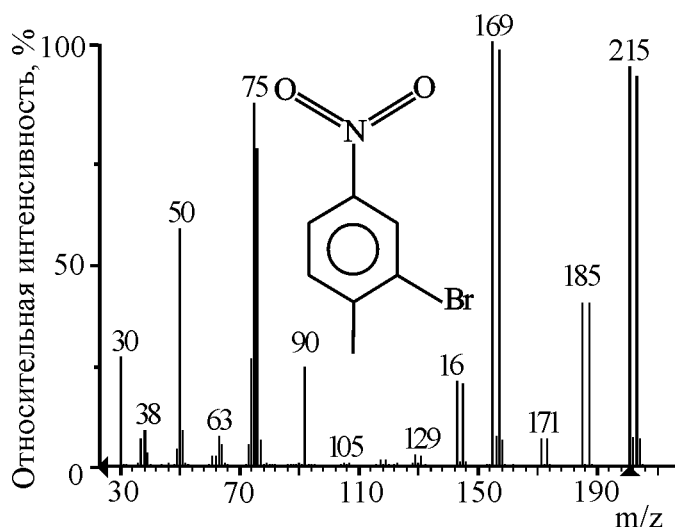


Рис. 2. Результаты масс-спектрометрии продуктов взаимодействия *p*-нитротолуола и  $Ba(BrF_4)_2$

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено, что тетрафторобромат бария выступает в качестве селективного бромлирующего агента в случаях взаимодействия деактивированных ароматических соединений на примере нитробензола и *p*-нитротолуола. Бромирование ароматического ядра во всех рассмотренных случаях указывает на нерадикальный механизм протекания процесса.

Тетрафторобромат бария, как и трифторид брома проявляет схожие химические свойства по отношению к подобным ароматическим соединениям, но гораздо более удобен в обращении с ним. Таким образом, тетрафторобромат бария можно рассматривать как перспективную замену трифториду брома в подобного рода процессах [6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rozen S., Lerman O. Bromination of deactivated aromatic compounds using  $BrF_3$  without catalyst // J. Org. Chem. – 1993. – Vol. 58. – № 1. – P. 239–240.
2. Соболев В.И., Радченко В.Б., Ивлев С.И., Оствальд Р.В., Филимонов В. Д., Жерин И.И. Фторгалогенаты щелочных и щелочноземельных металлов в органическом синтезе // Изв. ТПУ. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 44–49.
3. Sobolev V. I. , Radchenko V. B. , Ostvald R. V. , Filimonov V. D. , Zherin I. I. n-Hexane bromination using barium fluorobromate  $Ba(BrF_4)_2$  // Procedia Chemistry. – 2014. – Vol. 10. – P. 280–283.
4. Ivlev S. I., Woidy P., Sobolev V. I., Zherin I. I., Ostvald R. V., Kraus F. On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate  $CsBr_2F_7$  and the Monobromate  $CsBrF_4$  // Zeitschrift fur anorganischeund allgemeine Chemie. – 2013. – Vol. 639. – № 15. – P. 2846–2850.
5. Sobolev V. I. , Radchenko V. B. , Ostvald R. V. , Filimonov V. D. , Zherin I. I. p-Nitrotoluene Bromination Using Barium Fluorobromate  $Ba(BrF_4)_2$  // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 337–341.
6. Ivlev S., Sobolev V., Markus H. et al. Synthesis and Characterization of Barium Tetrafluoridobromate(III)  $Ba(BrF_4)_2$  // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 2014. – № 36. – P. 6261–6267.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ  
СОСТАВ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА**

А.Ю. Степанов<sup>1</sup>, А.А. Владимиров<sup>1,2</sup>, А.Н. Попова<sup>2,3</sup>

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.В. Сотникова<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Кемеровский государственный университет, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, 650043

<sup>2</sup>Кемеровский научный центр СО РАН, Россия, Кемерово, пр. Советский, 18, 650000

<sup>3</sup>Институт углехимии и химического материаловедения, Россия, Кемерово, пр. Советский, 18,  
650000

E-mail: [fizickemsu@mail.ru](mailto:fizickemsu@mail.ru)

**STADY OF TiO<sub>2</sub> FILMS:  
THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE MORPHOLOGY AND PHASE STRUCTURE**

A.Yu. Stepanov<sup>1</sup>, A.A. Vladimirov<sup>1,2</sup>, A.N. Popova<sup>2,3</sup>

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. Л.В. Сотникова<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Kemerovo State University, Russia, Kemerovo, Krasnaya str., 6, 650043

<sup>2</sup>Kemerovo Scientific Center SB RAS, Russia, Kemerovo, Soviet pr., 18, 650000

<sup>3</sup>Institute of Coal Chemistry and Material Science SB RAS, Soviet pr., 18, 650000

E-mail: [fizickemsu@mail.ru](mailto:fizickemsu@mail.ru)

***Annotation.** This paper presents the results of a study of optically transparent thin films of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). It was studied the formation of the structure of anatase TiO<sub>2</sub> films as a function of temperature. The study of the surface morphology of the films of anatase showed the formation of the crystal surface [101].*

Функциональные свойства материалов на основе нанокристаллического диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) давно и широко известны [1,2]. TiO<sub>2</sub> в кристаллической модификации анатаз или в смеси кристаллических фаз (анатаз, рутил, брукит) проявляет высокую активность в фотостимулированных, действием УФ-света, каталитических реакциях [3]. Повышения фотокаталитической активности TiO<sub>2</sub> традиционно добиваются подбором оптимального фазового состава в сочетании с высокой удельной поверхностью TiO<sub>2</sub> [4]. Однако, развитие теоретических исследований, с использованием компьютерного моделирования, позволяют предполагать наличие повышенной химической активности термодинамически нестабильных граней различных кристаллических модификаций TiO<sub>2</sub>. Поэтому, в последнее время, повышение эффективности фотокатализаторов на основе TiO<sub>2</sub>, связывают с синтезом кристаллических частиц анатаза, содержащих большее число нестабильных граней [001] [5,6], или синтезом термодинамически менее стабильных модификаций TiO<sub>2</sub>, таких как брукит [6,7].

Кристаллические поверхности с повышенной реакционной активностью, как правило, исчезают в процессе роста кристалла, в результате минимизации поверхностной энергии. Поэтому для TiO<sub>2</sub> в фотоактивной модификации анатаз, характерно формирование частиц с преобладанием термодинамически стабильных [101] граней, которые могут составлять более 95%. Было показано [5], что в качестве стабилизатора граней [001] может выступать плавиковая кислота.

Для исследования механизмов фотокаталитических реакций, происходящих на поверхностях с различными кристаллографическими индексами, трудность представляет, как само получение морфологически однородных поверхностей, доступных для исследования (в следствии зависимости области существования термодинамически нестабильных граней от размера частиц), так и разработка методов наблюдения за топографическими реакциями на частицах нанометрового размера.

Исследование зависимости активности топохимических реакций от морфологии поверхности  $\text{TiO}_2$  возможно с использованием тонких пленок диоксида титана. Как показано в [8], морфологически однородные тонкие кристаллические пленки  $\text{TiO}_2$ , могут быть получены методом активированного разложения пленок титанорганического прекурсора. В настоящей работе исследована поверхность морфологически однородных кристаллических пленок анатаза с упорядоченной структурой поверхности [101], определена температура их формирования.

В качестве подложек для пленок использовали стеклянные или латунные пластинки размером 2,5x2,5 см, на которые методом центрифугирования наносили пленки титансодержащего раствора. По данным АСМ толщина непрерывных пленок прекурсора на стекле составляет 80 - 100 нм. Исследование кристаллической структуры образцов методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили на латунных подложках, рефлексы которых не перекрывают рефлексы ни одной из модификаций  $\text{TiO}_2$ . Для формирования аморфных пленок  $\text{TiO}_2$  пленки прекурсора подвергали УФ- облучению. Облучение образцов проводили с помощью лампы ДРТ – 125. Образование кристаллических пленок происходило в результате термолитиза пленок при заданных температурах в муфельной печи СНОЛ 15/1300.

Исследование структуры полученных пленок проводили методами РФА и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Фазовый состав образцов определяли методом РФА на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 в железном фильтрованном излучении ( $\text{FeK}\alpha$ -излучение  $\lambda=0,193604$  нм,  $\text{Mn}$  фильтр). Исследования проводились в интервале углов  $2\theta$  20°-70° с шагом 0,02°. Исследование морфологии поверхности пленок методом АСМ проводили на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан на воздухе, при нормальных условиях и комнатной температуре. В работе применялись кантилеверы серии  $\text{frN10S}$  жесткостью 11.5 Н/м с частотой 255 кГц.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы и АСМ-изображения поверхности пленок, полученные при различных условиях термической обработки пленок  $\text{TiO}_2$ .

Как видно из приведенных рентгенограмм, кристаллическая структура  $\text{TiO}_2$  в пленках, не подвергавшихся термической обработке, отсутствует. Это следует из аморфного галло в диапазоне углов  $2\theta$  29,5–37,0°. Исследование поверхности таких пленок методом АСМ показывает, что они имеют практически гладкую поверхность (среднее значение шероховатости 0,16 нм).

При нагревании пленок до 300°C на 32,0°  $2\theta$  формируется рефлекс (101), относящийся к кристаллической модификации  $\text{TiO}_2$  - анатаз. Процесс образования кристаллической структуры  $\text{TiO}_2$  сопровождается нарастанием шероховатости пленки.

Дальнейшее увеличение температуры нагрева пленки до 400°C приводит к полному структурированию пленки анатаза с образованием геометрически правильных однородных структур треугольной формы, ориентированных в одной плоскости. На рентгенограмме, соответствующей этому образцу регистрируется четко сформированный рефлекс (101), который соответствует хорошо характеризованной упорядоченной кристаллической структуре. Среднее значение шероховатости

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

поверхности пленки  $\text{TiO}_2$  - 5 нм. Средний размер треугольных пластинок образующих поверхность пленки  $\text{TiO}_2$  составляет 350 нм. Нагревание пленки выше  $400^\circ\text{C}$ , приводит к появлению фазы рутила, окончательная рутилизация происходит при температуре выше  $550^\circ\text{C}$ .

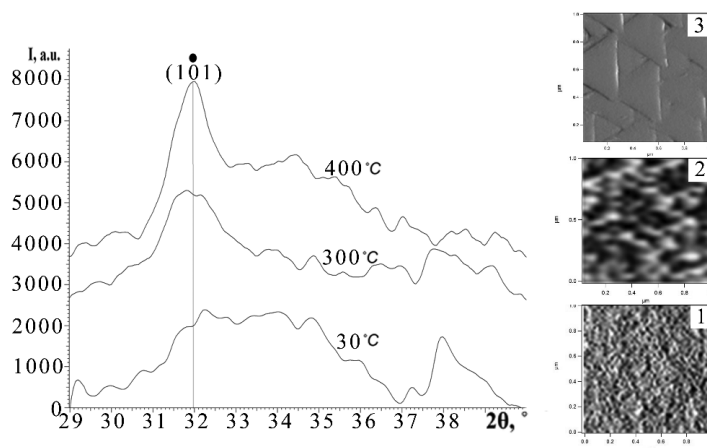


Рис. 1. Рентгенограммы и АСМ-изображения пленок  $\text{TiO}_2$  на стеклянной подложке, полученные при различных температурах: (1) пленка  $\text{TiO}_2$  без термической обработки; (2 и 3) пленки  $\text{TiO}_2$ , полученные при  $300^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$ , соответственно

Т.о., установлена возможность получения пленок  $\text{TiO}_2$  с заданной структурной модификацией в условиях контролируемого нагрева с целью последующего изучения влияния морфологии поверхности  $\text{TiO}_2$  на протекание топохимических реакций: аморфных, кристаллических со структурной модификацией анатаз или анатаз-рутил с различным соотношением фаз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature. – 1972. – № 238. – P. 37–38.
2. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. / Под ред. К.И. Замараева, В.Н. Пармона. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 7–17.
3. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. – СПб.: СПбГУ; 1999. – 304 с.
4. Красная книга микроструктур новых функциональных материалов. / Под. ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: МГУ. – 2006. – 116 с.
5. Yang H.G., Sun C.H., Qiao S.Z., Zou J., Liu G., Smith S.C., Cheng H.M., Lu G.Q. Anatase  $\text{TiO}_2$  single crystals with a large percentage of reactive facets // Nature. – 2008. – № 453. – P. 638–641.
6. Kobayashi M., Kato H., Kakihana M. Synthesis of titanium dioxide nanocrystals with controlled crystal- and microstructures from titanium complexes // Nanomater. nanotechnol. – 2013. – V. 3. – P. 1–10.
7. Di Paola A., Bellardita M., Palmisano L. Brookite, the least known  $\text{TiO}_2$  photocatalyst // Catalysts. – 2013, – V. 3. – № 1. – P. 36–73.
8. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А. Формирование упорядоченных кристаллических структур в тонких пленках диоксида титана // Abstracts. International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. – Tomsk: Publishing House of IAO SB RAS. – 2014. – P. 492.

**ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ *ТРЕТ*-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ  
НА КООРДИНАЦИОННОМ ПОЛИМЕРЕ Cr-MIL-101**

В.В. Торбина<sup>1</sup>, И.Д. Иванчикова<sup>1,2</sup>

Научные руководители: профессор, д.х.н. О.В. Водянкина<sup>1</sup>, д.х.н. О.А. Холдеева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [ms.itory@mail.ru](mailto:ms.itory@mail.ru)

**PROPYLENE GLYCOL OXIDATION WITH *TERT*-BUTYLHYDROPEROXIDE OVER  
COORDINATION POLYMER Cr-MIL-101**

V.V. Torbina<sup>1</sup>, I.D. Ivanchikova<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisors: Prof. O.V. Vodyankina<sup>1</sup>, Prof. O.A. Kholdeeva<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Boriskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Lavrentyeva st., 3, 630090

E-mail: [ms.itory@mail.ru](mailto:ms.itory@mail.ru)

**Annotation.** *1,2-Propylene glycol (PG) can be produced from glycerol, which is a low-cost by-product in transesterification of triglycerides for biodiesel production. A number of valuable products that find application in the production of fine chemicals and pharmaceuticals can be obtained through oxidation of PG. In this work, the potential of the chromium terephthalate Cr-MIL-101 in the selective oxidation of PG was explored under mild conditions (50-70°C) using tert-butylhydroperoxide as oxidant. The effects of reaction conditions (temperature, concentrations, solvent nature) on the catalytic performance were evaluated. Hydroxyacetone was found to be the predominant product. Some oxidation products (for example, methyl glyoxal) could undergo non-oxidative transformations under the reaction conditions.*

Окисление спиртов в соответствующие карбонильные соединения является одним из наиболее важных процессов органического синтеза. В частности, окисление вицинальных диолов является сложнейшей задачей из-за высокой вероятности разрыва С-С связи. Кроме того, часто является актуальным селективное окисление только одной из двух гидроксильных групп. Традиционно для осуществления таких превращений используют высокотоксичные неорганические окислители, такие как соединения хрома (VI) [1]. Однако и с экономической, и с экологической точки зрения гораздо более приемлемым является использование экологически чистых окислителей, таких как кислород, пероксид водорода или алкилгидропероксиды, в присутствии гетерогенных катализаторов.

Пропиленгликоль (ПГ) может быть получен из глицерина, который является дешевым побочным продуктом переэтерификации триглицеридов при производстве биотоплива [2]. В свою очередь, при окислении ПГ может быть получен ряд ценных веществ (см. рис. 1), которые находят применение в фармацевтической, сельскохозяйственной, косметической и других отраслях промышленности. Из

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

ограниченного ряда источников [3] известен процесс парофазного окисления ПГ на железофосфатных катализаторах с получением метилглиоксали как основного продукта. В области жидкофазного окисления ПГ наиболее распространены работы, в которых описывается преимущественное образование молочной кислоты при использовании Pd- и Au-содержащих катализаторов в щелочной среде [4].

Использование металлоорганических каркасных соединений (пористых координационных полимеров) в качестве катализаторов привлекает повышенное внимание, благодаря уникальной комбинации свойств, таких как кристаллическая открытая структура, необычайно высокие удельные поверхности, варьируемый размер пор и функциональность, а также большой выбор металлических центров [5].

Целью настоящей работы является изучение каталитических свойств координационного полимера на основе терефталата хрома Cr-MIL-101 в селективном окислении ПГ с использованием *трет*-бутилгидропероксида (ТБГП) как окислителя, а также исследование влияния условий реакции (температуры, концентраций и природы растворителя) на конверсию ПГ, состав и распределение продуктов.

Катализатор Cr-MIL-101 был синтезирован согласно процедуре, описанной в [6]. Каталитические эксперименты проводились в стеклянных реакторах в температурном интервале 40-70 °С при интенсивном перемешивании (500 об/мин). Реакцию инициировали добавлением ТБГП (0,125 или 0,25 ммоль) к реакционной смеси, содержащей 0,5 ммоль ПГ, 1 мл растворителя и 3 мг катализатора. Анализ продуктов превращения ПГ проводился методом ГЖХ (30 м капиллярная колонка ZB-WAX) с использованием хлорбензола в качестве внутреннего стандарта. Метилглиоксаль и формальдегид определялись как производные *орто*-фенилендиамина.

Установлено, что основным продуктом окисления ПГ *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии Cr-MIL-101 является гидроксиацетон. Кроме того, в реакционной смеси в небольшом количестве были обнаружены продукты окисления с разрывом С-С связи – уксусная и муравьиная кислоты. Основное накопление уксусной кислоты наблюдалось при достаточно высокой конверсии ПГ, когда количество гидроксиацетона в реакционной смеси было уже достаточно велико. Вероятно, разрыв С-С связи реализуется при последовательной окислительной деструкции гидроксиацетона и, возможно, продуктов его дальнейшего окисления – метилглиоксали и пировиноградной кислоты. Отсутствие последних в реакционной смеси может быть следствием того, что окисление гидроксиацетона в метилглиоксаль протекает относительно медленно, а дальнейшие превращения идут быстро. Образование наиболее вероятного продукта окисления по первичной гидроксильной группе – молочной кислоты – также не было обнаружено. В то же время при использовании метилглиоксали как исходного реагента наблюдалась необычно высокая конверсия (75 % вместо 25 % теоретически возможной), что свидетельствует о том, что метилглиоксаль может претерпевать неокислительные превращения в условиях реакции. Повышение температуры от 50 до 70 °С ускоряет реакцию окисления, однако слабо влияет на достигаемую конверсию (18 % через 5 и 2 ч при 50 и 70 °С, соответственно) и селективность (60 % по гидроксиацетону). Следует заметить, что при 40 °С конверсия не превышала 4 % даже после 8,5 ч реакции. При увеличении мольного соотношения ТБГП/ПГ от 0,25 до 0,5 конверсия ПГ возрастает до 30 %, а селективность по гидроксиацетону, напротив, уменьшается до 30%. Вместе с тем в два раза (с 3 до 6 %) возрастают выходы уксусной и муравьиной кислот. Природа растворителя заметно влияет на процесс окисления ПГ (рис. 2). Конверсия ПГ и выход гидроксиацетона при проведении реакции в



этилацетате и ацетонитриле практически не отличаются, лишь несколько меняется скорость реакции. Однако использование ацетонитрила позволяет уменьшить выход продуктов разрыва С-С связи с 3 до 0,8 %. В среде метанола реакция прекращается уже через 2 ч, причем конверсия ПГ не превышает 5 %, что может быть связано с конкурентной адсорбцией метанола на активных центрах катализатора.

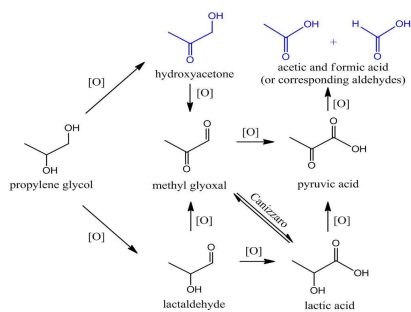


Рис. 1. Возможные пути окислительного превращения пропиленгликоля (синим выделены продукты, обнаруженные в реакционной смеси при окислении ПГ ТБГП на Cr-MIL-101)

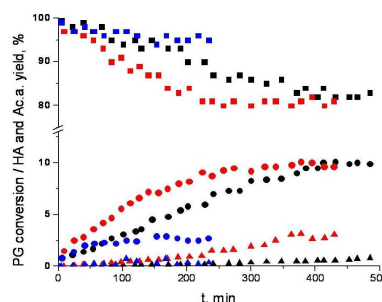


Рис. 2. Кинетические кривые окисления ПГ в ацетонитриле (черные символы), этилацетате (красные) и метаноле (синие): ■ – ПГ, ● – гидроксиацетон, ▲ – уксусная кислота. Условия: [ПГ]=0,5 М, [ТБГП]=0,125 М, V(р-ля)=1 мл, MIL-101 3 мг, 50 °С

Таким образом, в работе показано, что гидроксиацетон является основным продуктом при окислении ПГ трет-бутилгидропероксидом на Cr-MIL-101. При этом снижение количества окислителя приводит к повышению селективности по гидроксиацетону. Повышение температуры благоприятно влияет на скорость реакции при сохранении конверсии и выхода продукта, а использование ацетонитрила в качестве растворителя позволяет снизить долю процессов, приводящих к разрыву С-С связи.

Авторы благодарят к.х.н. К.А. Коваленко за синтез образца Cr-MIL-101.

Данное исследование выполнено при поддержке Программы “Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета” в 2015 г.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cavani F., Centi G., Perathoner S., Trifiro F. Sustainable Industrial Processes. – Weinheim: Wiley-VCH. – 2009 – 579 P.
2. Diaz E., Sad M.E., Iglesia E. Homogeneous oxidation reactions of propanediols at low temperatures // ChemSusChem. – 2010. – V. 3. – P. 1063–1070.
3. Ai M., Motohashi A., Abe S. Formation of pyruvaldehyde (2-oxopropanal) by oxidative dehydrogenation of propylene glycol // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 246. – P. 97–102.
4. Dimitratos N., Lopez-Sanchez J.A., Meenakshisundaram S. et al. Selective formation of 1,2-propanediol using gold palladium alloy supported nanocrystals // Green Chem. – 2009. – V. 11. – P. 1209–1216.
5. Corma A., García H., Llabrés i Xamena F.X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – P. 4606–4655.
6. Ferey G., Mellot-Draznieks C., Serre C. et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area // Science. – 2005. – V. 309. – P. 2040–2042.

**INFLUENCE OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS AND FORMING  
CONDITIONS OF CLAY RAW MATERIALS IN TECHNOLOGY OF CLAYDITE.**N. E. Toropkov

Scientific Supervisor: Ph.D. V. A. Kutugin.

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

E-mail: [zerogooff@gmail.com](mailto:zerogooff@gmail.com)**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ  
ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМЗИТА.**Н. Е. Торопков

Научный руководитель: к.т.н. В. А. Кутугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [zerogooff@gmail.com](mailto:zerogooff@gmail.com)

***Аннотация.** В статье рассмотрено – исследование физико-химических свойств глинистого сырья на поризационную способность глинистого сырья в технологии производства керамзита. Также проведена зависимость химического состава глинистого на порообразование в гранулах керамзитового гравия.*

Claydite is an effective and popular material in the construction industry. The process of obtaining claydite consists of stages of preparation initial moldable mixture, molding the green pellets, drying them and heaving on firing. Each of these stages has a profound effect on the quality and properties of the resulting claydite. It should be noted that the most studied of these is the step porization pellets, for which established the mechanism and physical and chemical basis of the process. Much less attention are paid in the literature on the process of plastic molding pellets, the optimal holding of which will allow to realize the possibility of obtaining green pellets with a diameter of 3-5 mm. This necessarily includes knowledge the properties of clay molding, depending on the specific molding pressure and volume of the phase composition of the moisture content of the mass. [1,2]

The aim of this work is to study the dependence of pressing conditions from intumescent ability of pellets.

As the main component of the charge of the clay used Kornilov deposit (Tomsk region.), used in the manufacture of claydite gravel at PO «TZSMI». [3] Feature of the chemical composition of the clay is a small amount of iron oxide - up to 5.15 %.

It is known that, to obtain satisfactory results in swelling clay recommended feed with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [4] content in the range 6-12 %, therefore for adjusting the chemical composition of the clay used additive pyrite cinders. As an additive, help to reduce the melt viscosity, used calcium carbonate in the form of limestone powder. The total content of CaO in the mixture was 5 %, which corresponds to the requirements of the raw materials for the production of claydite. To study the properties of the final moldable mixture containing Kornilov Clay – 87 % calcium carbonate – 5 % of pyrite cinder – 8 %. As the main supplier of gas phase at porization pellets are products of redox reactions, that to generate a reducing environment within the granules of the blend of the additive fuel oil in an amount of 4 %. Volumetric deformation of plastic ceramic materials are inherently

different from the volume deformations of the solid. Plastic deformation of the ceramic material is accompanied by a change in volume of the phase composition, which can be quantified by the values of  $K_s$ ,  $K_l$  and  $K_g$ .

Studies have been conducted in order to obtain dependences of compaction pressure on the absolute moisture the mass and its ultimate shear stress on the moisture content, which determine the properties of molding clay mass. The limiting shear stress determines the power consumption in the molding and the density of produced billets products. To control the forming process is necessary to know the quantitative relationship between these parameters and the volumetric weight of the phase composition at different pressures molding. The data in Table 1 were obtained using the mold with side opening diameter of 3 mm and using a capillary viscometer design V.A. Lotov, which produces sealing clay mass at different humidity and pressure.

Table 1

Data samples at different absolute moisture

$W_a, \%$	Limiting shear stress, $\text{kg/cm}^2$	$\rho_{\text{wet}}, \text{kg/cm}^3$	$\rho_{\text{dry}}, \text{kg/cm}^3$	$K_s$	$K_l$	$K_g$
12	189,04	2130	1903	0,746	0,228	0,026
13	122,32	2107	1865	0,731	0,242	0,027
14	77,84	2086	1829	0,717	0,256	0,027
15	61,16	2068	1798	0,705	0,270	0,025
16	38,92	2031	1751	0,686	0,280	0,034
18	22,24	1985	1682	0,659	0,302	0,039
20	11,20	1943	1620	0,635	0,324	0,041

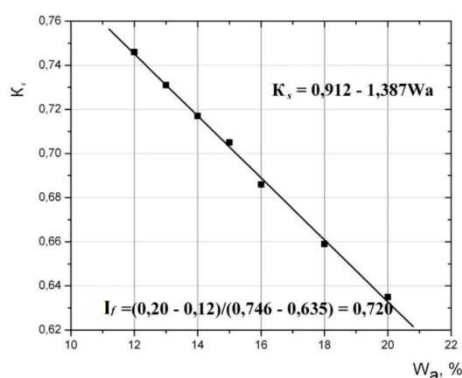


Fig. 1. The dependence of the volume fraction of the solid phase of the absolute moisture content

On the basis of these data, the dependence of the volume fraction of the solid phase ( $K_s$ ) of the moisture content ( $W_a$ , relative units) on the basis of which is determined by the mixture ratio formability  $I_{f2}$ :

$$I_{f2} = \frac{\Delta W_a}{\Delta K_s} = \frac{0,2 - 0,12}{0,746 - 0,625} = 0,72, \quad (1)$$

Formability index indicates the extent to which densification processes of the solid phase and the mass movement of the filtration of the liquid phase in the structure of the mass under the influence of external pressure. Because the value varies within 0.4-1.0, we can say that the studied mass has satisfactory formability.

The equation for the test pressing of loam can be represented by the equation Berezhnova as follows:

$$\ln P = 10,05 - 37,48W_a, \quad (2)$$

Substituting in equation (2), the empirical relationship obtained graphically in Figure 1, we get:

$$K_s = 0,037 \ln P + 0,54, \quad (3)$$

In studying, the properties on firing of the pellets used a diameter of 3 mm and a length of 3-5 mm, which are formed by plastic molding at a pressure of 2 MPa and the absolute moisture 15 mass %. Firing pellets was conducted in the laboratory furnace plant spouted (fluidized) bed Fluidizing medium was flue gas supplied to the combustion chamber of the furnace. Pellets peaked on firing, and after reaching a certain density, removal of the device upward flow of coolant. After firing, claydite was obtained in the form of oval and rounded grains up to 10 mm. Duration of pellets in the furnace was 3-4 minutes at a temperature of 1030-1050 °C, samples were cooled at room temperature. In carrying out the work defined volumetric phase composition of initial and baked granules. When calculating the phase composition based on the position that the sum of the volume fractions of solid, liquid and gaseous phases is equal to unity:

$$K_s + K_l + K_g = 1$$

Table 2

*Phase composition of the material at various stages in the process*

step of preparing	Ks	Kg	Kl
initial weight	0,62	0,23	0,15
shaped pellets	0,80	0,05	0,15
dried granules	0,73	0,23	0,03
expanded granules	0,15	0,85	0,00

**Results.** Thus, the test based on expanded clay loam, gravel can be prepared with a bulk density of 300-350 kg/m<sup>3</sup> with a swelling ratio of 4,86, which is determined from the ratio of K<sub>s</sub> values of swollen and dry granules. Found that the use of bulk phase characteristics allows you to control process for producing claydite in different stages. Also from the data obtained that in the preparation of dense dry granules forming pellets should be carried out with minimal moisture and elevated pressures. Due to the fact that the grille molding press must have openings with a diameter of 3-5 mm, it will have great resistance to advancement of the molding composition through such holes.

## REFERENCES

1. Onackij S.P. Production of claydite. 3 edit. – M.: Strojizdat, 1987. – 333 p.
2. Onackij, S.P Selection and evaluation of clay raw material in the production of claydite.. / S.P. Onackij – M.: State publishing literature on building materials, 1957. – 20p.
3. I.A. Levitsky Ceramic materials for construction application using sewage sludge electroplating, Chemical Technology and Biotechnology of new materials and products. IV International Conference of the Russian Chemical Society. D.I. Mendeleev: abstracts: 2 t. 1. – M .: MUCTR. DI Mendeleev: IPCE them. A.N. Frumkin RAS. – 2012. – P. 217–360.
4. N.E. Toropkov Dependence of physical and chemical properties of clay raw materials in technology of claydite // INTERNATIONAL RESEARCH JOURNAL ISSN 2303-9868. Ekaterinburg. – 2014

# ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЕ ПИГМЕНТЫ ИЗ ШЛАМОВ ВОДОПОДГОТОВКИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Н.Т. Усова, С.А. Филичев

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Д. Лукашевич

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [odluk@yandex.ru](mailto:odluk@yandex.ru)

## IRON-OXIDE WASTE PIGMENTS THE METHOD OF OBTAINING, PROPERTIES, STRUCTURE, PHASE TRANSFORMATIONS

N. T. Usova, S. A. Filichev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O. D. Lukashevich

Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Soljanaja sq., 2, 634003

E-mail: [odluk@yandex.ru](mailto:odluk@yandex.ru)

**Annotation.** The goal of the article is development of resource-saving technologies in field of iron sludge's dewatering. Dewatered sludges can be used as pigments for coloring building materials. Some chemical, physical and physicochemical methods (gravimetry, X-ray diffraction, thermal analysis, scanning electron microscopy, and others) were used to explore properties of sludges. Some experimental data are discussed in the article. For example, the relationship between time of electrochemical treatment and separation of the precipitate from iron-containing waste water is given.

Исследование посвящено актуальной проблеме – разработке ресурсосберегающих технологий выделения и обезвоживания железосодержащих шламов (ЖСШ), образующихся на фильтровальных сооружениях станций водоподготовки, и способов их утилизации путем превращения в пигменты для окрашивания строительных материалов и изделий.

Очистка железистых подземных вод, характерных для территории Сибири, сопровождается удалением из них избытка оксидных и гидроксидных соединений железа путем осаждения и улавливания в виде осадков на сооружениях водоподготовки, и накоплением значительного количества так называемых шламов. Например, только на станции обезжелезивания Томского водозабора их ежегодно выделяется более 600 тонн. Эти отходы могут найти применение как сырье для производства железоксидных пигментов и расширить сырьевую базу строительной индустрии.

Таблица 1

Усредненный химический состав высушенного железосодержащего шлама водоподготовки

Образцы шлама	Массовое содержание, %					
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Летучие примеси
Шламы из воды скважин в южной части Томской обл.	5,50	42,50	1,02	4,20	2,00	30,34
Шламы из воды скважин в северных районах Томской обл.	7,43	54,05	0,8	1,80	1,90	10,02
Менее 1 % составляет содержание натрия, калия, титана, обнаружены вода и соединения углерода, фиксируются следовые количества других элементов.						

Исследование образцов шлама, взятых на крупных и мелкомасштабных станциях водоподготовки в Томской и Кемеровской областях, и полученных из них железоксидных пигментов проводили химическими, физическими и физико-химическими методами (гравиметрия, рентгенофазовый анализ, термический анализ, растровая электронная микроскопия и др.). Полученные результаты, некоторые из которых представлены в таблице 1 и на рисунке 1, свидетельствуют о достаточно высоком содержании в шламе железа и отсутствии токсичных тяжелых металлов, что обеспечивает экологическую безопасность его применения в производстве строительных материалов.

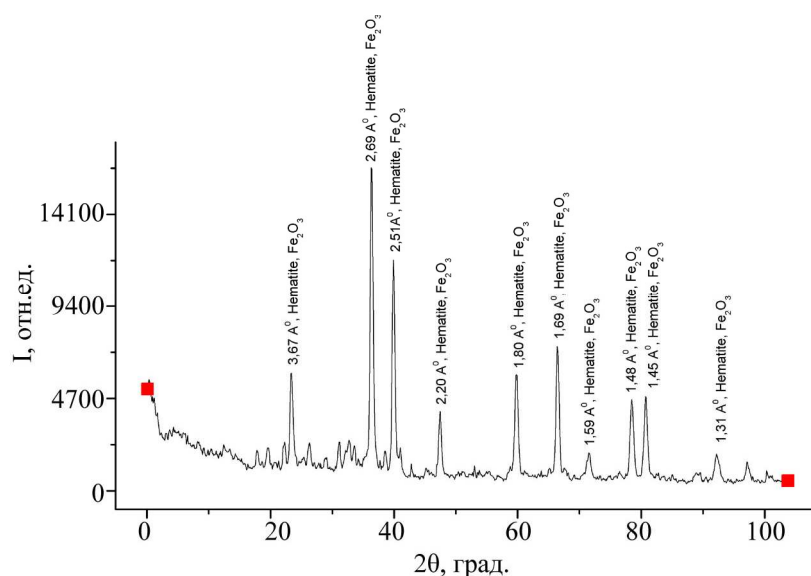
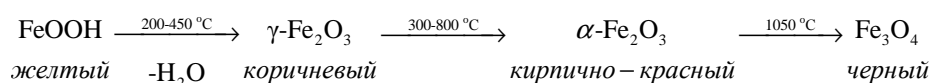


Рис. 1. Дифрактограмма железосодержащего шлама водоочистки  
(Томский водозабор из подземных источников)

В ЖСШ преобладают аморфные незакристаллизовавшиеся продукты (рисунок 1). В виде кристаллической фазы идентифицируются кальцит ( $d/n=0,3854; 0,3028; 0,2487; 0,1869$  нм), гетит и  $\alpha$ -гидрогетит ( $d/n=0,4168; 0,2450; 0,1690; 0,1570$  нм). Ранее в подобных гидрогенных железистых осадках были обнаружены эти же компоненты, а также смесь гидрофосфатов железа (рокбриджеита, дюфренита, вивианита, штрэнгита), марганецсодержащие и глинистые минералы и др.

Высушенный шлам имеет желто-коричневый цвет, площадь поверхности (по методу БЭТ) составляет  $240 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует среднему размеру частиц  $10 \text{ нм}$  [1]. Качественный и количественный вещественный состав ЖСШ, совокупность минералов соответствуют оптимальному составу сырья для получения железоксидных пигментов. Элементный, фазовый состав и морфология минералов шлама претерпевают изменения при обжиге, что сказывается на их окраске. С помощью термического анализа (ДСК/ТГ) (рисунок 2) и рентгенофазового анализа (результаты не приведены ввиду малого объема статьи) детализированы фазовые переходы и предложена схема, характеризующая процессы, протекающие при термообработке ЖСШ:



Выявлены диапазоны температур, варьирование которых позволяет получить желтые, кирпично-красные, коричневые и черные пигменты [2].

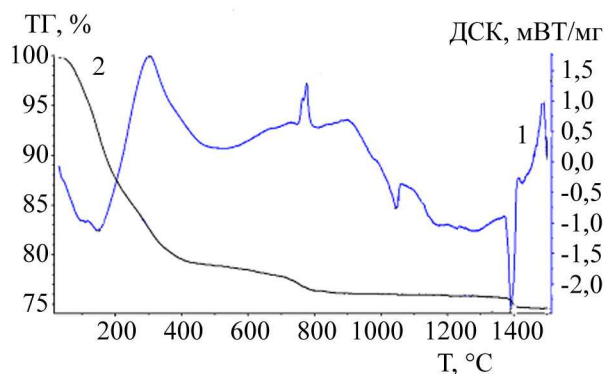


Рис.2. Термограмма железосодержащего шлама: 1) кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); 2) кривая термогравиметрии (ТГ)

Полученные при прокаливании ЖСШ материалы обладают свойствами пигментов-наполнителей, что показали полученные экспериментальные данные и лабораторные исследования в условиях, приближенных к промышленным (рисунок 3). Составы цветных цементно-песчаных материалов и изделий с использованием красного пигмента прошли апробацию на предприятии ООО «Акватом» (г. Томск). Экспериментально подтверждены их высокие эксплуатационные свойства (прочность, водостойкость, морозостойкость).

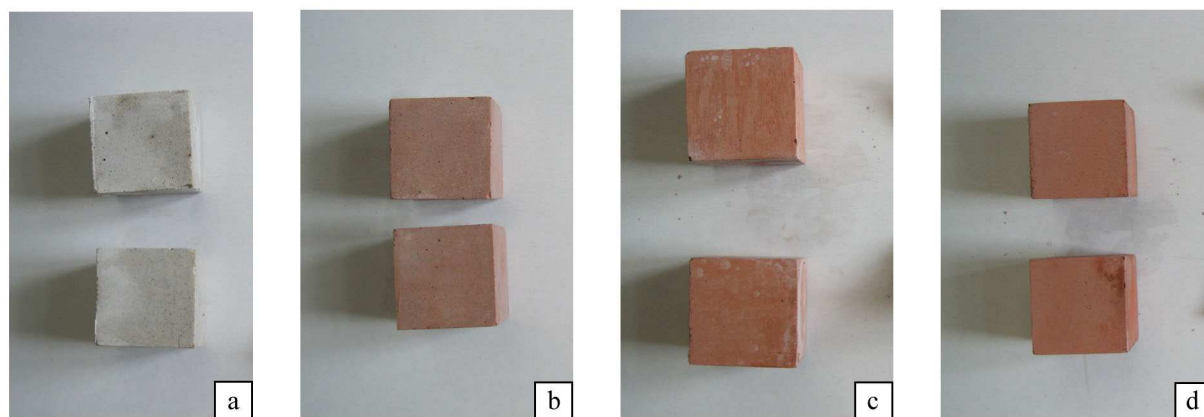


Рис.3. Внешний вид образцов, полученных из белого цемента (а) и того же цемента, окрашенного железоксидным пигментом (b, c, d) в количестве 2, 4, 8 %, соответственно

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2471836 РФ. МПК7 C09C 1/24. Способ получения железоксидных пигментов / О.Д. Лукашевич, Н.Т. Усова, Л.В. Герб, О.Ю. Гончаров. Заявлено 23.06.2011; Опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1. – 6с.
2. Пат. 114683. РФ. МПК7 C09C 1/24. Установка для получения железоксидного пигмента из шлама станции водоподготовки / О.Д. Лукашевич, Н.Т. Усова, В.А. Кутугин, Н.Е. Торопков. Заявлено 08.11.2011; Опубл. 10.04.2012, Бюл. № 4. – 7с.



**БИОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИМИ БАКТЕРИЯМИ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ**Д. А. Филатов, В. С. Овсянникова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского  
отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск, пр. Академический-4, 634021.

E-mail: [filatov@ipc.tsc.ru](mailto:filatov@ipc.tsc.ru)**BIOCHEMICAL OXIDATION OF POLYAROMATIC COMPOUNDS BY HYDROCARBON  
OXIDIZING BACTERIA IN A FLUID MEDIUM**Dmitry A. Filatov, Varvara S. Ovsyannikova

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
4, Akademicheskoy Ave., 634021, Tomsk, Russia

E-mail: [filatov@ipc.tsc.ru](mailto:filatov@ipc.tsc.ru)

**Annotation.** *The possibility of biochemical oxidation of polyaromatic hydrocarbon mixtures (PAHs) by the association of hydrocarbon-oxidizing microorganisms (HOM) from Pseudomonas stutzeri, Pseudomonas putida, Bacillus cereus and Arthrobacter globiformis genera in the absence of other carbon sources and energy is investigated and shown as a result of laboratory experiments. It was found that during HOM fermentation their number increases from  $0,25 \cdot 10^4$  to  $11 \cdot 10^8$  CFU/ml, which is accompanied by an increase in their oxygenase activity. All PAHs identified are subjected to oxidation, so the degradation degree of bi-, tri-, tetra-, penta-, and hexaarenes and their methyl-substituted homologues ranged from 11,3 to 100%. It has been established that there is no direct dependence of the biodegradation degree on the structure of the hydrocarbon molecule.*

Среди веществ-экоотоксикантов полиароматические соединения (ПАУ) занимают одно из первых мест по урону, наносимому окружающей среде. Спектр этих веществ чрезвычайно разнообразен, их токсичность, канцерогенность и мутагенность общеизвестна. Известно, что деструкция ПАУ в основном возможна в условиях соокисления с более доступным для микробного окисления органическим субстратом, однако есть данные, что микроорганизмы в чистых культурах и в ассоциациях способны окислять индивидуальные ПАУ [1]. Основная масса работ по деструкции ПАУ посвящена изучению окислению одного вещества или смеси ПАУ, содержащей не более 5 компонентов. Однако в реальных условиях спектр ПАУ-экоотоксикантов гораздо шире [2].

**Целью данной работы** было исследование окисления многокомпонентной смеси ПАУ ассоциацией углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) в жидкой минеральной среде.

Объектом исследования послужила фракция ПАУ, выделенная из битумо-насыщенного песка. В работе исследовали возможность биоокисления ПАУ ассоциацией УОМ, представленной видами *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus cereus* и *Arthrobacter globiformis*, ранее выделенными из нефтезагрязненных почв. Биоокисление ПАУ проводили в условиях периодического культивирования на жидкой минеральной среде. ПАУ вносили в концентрации 0,5 %.

Исследуемая ассоциация УОМ на минеральной жидкой среде с ПАУ в качестве единственного источника углерода начала активный рост уже в первые сутки опыта без периода адаптации.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Максимальная численность микроорганизмов достигла  $10-11 \cdot 10^8$  КОЕ/мл на 4–5 сутки культивирования, то есть рост составил 5 порядков (начальная численность была  $0,25 \cdot 10^4$  КОЕ/мл). Это свидетельствует о том, что внесенные УОМ сразу начинают окислять входящие в состав смеси ПАУ.

Таблица 1

Состав ароматических соединений в исходной фракции ПАУ и подверженной биодеструкции

Углеводороды	Формула	ПАУ исх, мкг/г	ПАУ био, мкг/г	Деструк-ция, %
<b>Биарены</b>				
Нафталин	$C_{10}H_8$	342,31	0,00	100,00
Метилнафталины	$C_{11}H_{10}$	717,35	54,93	92,34
Диметилнафталины	$C_{12}H_{12}$	1208,72	459,00	62,02
Триметилнафталины	$C_{13}H_{14}$	1073,93	492,11	54,17
Тетраметилнафталины	$C_{14}H_{16}$	214,45	92,84	56,70
Дибензотиофен	$C_{12}H_8S$	267,96	212,28	20,77
Метилдибензотиофены	$C_{13}H_{10}S$	440,53	340,21	22,77
Диметилдибензотиофены	$C_{14}H_{12}S$	356,67	181,87	49,00
Бифенил	$C_{12}H_{10}$	285,73	97,34	65,93
Метилбифенилы	$C_{13}H_{12}$	613,10	538,20	12,21
Диметилбифенилы	$C_{14}H_{14}$	826,62	732,69	11,36
Флуорен	$C_{13}H_{10}$	470,81	381,13	19,04
Метилфлуорены	$C_{14}H_{12}$	864,53	663,00	23,31
Диметилфлуорены	$C_{15}H_{14}$	955,19	596,68	37,53
<b>Триарены</b>				
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	567,19	409,87	27,73
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	156,96	103,54	34,03
Метил-фенантрены и антрацены	$C_{15}H_{12}$	1691,66	1545,46	8,64
Диметил-фенантрены и антрацены	$C_{16}H_{14}$	2940,77	2319,49	21,12
Терфенилы	$C_{18}H_{14}$	72,54	34,33	52,67
<b>Тетраарены</b>				
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	483,41	387,59	19,82
Пирен	$C_{16}H_{10}$	439,64	366,47	16,64
Метил-флуорантены и пирены	$C_{17}H_{12}$	1830,36	1400,69	23,47
Диметил-флуорантены и пирены	$C_{18}H_{14}$	1924,53	937,32	51,29
Бензантрацен	$C_{18}H_{12}$	235,07	149,79	36,27
Хризен	$C_{18}H_{12}$	276,26	232,17	15,95
Метил-бензантрацены и хризены	$C_{19}H_{14}$	825,19	348,01	57,82
Диметил-бензантрацены и хризены	$C_{20}H_{16}$	315,50	138,93	55,96
Бензонафтофены	$C_{16}H_{10}S$	310,08	225,97	27,12
<b>Пентаарены</b>				
Бенз(е)аценафтрилен	$C_{20}H_{12}$	262,42	134,01	48,93
Бенз(б)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	83,24	48,79	41,38
Бенз(к)флуорантен	$C_{20}H_{12}$	77,57	46,44	40,13
Бенз(а)пирен	$C_{20}H_{12}$	199,83	89,64	55,14
Бенз(е)пирен	$C_{20}H_{12}$	162,07	68,33	57,84
Перилен	$C_{20}H_{12}$	14,48	2,85	80,31
Метил-пентаарены	$C_{21}H_{14}$	940,85	476,09	49,40
Диметил-пентаарены	$C_{22}H_{16}$	467,38	244,56	47,67
<b>Гексаарены</b>				
Дибензохризен	$C_{22}H_{12}$	143,94	54,72	61,98
Бензперилен	$C_{22}H_{12}$	148,63	62,08	58,23
Инденопирен	$C_{22}H_{12}$	21,23	3,18	85,02

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Анализ экспериментальных данных по деградации ПАУ показал, что различные по строению ПАУ разрушаются УОМ с различной скоростью (табл. 1). Ранее было показано, что деградация ПАУ идет последовательно и начинается с гидроксирования только одного ароматического кольца [3]. Поэтому доступность для биоокисления должна снижаться по мере увеличения числа бензольных колец. В данном опыте деградация нафталина составила 100 %, а деградация более высокомолекулярных соединений – фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена и хризена – не превышала 15–34 %. Однако деградация веществ еще более сложного строения – перилена, инденопирена и дибензохризена – составила от 62 до 85 %, что не соответствует ранее установленным закономерностям. Возможно, в молекулах ПАУ с тремя и более кольцами могут подвергаться окислению одновременно более одного кольца. Ранее было показано, что биодegradация алкилзамещенных ароматических соединений идет легче, чем голаядерных [4], так как окисление происходит главным образом по месту присоединения боковой цепи, а отсутствие открытых терминальных метильных групп осложняет первичное окисление. В данном опыте окисление некоторых голаядерных аренов – флуорена, пирена, хризена – составило 15–19 %, а окисление их метилзамещенных гомологов – от 23 до 57 % (табл. 1). Однако деградация, например голаядерного бифенила и перилена составила 65,9 и 80,3 %, а деградация их алкилзамещенных гомологов всего 11,3–12,2 и 47,6–49,4 % соответственно. Это свидетельствует о неравномерности протекающих процессов биоконверсии ПАУ в культуральной среде. Также отмечено, что при деградации смеси ПАУ консорциумом УОМ не происходило накопления пента- и гексаароматических компонентов, следовательно, в процессе биоокисления не было конденсации продуктов частичной деградации. Неравномерность окисления разных ПАУ связана с их различной доступностью для биоокисления, которая, как показано в данной работе, не всегда напрямую связана со строением их молекулы и молекулярным весом, а может зависеть от других факторов, возможно, от особенностей метаболизма конкретного штамма микроорганизмов. Возможно, в каких-то случаях, в молекулах ПАУ с тремя и более кольцами могут подвергаться окислению одновременно более одного кольца, за счет чего в итоге степень деградации более высокомолекулярных ПАУ выше, чем более низкомолекулярных.

Биодеградация ПАУ может протекать по различным механизмам, и зависит от различных факторов, как биотических (состав ассоциации микроорганизмов, промежуточные продукты окисления и т.д.) так и абиотических (содержания кислорода и макроэлементов, температуры и т.д.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kanaly R.A., Narayama S. Biodegradation of high molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria // J. Bacteriol. – 2000. – V. 182. – № 8. – P. 2059–2067.
2. Kolomytseva M.P., Golovleva L.A., Rubashko G.E. Improvement of the Process of Fluorene Degradation by Rhodococcus Rhodochrous Strain 172 // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2006. – V. 42. – № 4. – P. 169–175.
3. Filatov D.A., Gulaya E.V., Svarovskaya L.I., Altunina L.K. Biochemical Oxidation of High-Viscosity Oil by Indigenous Soil Microflora // Petroleum Chemistry. – 2013. – V. 53. – № 1. – P. 59–64.
4. Filatov D.A., Gulaya E.V., Svarovskaya L.I., Altunina L.K. Biodegradation of High-Viscous Oil in Model Soil System // Biotechnology in Russia. – 2012. – № 4. – P. 63–70.

**КИСЛОТНОСТЬ СРЕДЫ В КАНАЛАХ ААО МЕМБРАН ПО ДАННЫМ СПИНОВЫХ  
ЗОНДОВ И МЕТОК**Л.Ф.Хатмулина, Д.П.СтепановаНаучные руководители: профессор, к.х.н. Е.Г.Ковалева<sup>1</sup>, профессор, д.х.н. Л.С.Молочников<sup>2</sup><sup>1</sup>Уральский федеральный университет,

Россия, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620100

<sup>2</sup>Уральский государственный лесотехнический университет,

Россия, г.Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, 620100

E-mail: [liliya.hatmullina.91@mail.ru](mailto:liliya.hatmullina.91@mail.ru), [darya.st.91@mail.ru](mailto:darya.st.91@mail.ru)L.F.Khatmulina, D.P.StepanovaScientific Supervisors: Prof., Dr. E.G. Kovaleva<sup>1</sup>, L.S.Molochnikov<sup>1</sup>Ural Federal University, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19, 620100<sup>2</sup>Ural State Forest Engineering University, Russia, Yekaterinburg, Siberian Highway, 37, 620100E-mail: [liliya.hatmullina.91@mail.ru](mailto:liliya.hatmullina.91@mail.ru), [darya.st.91@mail.ru](mailto:darya.st.91@mail.ru)

**Annotation.** *This paper is devoted to the study of acidity inside the nanochannels of anodic membranes based on  $Al_2O_3$  (AAO) by spin pH probes techniques and different ways of its adjusting.*

Пористый  $Al_2O_3$  в связи с присутствием в нем регулярно расположенных пор наноразмерного диаметра находит широкое применение в датчиках и биосенсорах, в доставке лекарств, темплатном синтезе, и особенно, в качестве перспективных гетерогенных катализаторов различных реакций и адсорбентов в процессах разделения молекул. Данная работа посвящена исследованию кислотности внутри наноканалов мембран на основе анодного  $Al_2O_3$  (AAO) методом спиновых pH зондов и меток и способов ее регулирования с целью оптимизации этих материалов для каталитических и адсорбционных применений. В качестве объектов исследования были использованы ААО мембраны с диаметрами пор 30, 40 и 50 и 70 нм, синтезированные в лаборатории наших коллег из Университета Северной Каролины, США. В качестве спиновой метки и зонда использовался нитроксильный радикал (НР) 4-диметиламин-2-этил-5,5-диметил-2-метилхлорфенил-4-ил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил с pH-чувствительностью в диапазоне от 3 до 7.5 pH, синтезированных в институте органической химии СО РАН.

На рис. 1, а представлены кривые титрования НР, используемого как зонд, внутри исследованных мембран и, для сравнения, кривая титрования радикала в водном растворе (градуировочная кривая (sol)). Видно, что все кривые титрования радикала в мембранах сдвинуты влево относительно градуировочной кривой. Ранее на примере исследований  $\alpha$ -,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , мезопористых молекулярных сит и анионообменных смол было показано [1-2], что сдвиг кривой титрования образца влево от градуировочной кривой соответствует положительно заряженной поверхности образца, а вправо – ее отрицательной заряженности. Следовательно, поверхность исследуемых нами ААО мембран заряжена положительно. В [3] отмечено, что положительно заряженной является поверхность  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Также положительный заряд поверхности  $\gamma$ - $Al_2O_3$  экспериментально установлен в работе [4], где показано что с ростом pH раствора

заряд поверхности уменьшается и точка нулевого заряда (ТНЗ) при температуре 20 °С достигается при pH 7,63. Выше этого значения pH заряд поверхности меняется на отрицательный. Область pH чувствительности использованного нами радикала лежит в диапазоне 4,5 – 7 и, таким образом, не захватывает значения pH, при которых заряженность поверхности должна смениться с положительной на отрицательную. Приведенные выше наши и литературные данные [3] позволяют нам уверенно считать, что поверхность исследуемых нами мембран представляет собой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

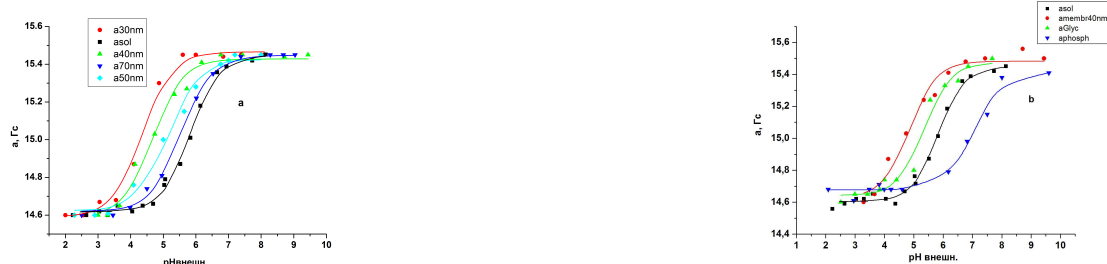


Рис. 1. Кривые титрования HP в водном растворе (sol) (a, b), в ААО мембранах с различным диаметром каналов (a) и модифицированных глицеролами и фосфолипидами (b)

С уменьшением диаметра каналов исследованных мембран наблюдается сдвиг кривых титрования радикала влево (рис. 1). Количественно этот факт отражается в рассчитанных по уравнению (1)

$$\alpha = (p1 + p2 \times 10^{(pK - pH)}) / (1 + 10^{(pK - pH)}) \quad (1)$$

где  $p1$ - константа сверхтонкого взаимодействия в спектре ЭПР радикала в непротонированной форме,  $p2$ - константа сверхтонкого взаимодействия радикала в протонированной форме,  $\alpha$ - текущее (промежуточное) значение константы сверхтонкого взаимодействия, пропорциональное доле непротонированной формы радикала в растворе при данном pH и значениях кажущихся констант ионизации радикала ( $pK_a$ ), рассчитанных с погрешностью  $\pm 0,07$ .  $pK_a$  водного раствора HP равно 5,82. С уменьшением диаметра каналов ( $d$ ) значения кажущихся  $pK_a$  последовательно убывают:  $pK_a = 5,57$  ( $d = 70$  нм),  $pK_a = 5,20$  ( $d = 50$  нм),  $pK_a = 4,75$  ( $d = 40$  нм),  $pK_a = 4,34$  ( $d = 30$  нм). Мы считаем, что отмеченное убывание кажущихся  $pK_a$  с уменьшением диаметра каналов отражает понижение кислотности среды внутри каналов мембран ( $pH_{\text{внутр.}}$ ) по сравнению с  $pH$  растворов, в которых находятся мембраны ( $pH_{\text{внешн.}}$ ). Для исследованных мембран было рассчитано  $\Delta pH$ :

$$\Delta pH = pH_{\text{внешн.}} - pH_{\text{внутр.}}, \quad (2)$$

которое оказалось равным  $\Delta pH = 0,25$  ( $d = 70$  нм),  $\Delta pH = 0,62$  ( $d = 50$  нм),  $\Delta pH = 1,07$  ( $d = 40$  нм),  $\Delta pH = 1,48$  ( $d = 30$  нм). Наблюдающийся рост  $\Delta pH$  с уменьшением диаметра каналов обусловлен влиянием поверхности твердого тела (диссоциацией поверхностных функциональных групп, зарядом поверхности) [5] на структуру внутри канальной воды. По мере уменьшения диаметра каналов относительная доля молекул радикала, расположенных в приповерхностном слое, возрастает, и их вклад в усредненный ЭПР сигнал все сильнее проявляется в pH чувствительном ЭПР параметре  $a$ . Таким образом, нами установлено, что, по крайней мере, при диаметре каналов  $d = 70$  нм и менее влияние поверхности каналов ощутимо проявляется во внутреннем объеме каналов. Следует отметить, что наличие в структуре использованного нами радикала хлорфенильной группировки позволяет пришить его к

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

поверхности каналов, то есть превратить парамагнитный зонд в парамагнитную метку. Кажущееся значение  $pK_a$  такой пришитой метки оказалось еще меньше -  $pK_a = 2,11$  ( $d = 40$  нм) по сравнению с  $pK_a = 4,87$  ( $d=40$  нм) для зонда. В случае “пришитого” НР все его молекулы находятся в мембране в приповерхностном слое и спектры ЭПР отражают именно ту кислотность среды, в которой находятся эти метки. Поэтому, во-первых, наблюдаемое понижение кажущегося  $pK_a$  для спин-меченного образца подтверждает выше сформулированные соображения, а во-вторых, показывает, что в непосредственной близости от поверхности в двойном электрическом слое значительное влияние на кажущееся значение  $pK_a$  оказывает влияние не только кислотность среды, но и непосредственно электрический потенциал заряженной поверхности мембраны [5]. Модификация поверхности мембраны соединениями, адсорбированными на ней или закрепленными ковалентно, приводит к сдвигу кривых титрования НР – зонда (рис. 1, b). К наиболее значительным изменениям привело покрытие поверхности каналов мембран бислоем фосфолипидов – кривая титрования радикала сместилась правее градуировочной кривой, отражая факт перезарядки поверхности с положительной на отрицательную. Действительно, осаждение фосфолипидов происходит за счет взаимодействия положительно заряженной поверхности мембраны с отрицательно заряженными фосфатными головками фосфолипидов. Модификация поверхности мембраны глицеролатом кремния приводит к формированию на ней силанольных и силандиольных групп, которые в силу своей кислотной природы приносят на поверхность мембраны отрицательный заряд. В результате, кривая титрования такой мембраны смещается вправо относительно немодифицированного аналога (рис. 1, b). Однако этот сдвиг существенно меньше по сравнению с осажденными фосфолипидами, так как количество иммобилизованных глицералатов невелико.

Проведенные исследования являются необходимой базой для рационального дизайна гибридных каталитических самособранных систем на основе ААО, например, биофункционализированных липидами, модифицированных алкоксидами элементов IV группы периодической системы для эффективной переработки природных полисахаридов. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00898).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molochnikov L.S., Kovaleva E.G., Grigor'ev I.A., Zagorodni A.A. Direct measurement of  $H^+$ -activity inside cross-linked functional polymers using nitroxide spin probes // J. Phys. Chem. – 2004. – V.1 08. – P. 1302-1313.
2. Молочников Л.С., Ковалева Е.Г., Головкина Е.Л., Кирилюк И.А., Григорьев И.А. Метод спинового зонда в исследовании кислотности неорганических материалов // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. - № 6. – С. 821-828.
3. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
5. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И. Зависимость поверхностного заряда и адсорбции фтора  $\gamma$ -окисью алюминия от температуры раствора // Электронная обработка материалов. – 2009. - № 5. – С. 65-73.
6. Kovaleva E.G., Molochnikov L.S., Golovkina E.L., Hartmann M., Kirilyuk I.A., Grigoriev I.A. Electrical potential near hydrated surface of ordered mesoporous molecular sieves assessed by EPR of molecular pH-probes // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 203. – P. 1-7.



**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ  
НАНОАГРЕГАТОВ АСФАЛЬТЕНОВ**

М.А. Хохлова, Е.Ю. Коваленко<sup>1</sup>

Научный руководитель: к.х.н. Е. Ю. Коваленко<sup>1</sup>

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: [azot@ipc.tsc.ru](mailto:azot@ipc.tsc.ru)

**THE STUDY OF THE EFFECT OF NITROGENOUS COMPOUNDS ON THE FORMATION OF  
ASPHALTENE NANOAGGREGATES**

M.A. Khokhlova, E.Yu. Kovalenko<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: E.Yu. Kovalenko<sup>1</sup>

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>1</sup>Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskoy avenue, 4, 634055

E-mail: [azot@ipc.tsc.ru](mailto:azot@ipc.tsc.ru)

**Annotation.** *The data on the influence of low and high molecular weight nitrogenous compounds on the formation of asphaltene nanoaggregates have been obtained. An analysis of formed nanoaggregates via combined physical and chemical methods has revealed that they differ significantly from the initial asphaltenes: they increase in number and vary in their elemental composition. The rise of fraction of medium and coarse particles and increase in the degree of aromaticity and oxidation of middle molecules are also observed.*

Получение информации о структурной организации молекул асфальтенов (А) является важной при решении вопросов, связанных с интенсификацией добычи, первичной подготовкой, транспортировкой и углубленной переработкой нефтей, так как асфальтены играют первостепенную роль в структурировании нефтяной дисперсной системы (НДС) и влияют на стабильность ее коллоидной структуры. Существенное влияние на самоорганизацию молекул асфальтенов могут оказывать азотсодержащие соединения (АС) нефти, которые являются единственными носителями основных свойств НДС и за счет не поделенной пары электронов способны выступать в качестве координационного центра, образуя надмолекулярные структуры.

Цель представленной работы – изучение влияния низко- (НМ АС) и высокомолекулярных азотистых соединений (ВМ АС) на структурирование асфальтенов в НДС на примере тяжелой смолистой (САВ=30 % мас.) высокосернистой ( $S_{\text{общ}}=1,97$  % мас.) нефти Усинского месторождения (Тимано-Печорская НГП).

В ходе проведения эксперимента в исследуемую нефть добавляли концентраты НМ АС и ВМ АС, а также смесь концентратов в 50, 100 и 200 кратном избытке по отношению к их содержанию в исходной нефти, системы выдерживали в течение суток. Из полученных образцов осаждением 40-кратным



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

объемом петролейного эфира (70–100 °С) получали асфальтены (А 50–А 200), которые в дальнейшем анализировали. Концентраты ВМ АС и НМ АС выделяли из исследуемой деасфальтенизированной нефти осаждением газообразным хлористым водородом и экстракцией уксуснокислым раствором серной кислоты, соответственно. Полученные концентраты АС отличаются между собой значениями средних молекулярных масс и структурными параметрами средних молекул (таблица 1). По данным структурно-группового анализа, средние молекулы ВМ АС усинской нефти отличаются от средних молекул НМ АС повышенным содержанием структурных блоков ( $m_a$ ). При этом общая цикличность ( $K_o^*$ ) структурного блока высокомолекулярных компонентов выше, чем низкомолекулярных. Структурный блок средней молекулы ВМ АС состоит из 5 нафтеновых ( $K_n$ ) и 3 ароматических циклов ( $K_a$ ). Общая цикличность структурного блока НМ АС складывается из 2 ароматических и 4 нафтеновых циклов. Различия наблюдаются и в распределении парафиновых атомов углерода в алкильных заместителях. В средней молекуле НМ АС усинской нефти 8 атомов углерода ( $C_n$ ) распределяются по 5 алкильным заместителям ( $N_{алк.}$ ), в средней молекуле ВМ АС 5 атомов углерода распределяются по 2 алкильным заместителям. В составе обоих концентратов присутствуют полифункциональные соединения, содержащие в своем составе помимо атома азота, атомы серы и кислорода.

Таблица 1

Средние структурные параметры молекул концентратов низко- и высокомолекулярных АС и асфальтенов нефти Усинского месторождения

образец	Мм а.е.м.	Количество в средней молекуле											
		блоков	атомов углерода				гетероатомов			фрагментов в блоке			
		$m_a$	C	$C_a$	$C_n$	$C_{п}$	S	N	O	$K_o^*$	$K_a^*$	$K_n^*$	$N_{алк.}$
НМ АС	550	1,3	39	10	21	8	0,57	0,46	0,50	6	2	4	5
ВМ АС	1278	2,7	89	36	49	5	1,47	1,41	2,66	8	3	5	2
А	1405	3,0	94	39	50	5	1,66	1,23	7,03	8	3	5	2
А 100 ВМ АС	2466	4,7	167	71	81	15	2,89	2,10	9,57	8	4	4	4

Как видно из рисунка 1, выход асфальтеновых веществ увеличивается лишь при добавлении 100-кратного избытка ВМ АС и НМ АС. Максимальный выход асфальтенов достигается при 200-кратном избытке только ВМ АС, что свидетельствует о не существенном влиянии НМ АС на процесс агрегации асфальтенов в НДС. Это можно объяснить генетическим сродством молекул ВМ АС и асфальтенов. Как видно из данных таблицы 1, средняя молекула ВМ АС и асфальтенов усинской нефти имеют практически одинаковые структурные параметры и близкие значения средних молекулярных масс. В дальнейшем сходства и различия в составе и структуре асфальтенов прослежены на образцах асфальтенов, выделенных из исходной нефти и нефти, обогащенной ВМ АС.

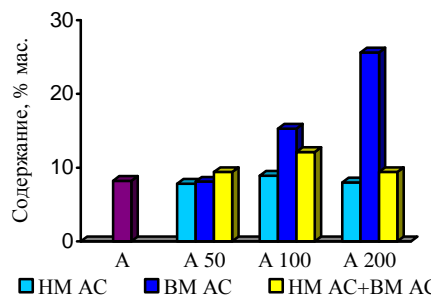


Рис. 1. Выход асфальтенов из исходной нефти и из нефтей, обогащенных АС

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

100-кратный избыток в НДС концентрата ВМ АС приводит к изменению структурных характеристик асфальтенов (А100 ВМ АС). Почти в два раза возрастает их молекулярная масса (таблица 1). Наноагрегаты становятся более крупные и состоят из 4,7 блоков. Несмотря на то, что количество блоков увеличивается, сама структурная единица практически не изменяется, она состоит из 4 ароматических и нафтеновых циклов. Увеличивается количество алкильных заместителей ( $N_{\text{алк}}=4$  против 2) в которых сосредоточено больше атомов углерода ( $C_n=15$  против 5).

С использованием комплекса спектральных методов показано, что молекулы асфальтеновых веществ, выделенных из нефтей, обогащенных ВМ АС, так же, как и молекулы асфальтенов исходной нефти, представлены, главным образом, средними (5–10 мкм) и крупными (>10 мкм) частицами. Введение в НДС дополнительного количества ВМ АС приводит к увеличению доли (с 64 до 85 % отн.) таких частиц (рис. 2). Асфальтены, полученные из нефти обогащенной ВМ АС, более ароматичны, чем исходные асфальтены, в их структуре выше доля карбонильных функциональных групп, о чем свидетельствует повышенные значения спектральных коэффициентов  $C_1$  и  $C_2$  (таблица 2). Введение в НДС дополнительного количества ВМ АС не оказывает влияния на структурное состояние асфальтеновых веществ, все анализируемые асфальтены имеют аморфную структуру.

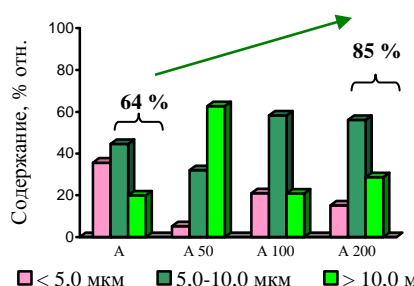


Рис. 2. Распределение молекул асфальтенов по размерам частиц (по данным микроскопии в проходящем свете)

Таблица 2

Спектральные характеристики асфальтенов

Образец	Спектральные коэффициенты*				
	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
А	1,91	0,056	0,78	1,96	0,357
А 50 ВМ АС	2,78	0,142	0,76	1,80	0,327
А 100 ВМ АС	2,88	0,157	0,76	1,80	0,320
А 200 ВМ АС	2,16	0,187	0,76	1,87	0,466

\* -  $C_1=D_{1600}/D_{720}$  (ароматичность);  $C_2=D_{1710}/D_{1465}$  (окисленность);  $C_3=D_{1380}/D_{1465}$  (разветвленность);  $C_4=D_{720}+D_{1380}/D_{1600}$  (алифатичность);  $C_5=D_{1030}/D_{1465}$  (содержание сульфоксидов).

Таким образом, введение в НДС избытка ВМ АС способствует образованию большего количества соединений, которые по методу выделения относят к асфальтенам. Процесс агрегации, вероятнее всего, связан с различными межмолекулярными взаимодействиями. За счет слабых не ковалентных взаимодействий происходит формирование «новых» асфальтеновых веществ, с образованием наноагрегатов, состоящих из большого количества структурных блоков, более ароматичных и окисленных, чем нативные асфальтены. Их агрегатное состояние существенно не меняется.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАФТОРОБРОМАТА КАЛИЯ С ОКСИДАМИ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Р.Р. Цивка

Научный руководитель: С.И. Ивлев, ассистент

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

E-mail: [ziwrom-13@mail.ru](mailto:ziwrom-13@mail.ru)**STUDY OF POTASSIUM TETRAFLUOROBROMATE INTERACTION WITH OXIDES OF  
RARE ELEMENTS**

R.R.Tzivka

Scientific Supervisor: S. I. Ivlev, assistant

Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina av., 30

E-mail: [ziwrom-13@mail.ru](mailto:ziwrom-13@mail.ru)

***Annotation.** This article shows the principal possibility of application of potassium tetrafluorobromate for obtaining fluorides of rare-earth elements on the example of interaction of potassium tetrafluorobromate with rare-earth metal oxides. The composition of the products was determined by means powder X-ray diffraction, the corresponding schemes of reactions were proposed.*

В технологии редких элементов и материалов, применяющихся в атомной промышленности, важное место занимают процессы получения фтористых соединений для последующего их разложения с целью получения таких элементов в металлическом виде. За время развития химии фтора было найдено достаточное количество различных фторирующих агентов, таких как  $F_2$ ,  $BrF_3$ ,  $ClF_3$ ,  $XeF_2$ ,  $XeF_4$  и др. Несмотря на широкое применение некоторых из них, существует ряд причин, затрудняющих их использование [1].

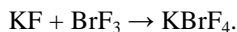
Одними из наиболее сильных фторирующих агентов являются фториды галогенов, которые по химической активности и окислительной способности не уступают фтору, а в некоторых случаях и превосходят его: подобно фтору они образуют фториды элементов в высших степенях окисления. Однако вследствие повышенных требований к технике безопасности при работе с ними, актуальной задачей является поиск их более безопасных альтернатив, обладающих не меньшей окислительной способностью.

Тетрафторобромат калия – одна из таких альтернатив – твёрдый и сравнительно безопасный в аналитической практике реагент, проявляющий сильные окислительные свойства. Тетрафторобромат калия  $KBrF_4$  может служить для одновременного окисления всего ряда радиоактивных и редкоземельных металлов; он имеет относительно высокую температуру плавления ( $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и при этом – невысокое давление паров  $BrF_3$  над расплавом (90 мм рт. ст. при  $356^{\circ}\text{C}$ ). Такое сочетание физико-химических свойств позволяет проводить процессы фторирования в жидкой фазе при высоких температурах и делает его удобным в обращении и безопасным при хранении и транспортировке [2]. Однако недостаток

сведений о процессах взаимодействия  $\text{KBrF}_4$  с различными классами химических соединений значительно ограничивает его применение в промышленной и лабораторной практике.

Целью данной работы является исследование взаимодействия тетрафторобромата калия с оксидами РЗЭ.

Синтез тетрафторобромата калия  $\text{KBrF}_4$  в настоящем исследовании проводился по методике, изложенной в [2, 3], и был основан на следующем взаимодействии:



Смесь реагентов в начальный момент времени представляла собой систему, состоящую из твердого фторида калия и двух несмешивающихся жидкостей: трифторида брома и инертного хладона. В качестве хладона использовался фреон с температурой кипения  $47,5^\circ\text{C}$ . При этом плотность трифторида брома больше плотности хладона, поэтому  $\text{BrF}_3$  находился на дне реактора. Полученный в ходе синтеза тетрафторобромат калия помещался в герметичную тефлоновую емкость и применялся в дальнейших исследованиях.

Для исследования взаимодействия  $\text{KBrF}_4$  с оксидами редкоземельных элементов готовились навески в соотношении  $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{KBrF}_4=1:10$  (масс.). После тщательного перемешивания навески помещались в стеклоуглеродный тигель, устойчивый в среде расплавов тетрафтороброматов, и прокаливались в муфельной печи в течение 120 мин при температуре  $400^\circ\text{C}$ .

Исследование полученных продуктов проводилось методом рентгенофазового анализа. Съёмка дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в диапазоне углов  $10..60^\circ$  со скоростью поворота гониометра  $4^\circ/\text{мин}$ .

Примеры полученных дифрактограмм для случая продуктов взаимодействия  $\text{KBrF}_4$  с оксидами лантана и празеодима представлены на рисунках 1 и 2.

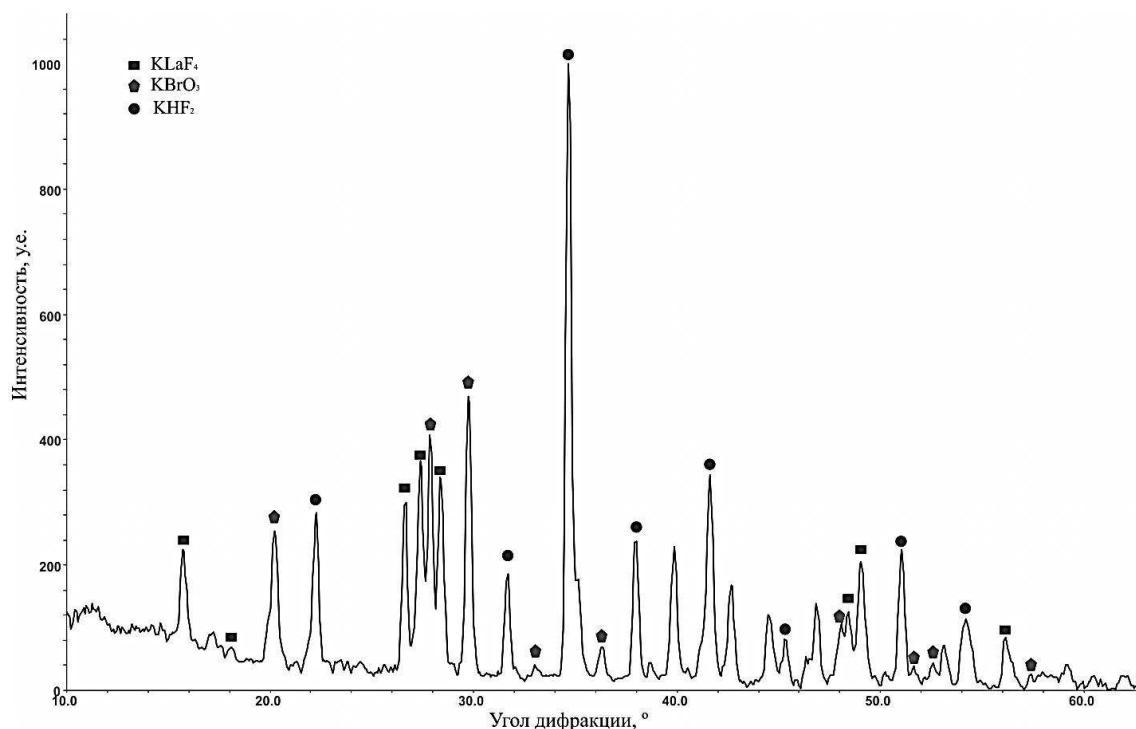


Рис.1. Дифрактограмма продукта взаимодействия  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{KBrF}_4 = 1:10$  (масс.)

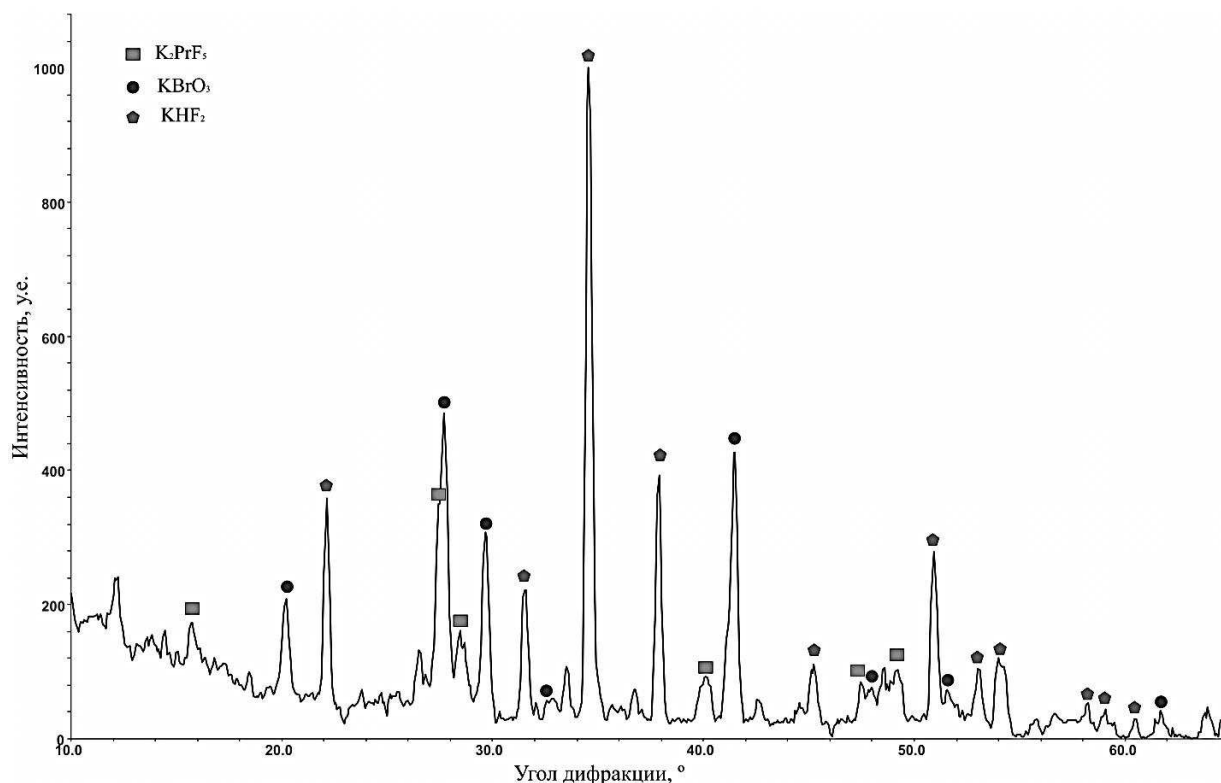
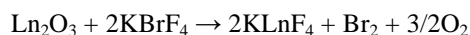


Рис. 2. Дифрактограмма продукта взаимодействия  $Pr_2O_3:KBrF_4 = 1:10$  (масс.)

При сопоставлении рефлексов с пиками возможных веществ из дифракционной базы данных PDF-2 были идентифицированы комплексы редкоземельных элементов. Было отмечено, что преимущественно все реакции протекают по следующей схеме:



Присутствующие в дифрактограммах пики бромата калия  $KBrO_3$  и его гидрофторида  $KHF_2$  связаны с гидролизом непрореагировавшего избытка тетрафторобромата калия под действием влаги воздуха по окончании прокаливания в муфельной печи.

Полученные данные могут быть положены в основу нового метода получения комплексных фторидов редкоземельных элементов, которые находят широкое применение в качестве люминофоров, в полупроводниковой промышленности, а также в процессах переработки отходов радиоэлектронной промышленности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.N. Mitkin // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2001. – V. 56. – P. 135–175.
2. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
3. A.I. Popov, Y.M. Kiselev, V.F. Sukhovverkhov, N.A. Chumaevskii, O.A. Krasnyanskaya, A.T. Sadikova. Russ. // J. Inorg. Chem. – 1987. – V. 32. – P. 619–622.

**WETTABILITY TEST OF CALCIUM PHOSPHATE-BASED COATINGS DEPOSITED ON  
Ti-40MAS.%NB ALLOY**V.V. Chebodaeva<sup>1</sup>, E.G. Komarova<sup>2</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii pr.,  
634021<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050E-mail: [ytina5@mail.ru](mailto:ytina5@mail.ru)**ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ  
НА СПЛАВЕ Ti-40MAS.%NB**В.В. Чебодаева<sup>1</sup>, Е.Г. Комарова<sup>2</sup>Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. Ю.П. Шаркеев<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина 30,  
634050<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634021E-mail: [ytina5@mail.ru](mailto:ytina5@mail.ru)

**Аннотация.** В работе было изучено влияние напряжения микродугового оксидирования на физико-химические параметры кальций фосфатных покрытий на поверхности низко модульного сплава Ti-40мас.%Nb. Были выявлены линейные зависимости роста параметра шероховатости и уменьшения поверхностной энергии от напряжения. Кальций фосфатные покрытия показали высокую гидрофильность, что обусловлено низкими значениями контактных углов и высокой свободной поверхностной энергией. Выявлен диапазон напряжений 200 – 250 В, обеспечивающий формирование покрытий с оптимальными характеристиками: шероховатостью 2,5 – 3,5 мкм и свободной поверхностной энергией 75-85 мН/м.

Important requirements for metallic biomaterials are the absence of toxicity of alloying elements in the alloy composition and low elasticity modulus comparable to the human bone module. Attractive in part the increased biomechanical compatibility are titanium-niobium alloys, close in properties to the bone properties. To prevent postoperative complications associated with rejection of the active metal it is advisable to form calcium phosphate (CaP) coatings with bioactive and biocompatible properties. The micro arc method is an effective technique to obtain such coatings. At this work the influence of oxidation voltage and duration on the surface morphology, topography and wettability of CaP coatings on low-modulus Ti-40mas.%Nb alloy is investigated.

Ti-40mas.%Nb alloy was chosen to prepare sampling objects. The sample size was 10×10×1 mm<sup>3</sup>. In order to form the coatings on the titanium surface the technological complex MicroArc-3.0 was developed. The CaP coatings were deposited in electrolyte aqueous solution of phosphoric acid with hydroxyapatite and calcium carbonate powders in anode regime [1]. The coatings were deposited with pulse mode under the following parameters: pulse time of 100 μs; pulse frequency of 50 Hz; deposition time varies from 5 to 15 min; electrical

voltage varies from 150 to 350 V. The surface morphology was examined by Scanning Electron Microscope (SEM, Jeol JSM-7001F SEM). The surface roughness was defined with Hommel-Etamic T1000 stylus profilometer by the parameter  $Ra$ . Wettability tests were carried out with Easy Drop goniometer (Kruss) with drop shape analysis software DSA1. To measure the static contact angles of liquids on the solid surface it was used sessile drop method. In tests we used two liquids distilled water as polar and glycerol as a dispersive one. Then we calculated the free surface energy of the coatings in accordance with following Owens-Wendt equation:

$$2\sigma_L(\cos\theta + 1) = \sqrt{\sigma_s^p \sigma_L^p} + \sqrt{\sigma_s^D \sigma_L^D} \quad (1)$$

where  $\theta$  is the contact angle value;  $\sigma_L^D, \sigma_s^D, \sigma_L^p, \sigma_s^p$  are dispersive and polar components of the surface energy of the liquids and solids phases,  $\sigma_L$  is the free surface energy of the test liquids.

Fig. 1 shows the SEM images of CaP coatings deposited on Ti-40mas.%Nb alloy surface under different oxidation voltage applied. The main components of structure are spherulites with pores. The “islands” of porous structure start to form at voltage of 150 V. It corresponds to the initial stage of spherulites formation. The further increase in the oxidation voltage to 300 V leads to a structural element growth and roughness increase from 2.5 to 6  $\mu\text{m}$  (Fig. 1, 3). However, after 300 V spherulites started to die. The destruction of spherulites is connected with current density growth and transformation of the micro arc discharges in arc ones. Therefore the spherulite and pore sizes depend on the value of micro-plasma discharges in electrolyte.

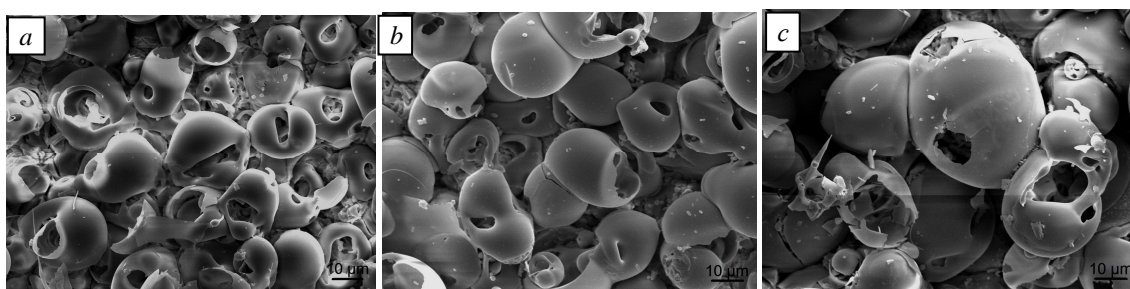


Fig.1. SEM images of CaP coatings deposited under different oxidation voltages, V: 200 (a), 250 (b), 300 (c)

The wettability tests of the CaP coatings showed that the increase of the oxidation voltage and process duration leads to linear decrease of contact angle values with water from 25 to 8° and with glycerol from 50 to 15°, which indicates a high hydrophilicity (Fig. 2). The free surface energy of the coatings consists of two components: the dispersive and polar, with a predominance of polar. It indicates the presence of strong polar chemical bonds (OH-groups, oxides and phosphates) [2]. The increase in voltage leads to a decrease of polar component and increase of dispersive component, because rough surface topography of coatings triggers nonpolar Van-der Waals forces. However, polar bonds keep dominating (Table 1).

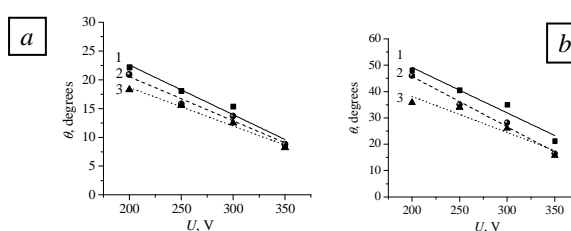


Fig.2. Plots of contact angles of CaP coatings with water (a) and (b) against the oxidation voltage for various time: (1) – 5 min, (2) – 10 min, (3) – 15 min



Table 1

Free surface energy of CaP coatings deposited under different oxidation voltages for various time

U, V	5 min			10 min			15 min		
	$\sigma_s^P$ , mN/m	$\sigma_s^D$ , mN/m	$\sigma$ , mN/m	$\sigma_s^P$ , mN/m	$\sigma_s^D$ , mN/m	$\sigma$ , mN/m	$\sigma_s^P$ , mN/m	$\sigma_s^D$ , mN/m	$\sigma$ , mN/m
200	85.3±0.2	0.8±0.0	86.1±0.2	84.1±0.6	0.9±0.1	85.0±0.7	70.7±0.4	5.5±0.2	76.2±0.6
250	77.5±0.7	3.0±0.2	80.6±0.9	73.3±0.7	4.9±0.2	78.2±0.9	69.2±0.7	6.3±0.2	75.5±1.0
300	73.4±0.7	4.9±0.2	78.3±1.0	65.9±0.9	8.7±0.3	74.6±1.2	64.8±0.3	9.6±0.1	74.4±0.5
350	62.9±0.3	11.4±0.1	74.3±0.4	60.7±0.9	13.3±0.6	74.0±1.5	59.6±0.9	13.8±0.4	73.4±1.3

With voltage and process duration increase the free surface energy linear decreases. Decrease of the surface energy in the coatings depends on surface roughness growth. The attractive forces of the molecules inside the material which accumulate energy on the surface fail as a result of the rough relief. There is a certain roughness value of 4  $\mu\text{m}$  above that the water wetting is absolute, it corresponds to the critical surface energy of the coating equal to the water surface tension of 73 mN/m (Fig. 4, Table 1).

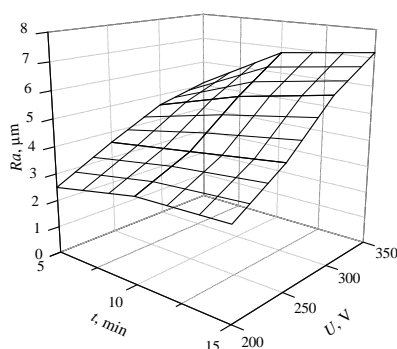


Fig. 3. 3D-Plot of CaP coating roughness against the oxidation voltage and process duration

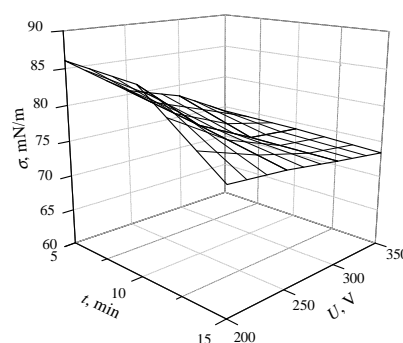


Fig. 4. 3D-Plot of free surface energy of CaP coatings against the oxidation voltage and duration

In conclusion it was shown that the increase of micro arc oxidation voltage and process duration leads to the linear growth of roughness and free surface energy of CaP coatings and the linear decrease of the coating contact angles with liquids. The optimal micro arc oxidation parameters (the electrical voltage of 200-250V and the process duration of 5-10 min) allow to form the CaP coatings with specific characteristics and high hydrophilicity, which promote cell adhesion, proliferation and differentiation on the coating surface [1].

## REFERENCES

1. E.V. Legostaeva, K.S. Kulyashova, E.G. Komarova, M. Epple, Yu.P. Sharkeev, I.A. Khlusov. Physical, Chemical and Biological Properties of Micro-arc Calcium-phosphate Biocoatings on Titanium and Zirconium // Materials Science and Engineering Technologies. – 2013. – V. 44. – No. 2-3. – P. 188–197.
2. E.G. Komarova, Yu.P. Sharkeev, V.V. Chebodaeva. Influence of Micro Arc Oxidation Parameters on the Roughness and Wettability of Calcium Phosphate Coatings // Izvestia Vuzov. Fizika. – 2014. – Vol. 57. – No. 10/3. – P. 171–175.

**ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ МЕТАНОВОГО ТИПА**

В.С. Шаманаева<sup>1</sup>, М.В. Можайская<sup>2</sup>, Е.В. Бешагина<sup>1</sup>

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.С. Певнева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского

отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634021

E-mail: [Mozhayskaya@ipc.tsc.ru](mailto:Mozhayskaya@ipc.tsc.ru)

**CHANGES IN STRUCTURAL PARAMETERS OF THE ASPHALTENE MOLECULES  
DEPENDING ON DISPERSE MEDIUM COMPOSITION OF THE METHANE TYPE**

V.S. Shamanaeva<sup>1</sup>, M.V. Mozhayskaya<sup>2</sup>, E.V. Beshagina<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: associate professor, Ph.D., G.S. Pevneva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Av., 30, 634050,

<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry SB RAS 4, Akademicheskyy Av., 634021, Tomsk, Russia

E-mail: [Mozhayskaya@ipc.tsc.ru](mailto:Mozhayskaya@ipc.tsc.ru)

**Annotation.** *The changes in the structure of high-molecular compounds – asphaltenes, depending on the composition of the dispersion medium oil for model systems methane type are studied. It has been shown that increasing the proportion of aromatic hydrocarbons in disperse medium leads to changes in structural group characteristics of average asphaltene molecules: molecular weight, number of aromatic and naphthenic cycles, the number of structural units per molecule.*

Среди нефтяных компонентов асфальтены являются наиболее полярными макромолекулами. Неоднородность их химической структуры, наличие гетероатомов и значительная плотность электронов обуславливают высокие значения межмолекулярных потенциалов взаимодействия молекул асфальтенов и приводят к их ассоциации друг с другом [1 - 4]. Формирование структуры асфальтеновых молекул во многом зависит от состава нефтяной дисперсионной среды [4]. В связи с этим целью данной работы являлось исследование изменения структурных параметров молекул асфальтенов в зависимости от состава дисперсионной среды.

Исследование влияния углеводородного состава дисперсионной среды на структурные параметры молекул асфальтенов проводили на модельных системах. В качестве основы для приготовления модельных систем выбрана высокосмолистая (8,8 % смол) нефть метанового типа Крапивинского месторождения, содержащая 2,6 % асфальтенов. Содержание в ней насыщенных углеводородов (УВ) составляет 41,5 %, ароматических - 47,1 % мас. Изменение состава дисперсионной среды проводили путем добавления в исходную нефть углеводородного концентрата (масел) метановой нефти Харьягинского месторождения, содержащего 52,9 % насыщенных и 47,1 ароматических УВ.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Приготовлены 5 модельных систем с соотношениями нефть : масла: 0,25:1, 0,5:1, 1:1, 1:0,5, 1:0,25 по массе. В модельных смесях величины соотношения суммарного содержания аренов к содержанию насыщенных УВ составляют 0,86; 0,98; 1,07; 1,21; 1,33 соответственно (рис. 1).

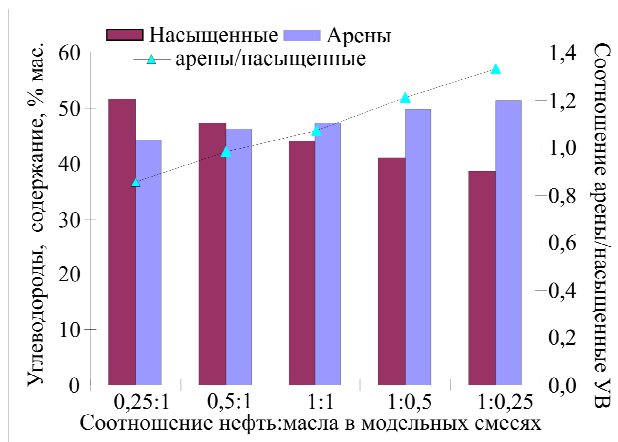


Рис. 1. Групповой углеводородный состав модельных смесей

Данные вещественного состава полученных нефтяных модельных смесей показали, что при увеличении количества добавляемых к нефти масел снижается в них содержание смол и асфальтенов, при этом их соотношение для всех образцов остается неизменным (рис. 2).

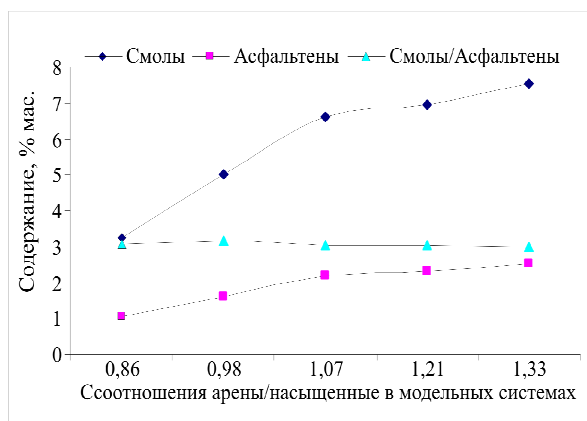


Рис. 2. Вещественный состав модельных смесей

Для выявления зависимости структурных параметров молекул высокомолекулярных соединений от углеводородного состава нефтяных систем проведен структурно-групповой анализ молекул асфальтенов, выделенных из модельных систем. Расчеты структурных параметров проводили на основе данных ПМР-спектроскопии, элементного состава и молекулярной массы [5].

В исходной нефти молекулярная масса асфальтенов составляет 1912 а.е.м, в модельных системах с увеличением степени ароматичности дисперсионной среды наблюдается тенденция к снижению молекулярной массы асфальтенов до 1491-1031 а.е.м. (рис. 3). Молекулы асфальтенов, выделенных из исходной нефти являются трехблочными, во всех модельных системах – двухблочными. Количество ароматических циклов ( $K_a$ ) в молекулах асфальтенов исходной нефти составляет 10,3, нафтеновых – 8,2 (рис. 4). С увеличением степени ароматичности дисперсионной среды в средних молекулах асфальтенов снижается количество ароматических циклов с 10,0 до 8,1. Количество нафтеновых циклов в асфальтенах модельных смесей выше, чем в асфальтенах исходной нефти. С увеличением степени

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

ароматичности дисперсионной среды снижается количество нафтеновых циклов с 11,4 до 9,8 и число атомов углерода ( $C_n$ ) в алкильных фрагментах молекул асфальтенов с 10,5 до 9,1.

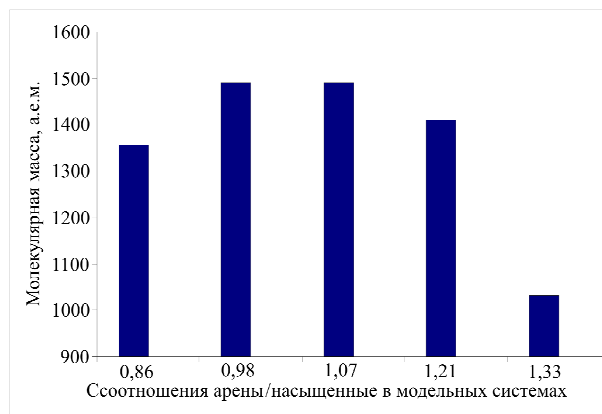


Рис. 3. Молекулярная масса асфальтенов в образцах с различным составом дисперсионной среды

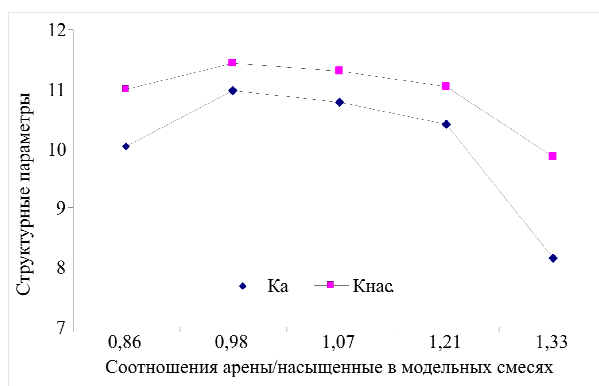


Рис. 4. Структурные параметры молекул асфальтенов в образцах с различным составом дисперсионной среды

Таким образом, структура молекул асфальтенов зависит от состава дисперсионной среды: с увеличением содержания ароматических углеводородов уменьшается молекулярная масса асфальтенов и симбатно с ней снижается доля в их молекулах насыщенных и ароматических циклов, число алкильных атомов углерода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carbognani L.. Dissolution of Solid Deposits and Asphaltenes Isolated from Crude Oil Production Facilities // Energy & Fuels. – 2001. – №15. – P. 1013–1020
2. E. Rogel, C. Ovalles, M. Moir. Chemical Characterization as a Function of Solubility: Effects on Stability and Aggregation // Energy Fuels. – 2012. – №26. – P. 2655–2662
3. Estrella Rogel. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates // Energy Fuels. – 2000. – №14. – P. 566–574
2. Jamilia O. Safieva, Victor V. Likhatsky, Vladimir M. Filatov, and Rustem Z. Syunyaev. Composition of Asphaltene Solvate Shell at Precipitation Onset Conditions and Estimation of Average Aggregate Sizes in Model Oils // Energy Fuels. – 2010. – № 24. – P. 2266–2274
3. Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В. Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1988. – с. 177–269.

**АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ  
КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

О.В. Шаравина<sup>1</sup>, Н.Н. Герасимова<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.Н. Герасимова

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Федеральное государственное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения

Российской академии наук, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: [dm@ipc.tsc.ru](mailto:dm@ipc.tsc.ru)

**THE NITROGEN-CONTAINING BASES OF RESINOUS COMPONENTS OF OIL OF  
KRAPIVINSKY FIELD**

O.V. Sharavina<sup>1</sup>, N.N. Gerasimova<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Associate Prof. Dr. N.N. Gerasimova,

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,

<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russia, Tomsk, Akademicheskoy Av., 4634055

E-mail: [dm@ipc.tsc.ru](mailto:dm@ipc.tsc.ru)

**Annotation.** *Comparative studying of distribution and structure of the nitrogenous bases in oil and its resinous components is carried out. It is shown that resinous components contain the high-molecular and low-molecular bases of oil. The connections which are present at that resinous differ in more developed alkyl replacement.*

Рациональное использование нефтяного сырья в значительной степени связано с глубокой переработкой остаточных нефтяных фракций, которые обогащены смолисто-асфальтовыми веществами, содержащими большую часть гетероатомных соединений нефти, в частности, азотсодержащих оснований (АО). Известно, что АО негативно влияют на процессы каталитической переработки углеводородного сырья, эксплуатационные характеристики товарных нефтепродуктов, окружающую среду и здоровье человека [1]. В связи с этим накопление информации об особенностях распределения и состава основных соединений азота в смолистых компонентах тяжелых нефтяных фракций может помочь при выборе эффективных путей их переработки.

Целью работы является сравнительное изучение азотсодержащих оснований в нефти и смолистых компонентах.

Исследования выполнены на нефти Крапивинского месторождения и смолах, выделенных из неё по стандартной методике [2]. В соответствии с технологическими классификациями, исследуемая нефть является легкой (плотность = 869,4 кг/м<sup>3</sup>), среднесмолистой (содержание смолисто-асфальтовых веществ = 11,38 % мас.), сернистой (общее содержание серы  $S_{\text{общ.}}$  = 1,05 % мас.). По содержанию общего ( $N_{\text{общ.}}$ ) и основного ( $N_{\text{осн.}}$ ) азота крапивинская нефть типична нефтям Западной Сибири, в которых их концентрация колеблется в пределах 0,10...0,35 и 0,01...0,05 % мас., соответственно (таблица 1) [3, 4].

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Исследуемые смолы характеризуются высоким содержанием общего и основного азота, серы и кислорода.

Таблица 1

## Характеристика нефти и смол

Объект	Выход, % мас.	Содержание, % мас.					
		С	Н	S <sub>общ.</sub>	N <sub>общ.</sub>	N <sub>осн.</sub>	О
Нефть	100,0	83,27	12,02	1,05	0,21	0,03	3,45
Смолы	8,78	75,69	9,03	3,78	0,56	0,25	10,94

АО выделяли из деасфальтизированной нефти и из смол по схеме, включающей осаждение высокомолекулярных соединений ( $K_{HCl}$ ) газообразным хлористым водородом и экстракцию низкомолекулярных соединений ( $K_{H_2SO_4}$ ) уксуснокислым раствором серной кислоты [5]. Высокомолекулярные основания разделяли на растворимые ( $K_{HCl}^{rp}$ ) и не растворимые ( $K_{HCl}^{гнр}$ ) в гексане компоненты. Результаты выделения и фракционирования АО приведены в таблице 2, из которых видно, что нефть и смолы близки по количеству выделенных из них высокомолекулярных соединений. Следовательно, основная масса АО нефти, осаждаемых газообразным  $HCl$ , содержится в её смолистых веществах. Выход экстрагируемых оснований из нефти выше, чем из смол. Это обусловлено тем, что низкомолекулярные АО нефти распределяются между её масляными компонентами и смолами. С выделенными низкомолекулярными АО связано 14,8 и 11,0 % отн.  $N_{осн.}$  нефти. На долю высокомолекулярных АО приходится 44,6 и 45,8 % отн. Относительное содержание растворимых в гексане соединений в составе высокомолекулярных оснований нефти выше (47,4 % отн.), чем в составе высокомолекулярных оснований смол (32,5 % отн.). В них сосредоточено 27,5 и 22,0 % отн. основного азота нефти, соответственно.

Таблица 2

## Выделение азотистых оснований из нефти и смол

Образец	Выход, % мас.		Доля $N_{осн.}$ нефти, % отн.	
	нефть	смолы	нефть	смолы
$K_{HCl}$	2,05	2,12	46,9	45,8
$K_{HCl}^{rp}$	0,97	0,69	27,5	22,0
$K_{HCl}^{гнр}$	1,08	1,43	19,4	23,8
$K_{H_2SO_4}$	0,23	0,17	14,8	11,0

Качественные характеристики одноименных продуктов из нефти и из смол близки. Так, молекулярные массы осажденных и экстрагированных соединений составляют 1020...1030 и 360...370 а.е.м., соответственно. Основания, растворимые в гексане, имеют меньшие молекулярные массы (660...670 а.е.м.), чем гексаннерастворимые (1150...1200 а.е.м.).

Структурно-групповой анализ оснований образцов  $K_{HCl}^{гнр}$ ,  $K_{HCl}^{rp}$  и  $K_{H_2SO_4}$  нефти и смол осуществляли методом ЯМР  $^1H$  [6]. Как следует из данных таблицы 3, средние молекулы низкомолекулярных и высокомолекулярных АО состоят из полициклических нафтенно-ароматических структур с различным по величине алкильным обрамлением. Высокомолекулярные соединения  $K_{HCl}^{гнр}$  характеризуются наибольшей общей цикличностью ( $K_o$ ) при незначительном преобладании насыщенных циклов ( $K_{нас}$ )

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

над ароматическими (Ка). Средние молекулы таких соединений отличаются сравнительно слабо развитым алкильным замещением (Сп), сопоставимым с алкильным замещением низкомолекулярных оснований  $K_{H_2SO_4}$ . В циклических фрагментах последних, аналогично  $K_{HCl}^{гпр}$ , наблюдается повышенное количество насыщенных колец. Средние молекулы оснований  $K_{HCl}^{гпр}$  из нефти и из смол характеризуются наиболее развитым алкильным обрамлением. Для них возможно присутствие длинных алкильных заместителей. На это указывает величина отношения общего числа парафиновых атомов углерода (Сп) к числу концевых атомов углерода в заместителях (Сγ).

Таблица 3

Структурно-групповой состав азотистых оснований нефти и смол

Показатели	Образец					
	$K_{H_2SO_4}$		$K_{HCl}^{гпр}$		$K_{HCl}^{гпр}$	
	нефть	смолы	нефть	смолы	нефть	смолы
Ко	6,19	4,03	7,94	6,97	18,89	17,67
Ка	1,64	1,62	3,97	3,57	8,25	8,10
Кнас	4,55	2,41	3,97	3,40	10,63	9,57
Сп	2,32	7,17	13,21	16,91	4,60	9,51
Сγ	2,32	2,08	2,99	3,14	4,60	4,15

Высоко- и низкомолекулярные АО смол отличаются от одноименных нефтяных АО, главным образом, более высоким содержанием парафиновых атомов углерода в средних молекулах.

Таким образом, показано, что в составе смолистых компонентов присутствуют высокомолекулярные и низкомолекулярные АО нефти. Особенностью основных соединений, содержащихся в смолах, является более развитое алкильное замещение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А. Азотсодержащие основания дизельной фракции 140-350°C товарной смеси юрских нефтей Западной Сибири до и после гидроочистки // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 97–99.
2. Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие / Под ред. А. И. Богомолова, М.Б. Темяно, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
3. Ковешников А.Е. Геология нефти и газа: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 114 с.
4. Герасимова Н.Н., Николаева Т.Л., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Распределение азот- и сероорганических соединений в нефтях юрского и палеозойского комплексов Западной Сибири // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – № 4 – С. 266–273.
5. Воронова О.С., Герасимова Н.Н., Цой Л.А., Сагаченко Т.А., Бейко О.А. Дифференцированное выделение азотистых соединений из нефти и продуктов её деасфальтизации // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 4 – С. 447–454.
6. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей / В сб. Инструментальные методы исследования нефти под ред. Г. В. Иванова – Новосибирск: Наука. – 1987. – С. 49–67.



**СИНТЕЗ ЛАКТИДА В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ**А.А. Шкарин, А.Л. Зиновьев, А.В. Яркова

Научный руководитель: к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [sanya.sh.nu@yandex.ru](mailto:sanya.sh.nu@yandex.ru)**THE LACTID SYNTHESIS IN THE INERT ATMOSPHERE**A.A Shkarin, A.L. Zinoviev, A.V. Yarkova

Scientific Supervisor: PhD., assistant professor V.T. Novikov

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

E-mail: [sanya.sh.nu@yandex.ru](mailto:sanya.sh.nu@yandex.ru)

**Annotation.** Atmosphere (argon, nitrogen, air) and gaseous injection method influence on the yield of lactide, which was obtained from a lactic acid oligomer in the presence of a catalyst, were investigated. It was established that in the presence of an inert atmosphere lactide yield increases. Bubbling gas through the melt of the oligomer makes it possible to achieve even greater purity and yield of raw lactide.

В последние десятилетия активно ведутся работы по созданию производства так называемых биоразлагаемых полимеров, которые нашли широкое применение в двух основных сферах жизнедеятельности человека – это охрана окружающей среды (производство упаковочных материалов, тары, одноразовой посуды и других изделий) и медицина (изделия медицинского назначения: эндопротезы и шовные нити в хирургии, искусственные ткани и органы в трансплантологии, материалы для стоматологии, матриксы для тканевой инженерии и пролонгированные лекарственные формы в фармацевтике) [1-3]. Самым распространенным биорезорбируемым (биоразлагаемым) полимером является полилактид, который в промышленности получают из лактида с раскрытием цикла под действием различных катализаторов [4, 5]. Лактид – циклический эфир молочной кислоты (МК) и от его качества во многом зависят физико-химические параметры получаемого полимера [6]. Лактид для производства полимеров и сополимеров можно получить следующими способами: из молочной кислоты через олигомер; из эфиров молочной кислоты; газофазным каталитическим процессом дегидратации растворов МК [1].

Синтез лактида из водного раствора молочной кислоты в присутствии катализаторов (металлы (олово, цинк), оксиды цинка, сурьмы, алюминия, олова, соли и комплексы металлов, и многие другие [4]) обычно включает следующие стадии: концентрирование раствора и поликонденсация МК; синтез лактида-сырца; очистка лактида; регенерация отходов. Процесс получения лактида многостадийный и энергозатратный, что предопределяет низкий выход продукта, большие потери при очистке лактида, образование большого количества отходов, кроме того наблюдается протекание процесса рацемации изомеров молочной кислоты и лактида. Для увеличения выхода лактида реакцию его получения обычно

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

проводят в атмосфере инертного газа [7-10]. Поэтому представляло интерес оценить влияние инертной атмосферы и способа введения газа на выход и чистоту лактида.

В работе использовалась 80%-ая L-молочная кислота (МК) производства PURAC (Испания). Концентрирование и получение олигомера молочной кислоты (30 мл) проводилось на роторно-вакуумном испарителе Heidolph Hei-VAP при температуре 150 °С, скорости вращения колбы 60 об/мин и разрежении 30...50 мбар. Через 1,5 часа в реакционную массу добавлялся катализатор (ZnO) в количестве 1,5% от массы олигомера. Общее время процесса составило 240 минут. Синтез лактида-сырца осуществляли на лабораторной установке для вакуумной перегонки при разрежении 5...10 мбар. Процесс проводился с использованием электромагнитной мешалки IKAC-MAGHS 7. Отбирались фракции, кипящие при температуре паров 120...180 °С. Процесс деполимеризации длится 1...2,5 часа. Полученный лактид-сырец был очищен методом перекристаллизации из этилацетата [6]. Азот получали с помощью генератора азота ГА-200, который обеспечивает объемную долю азота не менее 99,6 % об, а примеси содержат кислород (до 0,4%), аргон, неон, гелий. Использовали аргон из баллонов (ТУ 6-21-12-94).

Для решения поставленной задачи синтез олигомера молочной кислоты и лактида-сырца проводили без инертной среды (воздух) и в инертной среде азота и аргона. Хотя кроме этих газов рекомендовано использовать также оксиды углерода, ацетон, толуол и парафины [7, 9]. В таблице 1 приведены экспериментальные данные синтеза лактида-сырца из олигомера молочной кислоты в присутствии азота, аргона где, w—выход лактида-сырца, %;  $T_{пл.}$ — температура плавления лактида-сырца, °С;  $w_1$ —выход лактида после 1-ой перекристаллизации, %;  $T_{пл.1}$  температура плавления лактида после 1-ой перекристаллизации, °С;

Таблица 1

*Данные синтеза лактида-сырца (атмосфера, азот, аргон)*

Газовая среда	Лактид-сырец		Лактид-сырец после перекристаллизации	
	w, %	$T_{пл.}$ , °С	$w_1$ , %	$T_{пл.1}$ , °С
атмосфера	62...65	88	28	90
аргон	67...70	91	35	93
азот	72...74	86	41	89-91

Из результатов таблиц 1 видно, что использование в качестве инертной атмосферы азота и аргона приводит к увеличению выхода и чистоты лактида-сырца. Чистоту лактида сырца оценивали по температуре плавления. При использовании олигомера молочной кислоты в качестве сырья для получения лактида реакционная масса представляет собой вязкий расплав, что существенно осложняет условия массо- теплообмена в реакторе, приводит к нежелательным побочным реакциям и снижает выход лактида. Для решения этой проблемы ранее было предложено барботировать инертный газ или пары парафинов через расплав олигомера МК в присутствии соединений олова как при нормальном давлении, так и при пониженном [7-10]. В качестве такого газообразного вещества обычно используют азот из-за его инертности и легкой доступности. Для оценки эффективности барботажа инертного газа был получен олигомер МК без инертной среды, который далее был разделен на три равные части, использованные для синтеза лактида-сырца (без инертной среды, в инертной среде азота и при

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

барботаже азотом реакционной массы) при пониженном давлении с оценкой доли фракций, получаемых при синтезе и отгонке лактида-сырца по ранее описанной методике [6] (Табл. 2).

Таблица 2

*Синтез лактида-сырца (без инертной среды, инертная среда азот (подушка) и при барботаже азота)*

параметр	без инертной среды			инертная среда– азот			барботажа азотом		
Температура паров фракции, t °C	До 120	120-150	150-170	До 120	120-150	150-170	До 120	120-150	150-170
Вес фракции, г	8,0	11,8	4,4	12,9	11,6	-	11,4	15,2	2,6
Выходы фракций, %	33	49	18	53	47		39	52	9
Тпл. °C	олигомер	87...92	85...100	79...85	87...88	-	79...81	90...93	81...90

Из приведенных результатов видно, что без защитной атмосферы наблюдается существенное образование олигомеров МК и других побочных продуктов. Использование азота в качестве инертной подушки приводит к увеличению чистоты лактида-сырца, а барботирование азота через реакционную массу ощутимо увеличивает выход и чистоту получаемого продукта.

Выводы: показано, что использование инертной среды (азот, аргон) увеличивает выход и чистоту лактида-сырца. Барботажа инертного газа через расплав олигомера молочной кислоты приводит к существенному увеличению выхода лактида.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фомин В.А., Гузев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. – 2001. – №2. – 42 с.
2. Bastioli C. Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited. – 2005. – 549 p.
3. Полимеры в биологии и медицине. Под ред. М. Дженкинса / Пер. О. И. Киселёва. – М.: Научный мир, 2011. – 256 с.
4. Auras R. et. al. Poly(lactic acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. 2010. John Wiley & Sons. – 499 p.
5. Garlotta D. A. Literature Review of Poly (Lactic Acid) // Journal of Polymers and the Environment. – 2001. – V. 9. – No. 2. – P. 63–84.
6. А.В. Яркова, В.Т. Новиков, А.А. Шкарин, Ю.Е. Похарукова. Синтез лактида для производства биоразлагаемых полимеров// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Иваново. – 2014. – Т. 57. – вып. 11. – С. 66–68.
7. Пат. 5023349 A US Continuous process for rapid conversion of oligomers to cyclic esters / Kamlesh K. Bhatia. Заявлено 8.05.1990; Опубл. 11.06.1991.
8. Пат. 5091544 A US Process for rapid conversion of oligomers to cyclic esters / Kamlesh K. Bhatia. Заявлено 21.09.1990; Опубл. 25.02.1992.
9. Пат. 2301230 РФ Способ получения лактида / В.Ф. Швец, Р. А. Козловский, С. В. Счастливая, Е. С. Варламова, М. Г. Макаров, Д. В. Староверов, Ю.П. Сучков. Заявлено 10.09.2006; Опубл. 20.06.2007.
10. Пат. 0531458 B1 EP Process for the rapid production of cyclic esters / Kamlesh Kumar Bhatia. Заявлено 30.04.1991; Опубл. 13.08.1997.

**INFLUENCE OF DISPERSION OF THE BASE MIXTURE ON THE YIELD  
OF ALUMINUM OXYNITRIDE**A.S. Shulzhenko

Scientific Supervisor: Ph.D. I.B. Revva

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

E-mail: [alshs93@mail.ru](mailto:alshs93@mail.ru)**ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ИСХОДНОЙ СМЕСИ  
НА ВЫХОД ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ**А.С. Шульженко

Научный руководитель: к.т.н. И.Б. Ревва

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр.Ленина 30, 634050

E-mail: [alshs93@mail.ru](mailto:alshs93@mail.ru)

***Аннотация.** В работе исследовано влияние дисперсности исходных порошков оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) и нитрида алюминия (AlN) на выход оксинитрида алюминия. Рассмотрена зависимость образования AlON от различных температур.*

Amorphous aluminum oxynitride (AlON) possesses unique properties of high dielectric strength, high resistivity, low loss, high decomposition temperature, chemical inertness, and high thermal conductivity. The main aim of the current research was to study the influence of dispersion of the initial mixture on the yield of AlON.

Aluminum oxynitride (AlON) ceramic material is a cubic solid solution of aluminum oxynitride. Its composition accords with the formula of  $Al_{(64+x)/3} \square_{(8-x)/3} O_{32-x} N_x$ , where  $\square$  is a cation vacancy. If the value of  $x$  equals 5, its formula is  $Al_{23}O_{27}N_5$ , the most stable phase of AlON. In view of the interesting optical, chemical and mechanical properties, aluminum oxynitride spinel (AlON) has potential applications as a high-performance structural ceramics and advanced refractory. In addition, it has been processed into fully dense transparent material and shows promising mechanical and optical properties suitable for use in infrared and visible window applications. AlON is a solid solution of  $Al_2O_3$  and AlN. AlON is a solid solution in the  $Al_2O_3$  - AlN pseudo-binary system. Its crystallographic structure is cubic spinel, thus its optical properties are isotropic. It is usually manufactured from powder mixtures of alumina and AlN. The previous investigation concluded that the  $\gamma$ -phase (AlON) is stable between 60 and 73 mol%  $Al_2O_3$  for all temperatures between 1750°C and 2000°C. [1,2]

One of the main conditions for a more complete synthesis of the process is to acquire as high as possible contact area between the particles of raw materials. To achieve the full density of arrangement, we used alumina micron powder with aluminum nitride nanopowder (composition 1). To compare the effectiveness of micro- and nano-sized powder a mixture of powders of micron aluminum oxide and nitride was composed. (composition 2). Processing of optically transparent AlON is more difficult

than the synthesis of opaque single phase AlON, because the material must be fully dense, pure, and free of any secondary phases. There are several methods of getting transparent ceramic: simple reaction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and AlN, carbothermal reduction of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , plasma arc synthesis, and self-propagating high-temperature synthesis (SHS). [3] In our investigation we used the first method, which consist of some characteristic stages:

- 1) Mixing powders (ball milling in alcohol with  $\text{ZrO}_2$  balls during 20 min. at the rate of 450 rotations per minute).
- 2) Drying the powder. (at  $60^\circ\text{C}$  for 4 hours.)
- 3) Filling a mold.
- 4) Pressing a blank to nearly net-shape and ~60% of the theoretical density (~20% oversize).
- 5) Binder burnout.
- 6) Sintering the blank at high temperature for an extended time (to allow atomic diffusion).

In this research was used Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Almatis (made in Germany), which is present white powder with a bulk density of 0.996 gm / cc. Determination of the phase composition of the starting powders and products synthesis was performed on the X-ray diffractometer DRON-3M. Samples of the starting materials previously crushed in an agate mortar to a particle size of 63 microns. According to X-ray diffraction analysis, the powder used is represented by a single phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (card number 000-11-06). The second major component used aluminum nitride AlN various dispersion. Pour density AlN-nano was 0.142 gm / cc and 0.776 AlN-micro gm / cc. According to X-ray analysis, both samples are composed of aluminum nitride single phase AlN.

To study the synthesis of oxynitride phase molded into tablets with a diameter of 30 mm and a height of 3 - 4 mm, the used compacting pressure of 7 tons. Polyvinyl butyral is used as the binder component in an amount providing sufficient strength of the molded tablets. The first firing is carried out at temperatures of 1750 and  $1850^\circ\text{C}$  and held at maximum temperature for 3 hours. At the output of the first stage turned opaque, but strong enough tablets.

**Results.** During the firing process occurs baking samples, accompanied by a change, specifically the size reduction of the samples. Found that a composition 1 sintered more rapidly than the composition 2. In this case, at all temperatures firing linear shrinkage of composition 1 in 3 times more than shrinkage of composition 2. Using of the nanopowder in the composition 1 resulted in a more dense samples (Fig. 1).

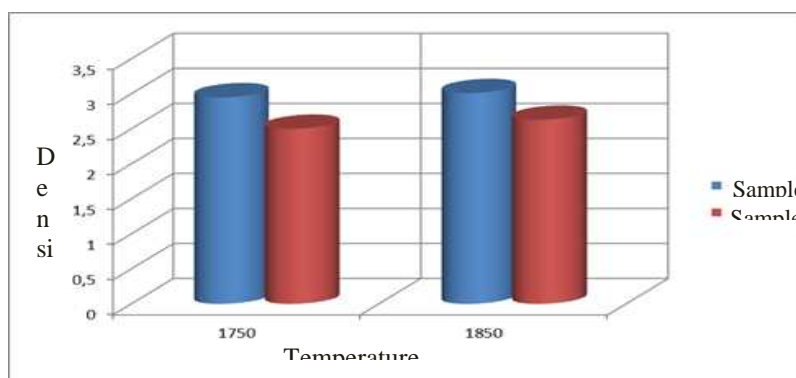


Fig. 1. Properties of the fired samples

XRD analysis of the test samples (Fig. 2, 3) showed that, at any temperature of firing there are peaks of the synthesized aluminum oxynitride and aluminum nitride in samples of various compositions.

And with increasing firing temperature intensity of the peaks of aluminum oxynitride  $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$  increases, which indicates an increase in the number of its synthesized blends. Found that the use of aluminum nitride nanopowder promotes the formation  $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$  at lower temperatures, as already at  $1750^\circ\text{C}$  for the main phase of the X-ray is aluminum oxynitride. In the case of a mixture of 2 (micron powders aluminum oxide and nitride) at a temperature of  $1750^\circ\text{C}$  firing on radiographs main phase is  $\text{AlN}$ .

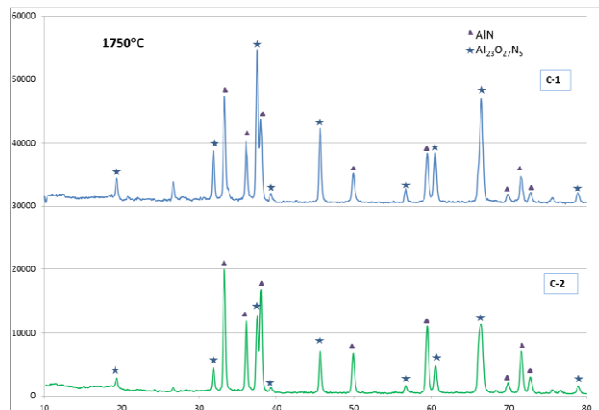


Fig. 2. Radiographs of samples fired at a temperature of  $1750^\circ\text{C}$

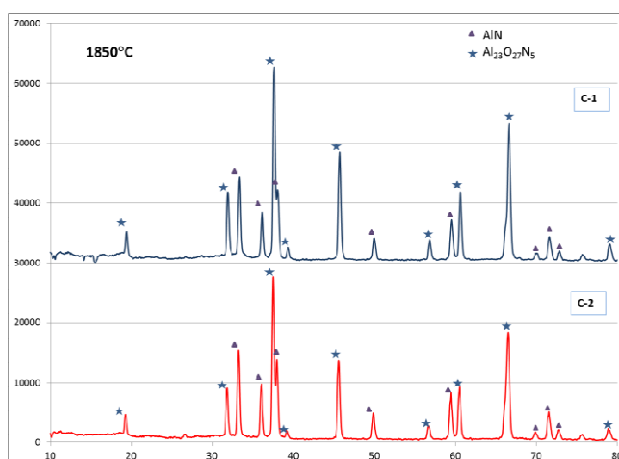


Fig. 3. Radiographs of samples fired at a temperature of  $1850^\circ\text{C}$

Increasing the synthesis temperature to  $1850^\circ\text{C}$  cause an intensification of the synthesis of oxynitride for the composition 1 and 2. That way, the work shows the efficiency of the use of powders with different particle sizes in the process of synthesis of aluminum oxynitride.

## REFERENCES

1. James W. McCauley, Parimal Patel, Mingwei Chen, Gary Gilde, Elmar Strassburger, Bhasker Paliwal, K.T. Ramesh, Dattatraya P. Dandekar. AlON: A brief history of its emergence and evolution.// Journal of the European Ceramic Society. – 2009 – № 29 – P. 223–236
2. N. Zhang, B. Liang, X.Y. Wang, H.M. Kan, K.W. Zhu, X.J. Zhao. The pressureless sintering and mechanical properties of AlON ceramic.// Materials Science and Engineering A. – 2011 – № 28 – P. 61–63
3. S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, F. Gu, D.Y. Tang, Z.L. Dong, G.E.B. Tan, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, L.B. Kong. Progress in Solid State Chemistry.// “Transparent ceramics: Processing, materials and applications”. – 2013 – № 41 – p. 20 – 44

**SYNTHESIS AND THE CATALYTIC PROPERTIES NEW Cu/ZSM-5 FOR SELECTIVE NO  
REDUCTION WITH PROPANE**R.A. Shutilov, G.A. Zenkovets, V.Yu. Gavrilov

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090

E-mail: [shutilov@catalysis.ru](mailto:shutilov@catalysis.ru)**СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ Cu/ZSM-5 В РЕАКЦИИ  
СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO ПРОПАНОМ**Р.А. Шутилов, Г.А. Зенковец, В.Ю. Гаврилов

Федерально государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова

СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 5, 630090

E-mail: [shutilov@catalysis.ru](mailto:shutilov@catalysis.ru)

**Анотация.** Одним из основных методов очистки газовых выбросов автотранспорта и промышленных предприятий от оксида азота является селективное каталитическое восстановление (СКВ) NO до молекулярного азота углеводородами, в частности пропаном, на катализаторах Cu/ZSM-5. Несмотря на многочисленные и многолетние исследования физико-химических и каталитических свойств катализаторов Cu/ZSM-5 нельзя утверждать, что уже достигнуты их оптимальные характеристики в данной области. Важными факторами, влияющими на каталитические свойства катализаторов Cu/ZSM-5, являются состояние ионов меди и их локализация в структуре цеолита. Перспективным направлением улучшения свойств Cu/ZSM-5 катализаторов представляется исследование основных стадий формирования катализаторов с различными медьсодержащими прекурсорами. В связи с этим, в работе было изучено состояние ионов меди в нанесенных Cu/ZSM-5 катализаторах, полученных из ранее синтезированных прекурсоров, формирующихся в водно-аммиачных растворах азотнокислой меди, и каталитические свойства этих катализаторов в реакции СКВ NO пропаном.

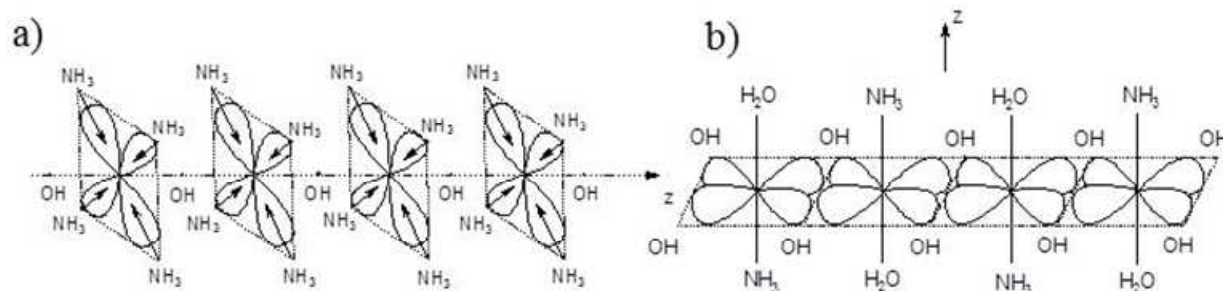
Cu/ZSM-5 catalysts were prepared by ion exchange of the HZSM-5 with Si/Al = 17 with aqueous ammonia solution of copper nitrate with  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Cu} = 23$  and 2, which were prepared by dissolving of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) in aqueous ammonia with a preset ammonia concentration. The zeolite was immersed into a solution with a given  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Cu}$  ratio and stirred at room temperature for 24 h. The copper concentration in all cases was 10 g/L, the ratio of solution volume to zeolite weight was 10.

Catalysts were investigated with UV-Vis (DRS), IR, ESR,  $\text{H}_2$ -TPR. Activity measurements in SCR of NO with propane were carried out in fixed-bed quartz flow reactor under steady state conditions. Temperature was measured in the 200–500 °C range, GHSV was 42000  $\text{h}^{-1}$ . The reaction mixture was 340 ppm NO, 0.15 vol %  $\text{C}_3\text{H}_8$ , and Ar as the balance. The NO conversion rate at reaction temperatures of 300 and 400 °C were calculated.

It was shown in [1] that at  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Cu} = 23$  in aqueous ammonia solutions of copper nitrate tetraammine copper association species axially bonded by hydroxyl groups and a weak exchange interaction between  $\text{Cu}^{2+}$  ions (CC I) are formed. At  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Cu} = 2-3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  association yields species with hydroxyl groups in the

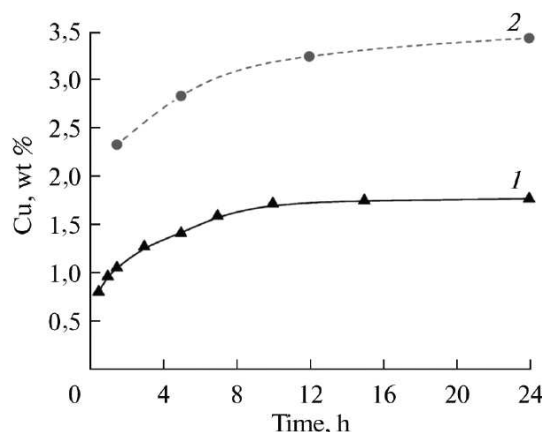


equatorial plane, water and ammonia molecules in the axial positions, and a strong exchange interaction (CC III) (Pic. 1).



Pic.1 The structure of copper complexes CC I (a) and CC III (b)

The amount of sorbed copper on zeolite under equilibrium conditions was much larger for CC III than for CC I (3.25 wt % against 1.72 wt %) (Pic. 2).



Pic. 2. :The amount of sorbed copper in the Cu/ZSM-5 catalysts obtained using the (1) CC I and (2) CC III precursors

Investigation of the distribution of copper in the pore space of zeolite by sorption methods and IR spectroscopy of adsorbed CO demonstrated the location copper species mainly on the surface of mesopores formed by the packing of zeolite nanocrystallites. In the Cu/ZSM-5 sample prepared using CC I, the total copper concentration determined by IR spectroscopy is close to the concentration determined by chemical analysis (97%). In the catalyst obtained using CC III, the total copper concentration determined by IR spectroscopy is 59% of the concentration determined by chemical analysis. This distinction due to CC III yielding larger clusters in which only part of the copper ions is accessible to CO being chemisorbed [2].

The activity of Cu/ZSM-5 obtained using CC I increase with an increasing copper content from 0.5 to 1.72 wt %. The catalyst with 3.15 wt % Cu/ZSM-5 prepared using the CC III is more active than the best of the sample based on CC I (Tab. 1). The reaction rate per gram of Cu for the catalysts prepared using CC I changes only slightly as the copper content increased. For the catalyst prepared using CC III, the reaction rate is lower than the W values for the catalysts obtained using CC I [3].

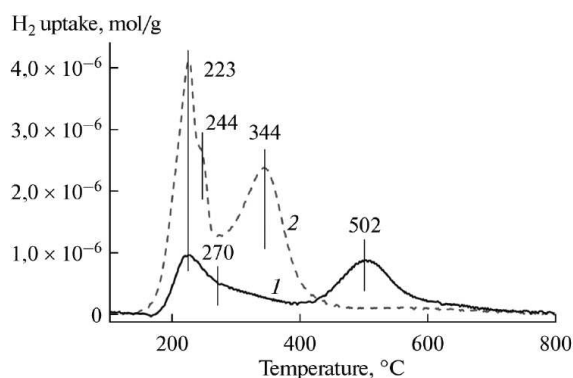
Table. 1

*Catalytic properties of the Cu/ZSM-5 samples prepared by ion exchange using the CC I and CC III solutions  
(reaction rates  $W_m$  and  $W$  were calculated for 275°C)*

Cu, wt. %	Type of CC	$T_{X=50\%}$ , °C	$W_m$ , $10^{-7}$ mol NO g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	$W$ , $10^{-5}$ mol NO g <sub>Cu</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
0,5	CC I	368	2,0	3,9
1,05	CC I	310	3,3	3,6
1,72	CC I	284	6,5	3,8
3,15	CC III	267	9,5	2,9

The main factors determining the catalytic properties of Cu/ZSM5 in the SCR of NO with propane is the optimum size of the copper species located on the zeolite surface that ensures the highest accessibility of the active component to the reactants and as shown from UV-Vis investigations the optimum degree of covalence of the Cu–O bond in the species.

Picture 3 presents the H<sub>2</sub>-TPR data for Cu/ZSM-5. It is shown, that the reduction of Cu<sup>2+</sup> to Cu<sup>+</sup> in both samples occurs in the same temperature range, while the reduction of Cu<sup>+</sup> to Cu<sup>0</sup> in the CC I based sample takes place at a lower temperature.



*Pic. 3. TPR profiles for the Cu/ZSM-5 samples prepared by ion exchange and containing (1) 1.4 wt % Cu (CC I) and (2) 3.25 wt % Cu (CC III)*

Catalytic properties of the Cu/ZSM-5 catalyst prepared by ion exchange of the HZSM-5 with aqueous ammonia solution of copper nitrate can be tuned by varying the nature of copper precursor (CC I or CC III). These factors have a significant effect on the copper species located on the surface of zeolite. In the SCR of NO with propane the highest reaction rate per gram of Cu attainable on the catalyst prepared from CC I. This due to the optimum size of Cu<sup>2+</sup> oxide clusters, which ensures that a large proportion of the active component is have an optimum degree of covalence for the given process involved in the reaction and the copper–oxygen bonds.

This work was supported by the RFBR grant №14-03-31372.

## REFERENCES

1. V.F Anufrienko, R.A. Shutilov, G.A. Zenkovets, V.Yu. Gavrilov and al., *Rus. J. Inor. Chem.* – 2012. – V. 57. – P. 1285.
2. R.A. Shutilov, G.A. Zenkovets, E.A. Paukshtis, V.Yu. Gavrilov, *Kinet.Catal.* – 2014. – V. 55. – P. 243.
3. R.A. Shutilov, G.A. Zenkovets, V.Yu. Gavrilov, and al., *Kinet.Catal.* – 2014. V. 55. – P. 620.

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ НА ПЛАСТОВУЮ МИКРОФЛОРУ И СВОЙСТВО ДОБЫВАЙМОЙ НЕФТИ**А.Г.Щербакова, Л.И. Сваровская, Л.К. Алтунина, В.С. Овсянникова

Научный руководитель: доцент, к.б.н. Л.И. Сваровская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт химии нефти Сибирского  
отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН),  
Томск, Россия, Томск, Россия, Академический проспект 4, 634055

E-mail:[sli@ipc.tsc.ru](mailto:sli@ipc.tsc.ru)**ABSTRACT TITLE: THE INFLUENCE OF PHYSICAL AND CHEMICAL EOR ON STRATAL MICROFLORA AND PROPERTY DOBYVAYMOY OIL**A .G. Shcherbakova, L.I. Svarovskaya, L. K. Altunina, V.S. Ovsyannikova

Scientific Supervisor: docent, c. b.s L. Svarovskaya

[Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,](#)

Tomsk, Rossiya prospect akademicheskiiy 4, 634055

E-mail:[sli@ipc.tsc.ru](mailto:sli@ipc.tsc.ru)

***Annotation.** Physicochemical methods for enhancing oil recovery from oil fields that are developed using thermal steam treatment are considered. The results of pilot testing of processes based on these methods carried out at Usinskoye oil field are analysed. Particular interest is focused on the processes that make use of surfactant blends and oil-displacing gel-forming systems. Key words: High-viscosity oil, oil recovery, oil-displacing system, viscosity, oil displacement.*

Наиболее распространенным методом разработки низкотемпературных месторождений высоковязких нефтей является паротепловое воздействие. Для повышения нефтеотдачи высоковязких нефтей в Институте химии нефти разработаны нефтewытесняющие и гелеобразующие композиции, которые могут применяться как в сочетании с паротепловым методом, так и самостоятельно [1]. В 2014 году на пермокарбоновой залежи Усинского месторождения (респ. Коми, Россия) прошли опытно - промышленные испытания технологий повышения нефтеотдачи с применением нефтewытесняющей гелеобразующей композиций ГАЛКА-НТ и МЕТКА.

Целью данной работы было выявление закономерностей изменения физико-химических характеристик пластовой воды и нефтей из добываемых скважин, а также численности пластового микробоценоза после обработки скважин указанными композициями.

Изучение биоразнообразия микрофлоры нефтяных месторождений может представлять научный и практический интерес в связи с ее участием в биодеструкции углеводородов нефти с образованием промежуточных и конечных продуктов – CO<sub>2</sub>, органических кислот, спиртов, альдегидов, биополимеров и биоПАВ. Накопление продуктов способствует десорбции нефти с пористой породы пласта и изменяет реологические свойства нефти, что способствует повышения нефтеотдачи пласта[2].

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Пробы пластовой воды сопутствующей нефтям исследовали на изменение плотности, вязкости, минерализации, pH и окислительно-восстановительного потенциала (Eh), пробы нефти – изменение вязкости и плотности. Минерализацию определяли по ГОСТ 2874-73, основанном на гравиметрическом определении растворенных веществ. Плотность воды и нефти определяли по ГОСТ 189995.1-73 «Продукты химически жидкие. Методы определения плотности». Вязкость воды и нефти определяли на вибрационном вискозиметре «Реокинетика». Измерение pH проводили на милливольтметре pH-130, Eh - на милливольтметре pH-673М с использованием хлорсеребряного электрода.

В пластовых флюидах исследовали численность микрофлоры трех физиологических групп, участвующих в циклах углерода, азота и серы: гетеротрофов (аммонификаторов) на мясоептонном агаре (МПА), серувосстанавливающих бактерий (СВБ) на среде Таусона, и денитрифицирующих бактерий (ДНБ) на среде Гильтая [3].

На участках испытания нефтewытесняющих композиций проведены анализы изменения пластового микробоценоза и физико-химических характеристик пластовой воды и нефти.

Композиция МЕТКА представляет собой полимерную гелеобразующую систему, предназначенную для регулирования фильтрационных потоков пластовых флюидов и ограничения водопритока высоконеоднородных коллекторов. Формирование геля происходит в пласте при пластовой температуре или под влиянием паротепловой обработки. На Усинском месторождении произведена закачка композиции МЕТКА в скважины № 3083 и 4243. Минерализация пластовой воды до обработки составляла 8.4 г/л, pH 7.3, Eh +180 мВ. Через 1-2 месяца после обработки минерализация в разных скважинах определялась в пределах от 2.8 до 27 г/л, через 3-4 месяца 0.023-0.034 г/л. Значение pH пластовой воды определялся в интервале – 6.2-7.8 ед., вязкость пластовой воды составляла 1.02-1.8 мПа·с, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) воды в разных скважинах варьировал в широких пределах – от -190 до +220 мВ. После обработки в пробах пластовой воды определен карбамид в концентрации 0.02-0.2 г/дм<sup>3</sup>, который является компонентом композиции и служит питательным субстратом для пластовой микрофлоры.

Микробиологический анализ показал присутствие гетеротрофной микрофлоры в пластовых флюидах до применения композиции МЕТКА в количестве 0.4-0.5 тыс клеток/мл. Через 1-2 месяца после обработки численность гетеротрофной микрофлоры увеличилась до 1.6-92 тыс клеток/мл. Через 3-4 месяца после обработки численность гетеротрофной микрофлоры не превышала 0.82 тыс клеток/мл. Активный рост в течение первого-второго месяцев после обработки композицией МЕТКА может быть связан с поступлением в пласт карбамида и продуктов его гидролиза, являющимися азотистым питанием для пластовой микрофлоры. Последующий спад численности на 3-4й месяцы может быть вызван истощением минерального питания. Численность СВБ варьирует в пределах от 0.45 до 25 тыс клеток/мл, после обработки скважин композицией численность ДНБ значительно ниже – от 0.025 до 0.95 тыс клеток/мл, то есть численность анаэробной микрофлоры сопоставима или значительно меньше аэробной микрофлоры. Проведен физико-химический анализ добываемой нефти на участке применения композиции МЕТКА. До применения технологии плотность нефти в скважинах №№ 3083 и 4243 составляла 0.968 и 0.975 г/см<sup>3</sup>, вязкость нефтей 1269 и 2626 мПа·с соответственно. Вязкость добываемой нефти через 1 месяц после применения композиции МЕТКА определялась в пределах от 3765 до 9880 мПа·с, через 2 месяца после обработки – 2780-3781 мПа·с, через 3-4 месяца – 2470-5335 мПа·с.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Закачка композиции Загущенная НИНКА проводилась в нагнетательные скважины №2752 и №2805 в объеме 5,5 до 8,9 г/л и 77,3 до 5,3 г/л соответственно. Технология повышения нефтеотдачи с применением композиции Загущенная НИНКА проводилась в скважинах № 3004, 2752, 2805. Композиция разработана коллективом ИХН СО РАН и предназначена для повышения нефтеотдачи вязких нефтей. В состав композиции входят ПАВ, буферная система на основе карбамида и акваурат.

До обработки пластовая вода характеризовалась нейтральным pH 6.9-7.4, минерализацией от 1.24 до 77.3 г/дм<sup>3</sup>, Eh определялся в широких пределах – от -230 до +120 мВ. В воде содержался гидрокарбонат-ион, в небольшом количестве сульфаты, в высокой концентрации хлориды. После обработки композицией Загущенная НИНКА pH пластовой воды определялся в пределах 6.8-7.9, Eh по-прежнему широко варьировал – от -340 до +245 мВ. Межфазное натяжение на границе пластовой воды и керосина (тест-объект) снизилось с 16.6-23 до 9.6-13 мН/м.

Численность гетеротрофной микрофлоры до обработки композицией определялась в пределах 0.24-0.6 тыс клеток/см<sup>3</sup>, после закачки композиции 0.08 до 6.1 тыс клеток/см<sup>3</sup>. Следовательно состав композиции Загущенная НИНКА активизирует пластовую микрофлору. Проведен физико-химический анализ нефтей до обработки. Вязкость нефти в скважинах № 2752 и 2805 составляла 11672 и 14364 мПа·с соответственно, через месяц снизилась до 9086 мПа·с.

Технология повышения нефтеотдачи с применением композиции ГАЛКА НТ проводилась на Усинском месторождении для ограничения водопитока и перераспределения фильтрационных потоков в низкотемпературных залежах высоковязких нефтей в отсутствие паротеплового воздействия.

Из 5 добыв скважин № 3070, 1242, 1270, 1249, 1251 опытного участка были отобраны пробы пластовой воды и нефти проанализированы базовые пробы до обработки композицией. pH пластовой воды определялся как нейтральный – 6.8-7.7 ед, минерализация варьировала в пределах от 15.3 до 82.2 г/дм<sup>3</sup>. ОВП изменялся от – 240 до +85 мВ. После обработки композицией ГАЛКА НТ ОВП в исследованных скважинах повысился, pH остался в тех же пределах. Микробиологический анализ показал присутствие в пластовых флюидах гетеротрофной микрофлоры в количестве 0.01-2.4 тыс клеток/см<sup>3</sup> после. Кроме того, определялась сульфатредуцирующая микрофлора – 0.95-2.5 тыс клеток/см<sup>3</sup>, и денитрифицирующая – 0.025-0.95 тыс клеток/см<sup>3</sup>, принимающие активное участие в процессах биодеструкции.

Вязкость добываемых нефтей после обработки в 3 скважинах увеличилась, в двух скважинах – незначительно снизилась.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алтунина Л. К., Сваровская Л. И., Полищук Ю. М., Токарева О. С. / Реабилитация нарушенной природной среды на территории нефтедобывающих предприятий // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51 – № 5. – С. 387–391.
2. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А. Физико-химические технологии увеличения нефте - отдачи месторождений с трудноизвлекаемыми запасами // Нефть и газ Сибири. – 2012. – № 3. – С. 80–83.
3. Методы почвенной микробиологии и биохимии. Под ред. Звягинцева Д.Г. / Москва, Изд-во Московского ун-та. – 1991. – 304 с.

**ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ В МЕТИЛГЛИОКСАЛЬ НА  $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$   
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Д.Ю. Эберт, А.С. Савельева

Научный руководитель: проф., д. х. н. О.В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: darya\_ebert@mail.ru

**OXIDATION OF PROPYLENE GLYCOL IN METHYLGLYOXAL ON  $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$   
CATALYSTS**

D.Y. Ebert, A.S. Savelyeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Vodyankina

National Research Tomsk State University

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: darya\_ebert@mail.ru

**Annotation.** Catalysts  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$  и  $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$  were synthesized by impregnation and coprecipitation. Samples were studied by XRD, IR spectroscopy, BET. Reactivity of catalysts have been investigated by thermo-programmed reduction  $\text{H}_2$ , catalytic properties were studied by propylene glycol oxidation into methylglyoxal. It is shown that propylene glycol conversion is 80 %, selectivity of methylglyoxal – 26 % on  $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$ .

Метилглиоксаль является бифункциональным соединением и используется в химической, текстильной, пищевой и фармацевтической промышленности. Получение метилглиоксала окислением пропиленгликоля в газовой фазе имеет преимущества перед другими описанными способами синтеза, в частности высокую селективность по метилглиоксалу. В качестве катализаторов окисления пропиленгликоля используют как массивные, так и нанесенные катализаторы (Ag, Cu, Pt). В работе [1] описан пример получения метилглиоксала окислением пропиленгликоля на  $\text{FePO}_4$ -содержащих катализаторах, при этом, селективность по метилглиоксалу была близка к значениям, полученным на металлическом Ag. Авторами [2] было показано, что использование фосфатного модификатора способствует адсорбции молекул гликоля, в частности этиленгликоля, и селективному превращению в диальдегид – глиоксаль.

Целью работы являлись синтез и исследование физико-химических и каталитических свойств образцов  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$  и  $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$  в реакции окисления пропиленгликоля в метилглиоксаль.

Образцы  $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$  с содержанием Fe 1,85 мас. % были приготовлены пропиткой силикагеля (марки КСКГ) раствором  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  с последующим осаждением раствором ортофосфата аммония и высокотемпературной обработкой при 400 °С. В качестве образцов сравнения были выбраны железоокисные катализаторы  $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$  ( $\omega(\text{Fe}) = 1,85$  мас. %), приготовленные пропиткой по влагоемкости силикагеля (марки КСКГ) раствором  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  с последующей высокотемпературной обработкой при 500 °С.

Реакционную способность образцов исследовали методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 («Micromeritics», США). ТПВ проводили в диапазоне температур 25–800 °С в потоке газовой смеси, содержащей 10 об. %  $H_2$  в  $Ar$  при скорости потока 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °/мин. На рис.1 представлены ТПВ профили синтезированных образцов:  $FeO_x/SiO_2$  (рис. 1 а) и  $FePO_4/SiO_2$  (рис. 1 б). ТПВ профиль образца  $FeO_x/SiO_2$  (рис. 1а) представлен двумя пиками с максимумами 467 °С и 640 °С. ТПВ профиль образца  $FePO_4/SiO_2$  (рис. 1б) также представлен двумя пиками на 550 °С и 640 °С. На рис. 1б видно, что восстановление образца  $FePO_4/SiO_2$  начинается уже при 100 °С. Восстановление  $FeO_x/SiO_2$  (рис. 1а) начинается при более высокой температуре, поглощение водорода наблюдается, начиная с 300 °С.

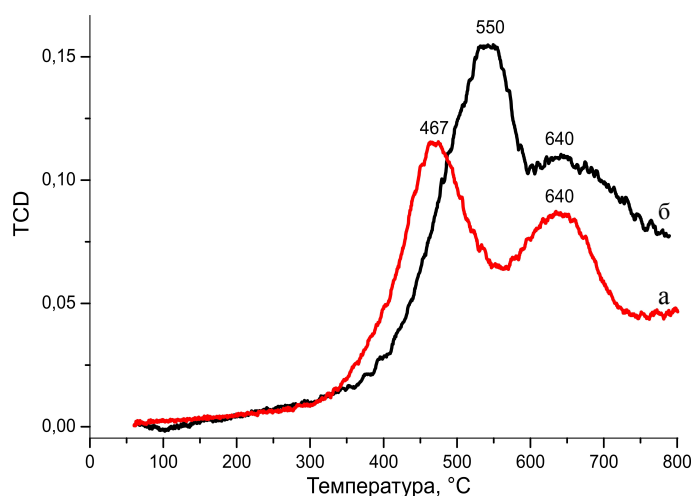


Рис. 1. ТПВ профили синтезированных образцов: а -  $FeO_x/SiO_2$ , б -  $FePO_4/SiO_2$

Пик поглощения водорода при 467 °С в ТПВ профиле образца  $FeO_x/SiO_2$  (рис. 1а) соответствует восстановлению несвязанных с поверхностью носителя оксокомплексов  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ -содержащих фаз [3]. В высокотемпературной области (550–700 °С) происходит как восстановление координированных силанольными группами поверхности  $SiO_2$  комплексов  $Fe^{3+}$  с образованием силиката железа, так и восстановление  $Fe_xO_y$  форм, частично восстановленных при 467 °С [3]. На восстановление образца  $FeO_x/SiO_2$  было потрачено 0,2 ммоль  $H_2$ , а на восстановление  $FePO_4/SiO_2$  – 0,6 ммоль  $H_2$ . На поверхности образца  $FePO_4/SiO_2$  присутствуют мелкокристаллические рентгеноаморфные железоксидные частицы. При этом нельзя исключить химического взаимодействия компонентов с образованием фосфата железа. Большее количество поглощенного водорода образцом  $FePO_4/SiO_2$  подтверждает присутствие более доступных центров  $Fe^{3+}$ , распределенных в высокодисперсном состоянии.

Исследование каталитических свойств синтезированных катализаторов проводилось на проточной установке в диапазоне температур от 350 °С до 600 °С при варьировании времени контакта (0,22, 0,45 и 1,34 с). Объемный процент пропиленгликоля в смеси составлял 3 %.

На рис. 2 представлены зависимости конверсии пропиленгликоля и селективности по метилглиоксалу от температуры при разном времени контакта на синтезированных образцах. Из рис. 2 а видно, что при коротком времени контакта (0,22 с) при 500 °С на катализаторе  $FePO_4/SiO_2$  конверсия пропиленгликоля достигает 80 % с селективностью по метилглиоксалу 26 %. При более длинном времени контакта (1,34 с) наблюдается 100 % конверсия спирта, однако, селективность по



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

метилглиоксалу не превышает 10 %. Это связано с тем, что при более длительном взаимодействии молекулы спирта с поверхностью катализатора происходит разрыв С-С связи с образованием  $C_1$ -продуктов окисления. На рис. 2 б видно, что при времени контакта 0,45 с и 450 °С на  $FeO_x/SiO_2$  конверсия пропиленгликоля не превышает 30 %, при этом селективность по метилглиоксалу составляет 17 %. При длинном времени контакта – 1,34 с на образце  $FeO_x/SiO_2$  происходил самопроизвольный разогрев слоя катализатора, при этом преимущественно образовывались  $C_1$ -продукты превращения пропиленгликоля.

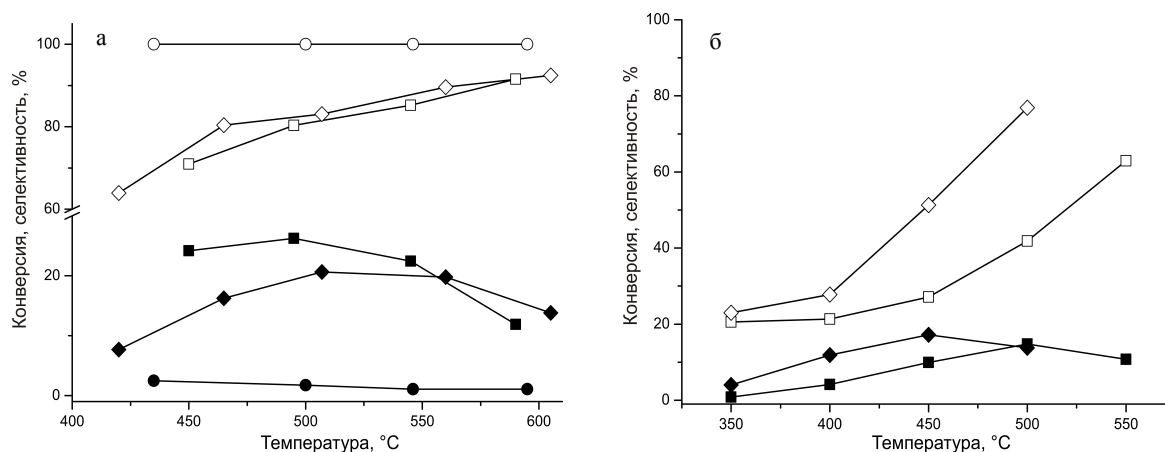


Рис. 2. Каталитические свойства синтезированных образцов: а -  $FePO_4/SiO_2$ , б -  $FeO_x/SiO_2$ .

(□, ◇, ○) – конверсия пропиленгликоля; (■, ◆, ●) – селективность по метилглиоксалу;

(□) –  $t_{\text{конт.}}=0,22$  с; (◇) –  $t_{\text{конт.}}=0,45$  с; (○) –  $t_{\text{конт.}}=1,34$  с.

На основе данных ТПВ и исследований каталитических свойств было установлено, что образец  $FePO_4/SiO_2$  является наиболее активным в реакции окисления пропиленгликоля в метилглиоксаль. Благодаря наличию большого количества различных активных центров в данном образце, при коротком времени контакта молекулы спирта с поверхностью катализатора преимущественно происходит окисление по двум гидроксильным группам пропиленгликоля без разрыва С-С связи с образованием метилглиоксала.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-03-98052.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ai M., Motohashi A., Abe S. Formation of pyruvaldehyde (2-oxopropanal) by oxidative dehydrogenation of propylene glycol // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 246. – P. 97–102.
2. Мамонтов Г.В., Князев А.С., Паукштис Е.А., Водянкина О.В. Адсорбция и превращения этиленгликоля на поверхности Ag-содержащего катализатора, модифицированного фосфатом // *Кинетика и катализ*. – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 776–785.
3. Савельева А.С., Водянкина О.В. Формирование активной поверхности Ag/SiO<sub>2</sub> катализаторов в присутствии добавок FeO<sub>x</sub> // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т. 88. – № 12. – С. 1999–2005.

**ВЛИЯНИЕ ПРИСАДКИ И НИЗКОЧАСТОТНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ  
НА ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА НЕФТИ**Н.Н. Ядревская<sup>1</sup>, Ю.В. Лоскутова<sup>2</sup>Научные руководители – доцент, к.х.н. Н.В. Ушева<sup>1</sup>, с.н.с., к.х.н. Ю.В. Лоскутова<sup>2</sup>,<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,

30

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4E-mail: [reolil@ipc.tsc.ru](mailto:reolil@ipc.tsc.ru)**INFLUENCE OF ADDITIVE AND LOW-FREQUENCY ACOUSTIC PROCESSING AT OIL  
VISCOSITY AND TEMPERATURE PROPERTIES**N.N. Yadrevskaya<sup>1</sup>, Y.V. Loskutova<sup>2</sup>

Scientific Supervisors: Associated professor, Cand. Sc. {Chemistry} N.V. Usheva, Senior research associate, Cand. Sc.

{Chemistry} Y.V. Loskutova<sup>2</sup><sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Tomsk, Lenina Street, 30<sup>2</sup> Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, 634055, Russia, Tomsk, Akademichesky Street, 4E-mail: [reolil@ipc.tsc.ru](mailto:reolil@ipc.tsc.ru)

**Annotation.** After processing highly paraffinous oil of Ondatrovoye deposit with a low-frequency acoustic field and under temperature close to solidification temperature, we can notice an increase in solidification temperature and intensity of paraffine deposition. A complex physical and chemical processing of the chilled oil leads to almost complete destruction of the thixotropic structure, followed by a sudden decrease in viscosity and temperature characteristics, as well as decrease in energy parameters.

Разработка новых высокоэффективных энергосберегающих технологий освоения нефтяных месторождений, добычи и транспорта проблемных нефтей для улучшения их текучести и стабильности при хранении тесно связана с изучением особенностей вязкостно-температурного поведения таких нефтей при воздействии внешних факторов в условиях пониженных температур.

В работе было исследовано влияние депрессорной присадки комплексного действия и низкочастотного акустического воздействия на вязкостно-температурные свойства и состав дисперсной фазы высокопарафинистой высоkozастывающей нефти Ондатрового месторождения (Томская область). Нефть при комнатной температуре является легкой, маловязкой с высоким газовым фактором, однако, за счет повышенного содержания парафинов характеризуется высокой температурой застывания (минус 4,4 °С), в ней отсутствуют асфальтены и содержится порядка 5 % мас. смол.

Низкочастотную акустическую обработку (НАО) проводили на лабораторном аналоге промышленно выпускаемого вибратора ВЭМА-0,3 в течение 1 минуты после охлаждения до 0 °С и термостатирования при данной температуре в течение 1 ч. В качестве добавки использовали присадку Difron 3004 (D04), обладающую депрессорными, ингибирующими парафинообразование и диспергирующими свойствами (концентрация в нефти 0,03 % мас.).

Для нефти после различных типов обработки были получены зависимости динамической вязкости нефти от температуры. Установлено, что добавка присадки D04 в нетермостатированную нефть в

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

отрицательной области температур приводит к увеличению вязкости, а после НАО вязкостно-температурные свойства термостатированной при 0 °С нефти ухудшаются во всем температурном диапазоне (рис.1 а). Однако при совместном использовании НАО и присадки предел текучести сдвигается в низкотемпературную область, а вязкость нефти, например, при температуре 10 °С понижается более чем в 10 раз.

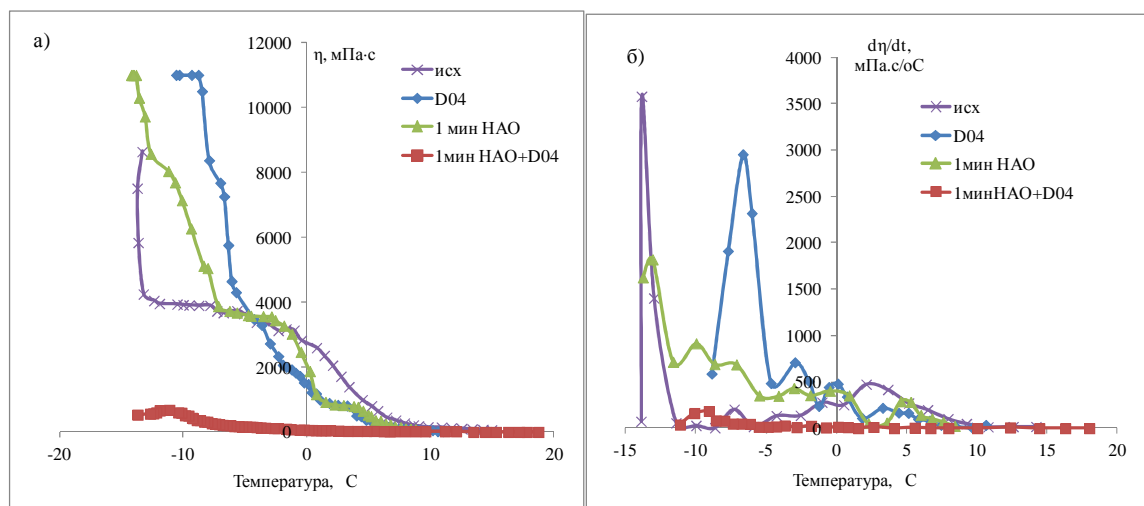


Рис. 1. Вязкостно-температурные (а) и дифференциальные  $d\eta/dT$  (б) кривые нефти после обработки

Дифференциальные кривые зависимости температурного коэффициента вязкости  $d\eta/dT$  от температуры нефти представлены несколькими участками, которые существенно отличаются по скорости изменения вязкости и имеют один максимум, приближенный к температуре спонтанной кристаллизации. Ввод присадки D04 в нефть сдвигает максимум в область более высоких температур. После совместного действия НАО и присадки на кривых появляются протяженные линейные участки со слабовыраженным максимумом.

НАО сопровождается ростом как температуры помутнения  $T_p$ , так и температуры спонтанной кристаллизации  $T_{сп}$ . Также по вязкостно-температурным зависимостям была рассчитана энергия активации вязкого течения  $E_{вт}^a$  обработанных в различных условиях образцов нефти. Показано, что после НАО или ввода присадки происходит понижение  $E_{вт}^a$ . Максимальное же снижение энергии активационных процессов наблюдается также после комплексной обработки.

Таблица 1

Энергетические параметры нефти Ондатрового месторождения

Образец нефти	$T_p$ , °С	$T_{сп}$ , °С	$E_{вт}^a$ , кДж/моль	$W$ , кДж
исходный	14,8	-8,5	91,4	0,79
0,03 % мас. D04	-	-6,7	47,3	0,22
1 мин НАО	16,1	-6,7	47,3	0,30
1 мин НАО+0,03 % мас. D04	12,8	-9,1	49	0,04

Для характеристики прочности структур, формирующихся при температурах фазовых переходов, были сняты кривые течения прямого и обратного хода при температуре 0 °С (рис. 2). По площадям петель гистерезиса рассчитаны величины внутренней энергии разрушения дисперсной системы  $W$  (табл.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

1). Площадь петли гистерезиса обработанной присадкой нефти, существенно ниже, чем для исходной. После НАО ход кривых прямого и обратного хода нефти сближается, скорость разрушения и восстановления тиксотропной структуры выравниваются, а значения энергии  $W$  при этом снижаются. Комплексная физико-химическая обработка охлажденной нефти с последующим вводом в присадки приводит к резкому уменьшению размеров петли гистерезиса и сопровождается 20-ти кратным снижением внутренней энергии системы.

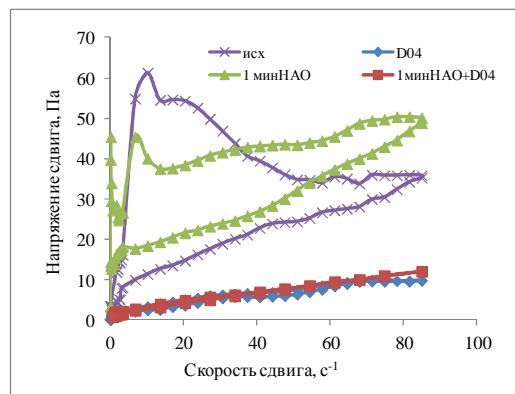


Рис. 2. Кривые течения прямого и обратного хода нефти после различного вида обработки

Добавка в нефть присадки на 7 °С снижает температуру застывания и на 97 % количество нефтяного осадка (рис. 3). Акустическое воздействие на нефть, напротив, приводит к увеличению температуры застывания, количество нефтяного осадка при этом снижается незначительно. Введение в охлажденную и обработанную полем нефть присадки D04, напротив, существенно улучшает депрессорный эффект, понижая температуру застывания на 20 °С. При этом сохраняется высокая ингибирующая способность присадки снижать количество образующегося нефтяного осадка на металлической поверхности оборудования.

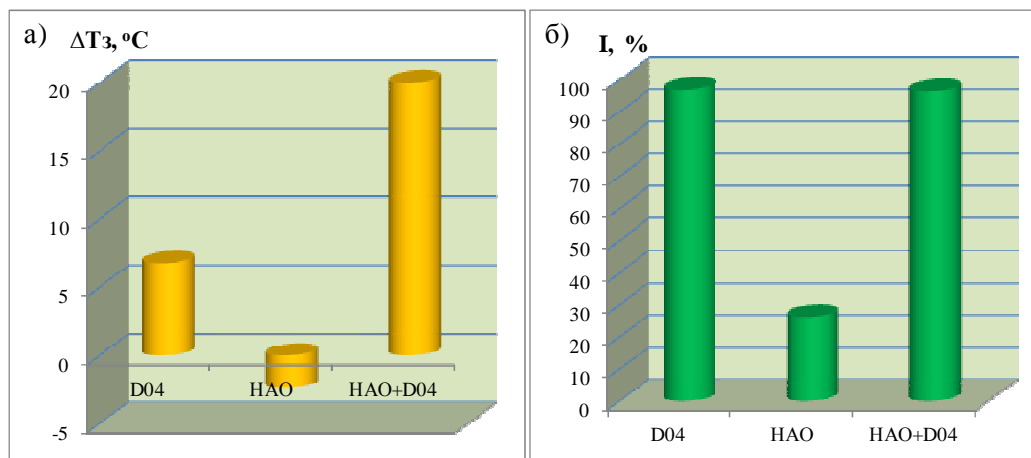


Рис. 3. Изменение температуры застывания  $\Delta T_z$  (а) нефти и ингибирующей способности  $I$  (б) после НАО и ввода присадки

Таким образом, обработка только низкочастотным акустическим полем высокопарафинистой нефти при температуре, близкой к температуре застывания, приводит к увеличению температуры застывания и интенсивности парафиноотложения. Комплексная физико-химическая обработка охлажденной нефти приводит к практически полному разрушению тиксотропной структуры, что сопровождается резким снижением вязкостно-температурных характеристик, а также уменьшению энергетических параметров.

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД  
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Дулякова Н.С., Свиридова Е.М., Максименко Т.А., Карташова А.А.

Научные руководители: доцент, к.х.н. Л.Б. Наумова, профессор, д.т.н. Н.П. Горленко  
Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет,  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,  
E-mail: ndulyakova@mail.ru

**A STUDY OF KINETICS OF ORGANIC PIGMENT ABSORPTION FROM AQUEOUS MEDIA WITH  
MODIFIED NATURAL MATERIALS**

N.S. Dylyakova, E.M. Sviridova, T.A. Maximenko, A.A. Kartachova

Scientific Supervisor's: Assoc. Prof., L.B. Naumova, Prof., Dr. N.P. Gorlenko  
National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Russia, Tomsk, 634050,  
E-mail: ndulyakova@mail.ru

***Annotation.** This paper presents the study of pigment absorption kinetics, such as Rhodamine C and Rhodamine G, with natural sorbents depending on the solution concentration and temperature and their grain radius as well. A limited volume method was used to study the absorption kinetics of organic pollutants in thermostat under static conditions and constant stirring of solutions with sorbent weights. Natural zeolite (hongurin) and black peat modified by iron (III) ions are used as sorbents. Zeolite and peat modification is performed by ion exchange/saturation. There sults show that in ternal diffusion prevails in the mixed-diffusive kinetics of zeolite and peat composites.*

Сорбционные методы извлечения загрязняющих веществ из водных сред с использованием природных сорбентов являются наиболее эффективными в решении задач по очистке сточных вод [1-6]. Среди природных сорбентов торф и цеолит занимают особое место, что связано с большим разнообразием сырьевых баз и многообразием свойств данного материала. В частности, основными преимуществами природных сорбентов на основе торфа и цеолитов перед другими видами сорбентов является их дешевизна, доступность и возможность утилизации отработанного материала. Известно, что свойства природного сырья можно регулировать путем модификации его структуры различными органическими и неорганическими веществами, при этом существенно изменяются свойства сорбентов, улучшаются сорбционные и кинетические показатели [7].

Цель работы заключалась в изучении кинетики поглощения красителей Родаминов С и Ж природными сорбентами в зависимости от концентрации и температуры исследуемых раствора, а также от радиуса зерен сорбентов.

В качестве природных сорбентов были выбраны модифицированные ионами железа (III) природный цеолит (хонгурин) и низинный торф. Модифицирование цеолита и торфа осуществляли методом насыщения/ионного обмена. Для этого исходные природные материалы обрабатывали 0,5 М раствором соли железа (III) в статических условиях при интенсивном встряхивании до полного насыщения (более

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

10 суток). После насыщения композиты промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион-модификатор и высушивали. Торфяные композиты далее подвергали обработке водным раствором карбоксилметилцеллюлозы для предотвращения выщелачивания, гранулировали и высушивали в сушильном шкафу при  $105^{\circ}\text{C}$  и далее использовали в исследованиях. Полагали, что модифицирование цеолита ионами  $\text{Fe}^{3+}$  позволит повысить степень извлечения красителей - за счет увеличения числа активных центров в композите и, как следствие, приведет к увеличению степени поглощения загрязнителя. Решение кинетических задач сводилось к построению зависимости степени завершенности процесса ( $F$ ) от времени ( $t$ ). Контроль за содержанием красителей осуществляли спектрофотометрически. Для выявления механизма поглощения в работе методом математического анализа кинетических кривых проводили расчеты параметров сорбции по моделям диффузионной кинетики, которые оценивали по критерию дисперсии адекватности. Кроме того, исследовано влияние концентрации и температуры растворов, а также радиуса зерен сорбентов на скорость поглощения красителей Родаминов С и Ж.

Анализ кинетических зависимостей показал, что скорость обмена Родаминов С и Ж на цеолите и торфе зависит от радиуса зерен сорбентов, от концентрации и температуры исходных растворов. Наличие указанных признаков свидетельствует о смешанно-диффузионном механизме поглощения. Для области внутренней диффузии в смешанно-диффузионном процессе были рассчитаны константы скорости, эффективные коэффициенты внутренней диффузии и энергии активации процесса (таблица).

Таблица

*Значения эффективных коэффициентов диффузии ( $D_{\text{эф.}}$ ) и энергии активации ( $E_a$ ) процесса сорбции Родаминов С и Ж. Погрешность определения (3-5) %*

Родамин С				
Fe-содержащий композит	$D_{\text{эф.}}, \text{см}^2/\text{сек}$			$E_a, \text{кДж/моль}$
	$T=298 \text{ K}$	$T=323 \text{ K}$	$T=348 \text{ K}$	
хонгуриин	$4,3 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	32,3
торф	$7,8 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$	36,1
Родамин Ж				
Fe-содержащий композит	$D_{\text{эф.}}, \text{см}^2/\text{сек}$			$E_a, \text{кДж/моль}$
	$T=298^{\circ}\text{K}$	$T=323^{\circ}\text{K}$	$T=348^{\circ}\text{K}$	
хонгуриин	$6,9 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-6}$	30,9
торф	$7,4 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$	33,7

*Примечание: концентрация красителей составила 10 мг/л; объем раствора – 20 мл; радиус зерен – 0,2 см соответственно.*

Из таблицы видно, что эффективные коэффициенты внутренней диффузии на торфяном и цеолитном композите одного порядка и энергии активации близки между собой. Это свидетельствует, вероятно, о едином механизме поглощения красителей на исследуемых сорбентах, который осуществляется как минимум по двум центрам сорбции. Так известно, что в структуре цеолитов процесс может протекать как по Бренстедовским, так и Льюисовским кислотным центрам [8], а в структуре торфа наличие двух типов сорбции доказано квантово-химическими расчетами [9]. Высокие значения энергии активации указывают на то, что для торфяного и цеолитного композитов в смешанно-диффузионной кинетике превалирует внутренняя диффузия.

Вывод. Получены железосодержащие композиты на основе цеолита и торфа. На полученных композиционных материалах изучена кинетика поглощения красителей Родаминов С и Ж в зависимости

от концентрации и температуры раствора, а также от диаметра зерен сорбентов. Установлено, что скорость определяющей стадией является смешанно-диффузионный процесс. Показано, что для торфяного и цеолитного композитов в смешанно-диффузионной кинетике превалирует внутренняя диффузия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумова Л.Б., Чашина О.В., Горленко Н.П. Сорбция ионов меди и кадмия природными сорбентами // Журн. физ. хим. – 1994. – Т. 66. – № 4. – С.688–691.
2. Humelnici D. On the retention of uranyl and thorium ions from radioactive solution on peat moss / D. Humelnicu, L. Bulgariu, M. Macoveanu // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – № 174. – P. 782–787.
3. Лиштван И.И., Дударчик В.М., Коврик С.И., Смычник Т.П. Очистка сточных вод от металлов-экотоксикантов торфяными препаратами // Химия и технология воды. – 2007. – Т.29. – №1. – С.67–74.
4. Naumova L. B., Batalova V. N., Gorlenko N. P., Sarkisov Yu. S., Kartashova A. A. Creation of functional solid-state composites based on black peat // Materials Science and Engineering. – 2015. – Т. 71. – P. 12-38.
5. Cox M., Pichugin A.A., El-Shafey E.L., Appleton Q. Sorption of precious metals onto chemically prepared carbon from flax shive // Hydrometallurgy. – 2005. – V. 78. – № 1. – С.137–144.
6. Chakrapani G., Mahanta P.L., Muriy D.S.R., Gomalhy B. Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by AAS after wet ashing. – 2001. – V. 53. – P.1139–1147.
7. Наумова Л.Б., Минакова Т.С., Чернов Е.Б., Горленко Н.П., Екимова И.В. / Особенности процессов сорбции-десорбции паров воды на исходных и модифицированных образцах торфа // ЖПХ. – 2011. – Т. 84. – Вып. 5. – С.762–767.
8. Марченкова Т.Г., Кунилова И.В. Исследование сорбции меди, никеля, цинка и серебра на модифицированном сибайском цеолите // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2004. – № 11. – С.298–301.
9. Naumova L.B., Gorlenko N.P., Chernov E.B. and ets. Mathematical Models Describing the Absorption Mechanism of Cadmium Ions on the Modified Peat Sorbent // Advanced Materials Research. – 2015. – V. 1085. – P.482–485.



## **СЕКЦИЯ МАТЕМАТИКА:**

- математическое моделирование и анализ данных,
- математические методы в физике, химии,  
биофизике, биологии, экономике, медицине,  
психологии,
- математическая логика и приложения,
- вычислительная математика,
- дифференциальные уравнения

# СВЯЗЬ МЕЖДУ ПРОИЗВОДЯЩЕЙ ФУНКЦИЕЙ И ГЕНЕРАТОРОМ КАНОНИЧЕСКИХ (АНТИКАНОНИЧЕСКИХ) ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

О.В. Колесников

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. П.М. Лавров

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [kolesnikov-ov@bk.ru](mailto:kolesnikov-ov@bk.ru)

## RELATION BETWEEN GENERATING FUNCTION AND GENERATOR OF CANONICAL (ANTICANONICAL) TRANSFORMATIONS

O.V. Kolesnikov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.M. Lavrov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [kolesnikov-ov@bk.ru](mailto:kolesnikov-ov@bk.ru)

**Annotation.** В работе изучаются канонические (антиканонические) преобразования при наличии антикоммутирующих переменных. Устанавливается связь между описанием этих преобразований в терминах производящих функций и в терминах генераторов.

Canonical transformations play an important role in classical mechanics (see, for example, Arnold, 1978) and field theories (see Rothe, Rothe, 2010 and recent paper by Batalin, Lavrov, Tyutin, 2015). Canonical transformations are defined as change of canonical variables preserving the Poisson bracket. We consider the general case, when canonical variables include on equal footing commuting and anticommuting ones. Quantum theory of general gauge fields gives us another type of transformations based on using the so-called antibracket (Batalin, Vilkovysky, 1981, 1983). These transformations are called anticanonical ones and leave the antibracket invariant. On the other side the antibracket can be considered as counterpart to the Poisson (super)bracket. It is known that canonical (anticanonical) transformations can be described in terms of generating function. Also there is another way to describe these transformations, which involves special function called generator. In the present paper we study connection between these two functions.

We work with commuting and anticommuting variables, which can be described in terms of Berezin algebra.

For any element  $\theta$  of the algebra we can define Grassmann parity  $\varepsilon(\theta)$  by the rule

$$\varepsilon(\theta) = \begin{cases} 1, & \text{for odd element} \\ 0, & \text{for even element} \end{cases}$$

Grassmann parity of  $\theta_3 = \theta_1 \theta_2$ :

$$\varepsilon(\theta_1 \theta_2) = (\varepsilon(\theta_1) + \varepsilon(\theta_2)) \pmod{2}.$$

Using Grassmann parity we can write rule

$$\theta_1 \theta_2 = (-1)^{\varepsilon(\theta_1)\varepsilon(\theta_2)} \theta_2 \theta_1.$$

It can be shown, that any function of anticommuting elements of Berezin algebra is a polynomial with defined degree. Considering this, derivative can be defined as usual, inspite the fact, that there are two kinds of derivatives (left and right), which have a relation between them:

$$\theta \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x} = (-1)^{\varepsilon(x)(\varepsilon(\theta)+1)} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial x} \theta.$$

Here  $\frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial x}$  and  $\frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial x}$  are right and left derivatives respectively,  $x$  is some variable with defined Grassmann parity.

First of all we introduce variables used in the paper:  $(q^i, p_i)$  is a set of canonical variables. Coordinates and momentums are supposed to be variables of the same Grassmann parity:

$$\varepsilon(q_i) = \varepsilon(p_i).$$

We can include the whole set of variables in  $X^A$ :

$$X^A = (q^i, p_i).$$

Similarly we introduce anticanonical variables  $(\varphi^i, \varphi^*_i)$ :

$$\varepsilon(\varphi^*_i) = \varepsilon(\varphi_i) + 1,$$

which also can be denoted as  $Z^A$ :

$$Z^A = (\varphi^i, \varphi^*_i).$$

It is important to note that anticanonical variables have different parity in contrast with canonical ones.

Let us define symplectic structures called Poisson bracket and antibracket

$$\{F, G\} = F \left( \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial q^i} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial p_i} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial p_i} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial q^i} \right) G,$$

$$(F, G) = F \left( \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial \varphi^i} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial \varphi^*_i} - \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial \varphi^*_i} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial \varphi^i} \right) G$$

respectively.

Grassmann parity of the structures:

$$\varepsilon(\{F, G\}) = \varepsilon(F) + \varepsilon(G),$$

$$\varepsilon((F, G)) = \varepsilon(F) + \varepsilon(G) + 1.$$

Using the notations

$$X^A = (q^i, p_i)$$

$$Z^A = (\varphi^i, \varphi^*_i),$$

we can write down the useful presentation of Poisson bracket and antibracket:

$$\{F, G\} = F \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial X^A} E^{AB} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial X^B} G,$$

$$(F, G) = F \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial Z^A} D^{AB} \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial Z^B} G,$$

where

$$E^{AB} = \{X^A, X^B\}, E^{AB} = -(-1)^{\varepsilon(X^A)\varepsilon(X^B)} E^{BA},$$

$$D^{AB} = (Z^A, Z^B), D^{AB} = -(-1)^{(\varepsilon(X^A)+1)(\varepsilon(X^B)+1)} D^{BA}.$$

Let us introduce canonical transformations:

$$\begin{cases} q^i \rightarrow Q^i \\ p_i \rightarrow P_i \end{cases},$$

and anticanonical transformations:

$$\begin{cases} \varphi^i \rightarrow \Phi^i \\ \varphi^*_i \rightarrow \Phi^*_i \end{cases}.$$

Using the notations described before:

$$X^A \rightarrow \bar{X}^A,$$

where

$$\begin{aligned} \bar{X}^A &= (Q^i, P_i) \\ \{\bar{X}^A, \bar{X}^B\} &= E^{AB}. \end{aligned}$$

Similarly for anticanonical transformations:

$$\begin{aligned} Z^A &\rightarrow \bar{Z}^A \\ \bar{Z}^A &= (\Phi^i, \Phi^*_i) \\ \{\bar{Z}^A, \bar{Z}^B\} &= D^{AB}. \end{aligned}$$

In terms of generating function  $Y = Y(q, P)$ :

$$Q^i = \frac{\partial Y}{\partial P_i}, p_i = Y \frac{\partial}{\partial q^i}.$$

Similarly for anticanonical transformations with generating function  $K = K(\varphi, \Phi^*)$ :

$$\Phi^i = \frac{\partial K}{\partial \Phi^*_i}, \varphi^*_i = K \frac{\partial}{\partial \varphi^i}.$$

There exist another way to describe these transformations. Let us introduce function  $F = F(q, p)$  called generator for canonical transformations and generator  $G = G(\varphi, \varphi^*)$  for anticanonical ones.

Then we have

$$\bar{X}^A = \bar{X}^A(X, \alpha) = e^{\alpha \hat{F}} X^A,$$

where  $\hat{F}$  is a first order differential operator:

$$\hat{F}(M) = \{F, M\}.$$

By the same way we define anticanonical transformations using generator  $G$ :

$$\bar{Z}^A = \bar{Z}^A(Z, b) = e^{b \hat{G}} Z^A,$$

where  $\hat{G}$  is a first order differential operator as well:

$$\hat{G}(M) = (G, M).$$

In present paper we study canonical and anticanonical transformations of variables paying attention to Grassmann parity of them. Those transformations are considered in terms of generating functional and in terms of generators. As a result we obtain relations between generating functions and generators of canonical (and anticanonical, as well) transformations.

**REFERENCES**

1. Arnold, V. I. (1978) Mathematical Methods of Classical Mechanics. Springer-Verlag, Berlin.
2. Rothe H. J. and Rothe K. D. (2010) Classical and Quantum Dynamics of Constrained Hamiltonian Systems. World Scientific.
3. Batalin I. A., Lavrov P. M. and Tyutin I. V. (2015) Finite anticanonical transformations in field-antifield formalism, arXiv: 1501.07334 [hep-th].
4. Batalin I. A. and Vilkovisky G. A. (1981) Gauge algebra and quantization. Phys. Lett. B102 27.
5. Batalin I. A. and Vilkovisky G. A. (1983) Quantization of gauge theories with linearly with linearly dependent generators. Phys. Lett. D28 2567.

**МЕТОД РАСЧЕТА ПАРАМЕТРА ЦИФРОВОГО ФИЛЬТРА  
С ФУНКЦИЕЙ УСРЕДНЕНИЯ**

А.П. Маркелова

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Вильнина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [elalmark@mail.ru](mailto:elalmark@mail.ru)**METHOD OF CALCULATION OF PARAMETER OF THE DIGITAL FILTER  
WITH AVERAGING FUNCTION**

A.P. Markelova

Research supervisor: associate professor, Cand.Tech.Sci. A. V. Vilnina

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

E-mail: [elalmark@mail.ru](mailto:elalmark@mail.ru)

**Annotation.** *The possibility of implementation of the method of determination of a digital filter's time constant with average function for algorithms of control of cyclic processes.*

Для реализации автоматического управления циклическими процессами необходимо решение двух задач: 1) получение достоверного полезного сигнала на  $i$ -ом такте измерения; 2) получение среднего значения за заданный интервал усреднения. В большинстве случаев при решении задач автоматизированной системы управления технологическим процессом (АСУТП) обработка сигналов осуществляется простейшим способом фильтрации – усреднение за заданный временной интервал [1].

Недостатки функция усреднения:

может быть излишне инертной и не достаточно быстро реагировать на реальные изменения во входном сигнале [2, 3].

- для определения среднего значения необходимо обрабатывать большое количество данных.
- зависание вычислительной программы при управлении процессом в режиме реального времени, приводящее к необходимости перезагрузки контроллера и потерям предыдущих результатов вычислений управляющего воздействия.

Для устранения недостатков возникающих при использовании функции усреднения в качестве альтернативных усреднителей исследованы низкочастотные фильтры разных порядков, описываемые рекуррентными соотношениями.

Процедура скользящего среднего представляет собой простейший способ фильтрации цифровым фильтром низких частот, предназначенный для усреднения в реальном времени и фильтрации ложных выбросов, но имеет свои существенные недостатки [4]. Поэтому необходимо исследовать возможность использования цифрового фильтра с идентичными свойствами и разработать метод расчета параметров настройки без потери точности в качестве фильтрации. К таким фильтрам относятся цифровые фильтры 1-го, 2-го и 3-го порядков.

Для того чтобы оценить качество фильтрации реального промышленного сигнала необходимо рассмотреть спектр реального случайного сигнала на входе фильтра и сигнала на выходе фильтра. Определение спектрального состава стационарного случайного процесса производится применением метода гармонического анализа (преобразования Фурье) к автокорреляционной функции процесса [5], и производится по формуле (1):

$$S_x(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K_x(\tau) \cos \omega \tau d\tau. \quad (1)$$

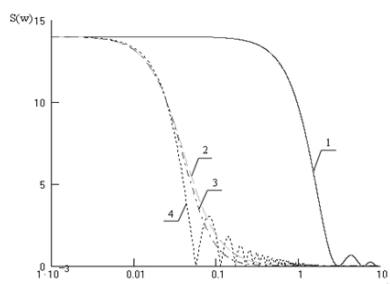


Рис 1. Спектральная характеристика сигнала 1-случайный сигнал на входе фильтра; 2-сигнал с выхода фильтра низких частот 2-го порядка; 3-сигнал с выхода фильтра низких частот 3-го порядка; 4-сигнал с выхода фильтра специального типа (скользящего среднего)

В качестве модели промышленного сигнала целесообразно использовать сигнал такого вида, усреднять который наиболее сложно. Были проведены эксперименты по сравнению свойств рекуррентных цифровых фильтров 1-го, 2-го, 3-го порядков и скользящего среднего при обработке специальной модели промышленного сигнала включающего постоянную, импульсную и случайную составляющие.

Совокупность постоянной и импульсной составляющей сигнала представляют собой сигнал прямоугольной формы  $x(t)$  длительностью равной  $T=k \cdot T_u$  и амплитудой  $A$  равной 25%. Случайная составляющая  $z(t)$ , формируется генератором случайных чисел, с частотой 10 Гц (с данной частотой выдается управляющее воздействие на объект) и подчиняющуюся равномерному закону распределения.

Проведены экспериментальные исследования, заключающиеся в усреднении зашумленного прямоугольного сигнала с параметрами  $T_u=10, 20, 30$  мин. и  $T_c = 10, 15, 30$  с. с целью выявления зависимости постоянной времени фильтра от интервала усреднения и времени цикла. На рис. 2 сопоставлены сигналы на выходе цифровых фильтров при обработке данных.

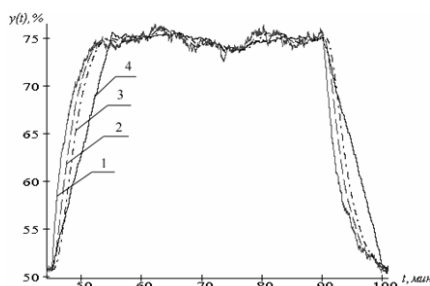


Рис.2. Сопоставление выходных сигналов цифровых фильтров:

1 – фильтр 1-го порядка; 2 – фильтр 2-го порядка; 3 – фильтр 3-го порядка; 4 – скользящее среднее.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

При анализе сопоставления усредненных сигналов функцией усреднения и рекуррентными фильтрами определен коэффициент соответствия, как отношение, с минимальным средне квадратичным отклонением(2).

$$g = \frac{T_u}{T_f}, \quad (2)$$

где  $T_u$  – постоянная времени усреднения,  $T_f$  – постоянная времени фильтра,  $g$  – коэффициент соответствия.

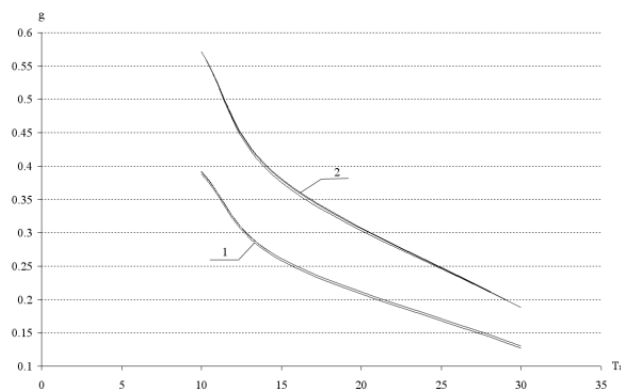


Рис 3. Зависимость коэффициента соответствия от времени цикла:

1 – для фильтра 2-го порядка, 2 – для фильтра 3-го порядка.

При помощи коэффициента соответствия был определен метод расчета постоянной времени фильтра, позволяющий выполнять рекуррентными фильтрами функцию усреднения, которая описывается выражением (3):

$$T_f = \frac{T_u T_c}{\exp(\sqrt{k})}, \quad (3)$$

где  $k$  – порядок фильтра.

Проверка достоверности полученных результатов на реальном промышленном сигнале показала, что фильтры 2-го и 3-го порядка с одинаковыми постоянными времени можно использовать в качестве усреднителя с погрешностью не более 1,5 % и 1,05 %, соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автоматическое управление в химической промышленности: Учебник /Под ред. Е.Г. Дудникова. – М.: Химия, 1987. – 368 с.
2. Бакалов В.П. Цифровое моделирование случайных процессов: учебное пособие. – М.: Сайнс-Пресс, 2002. — 88 с.
3. Лавренчик В.Н. Постановка физического эксперимента и статическая обработка его результатов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 272с
4. Изерман Р. Цифровые системы управления. - М.: Мир, 1984. – 327 с.
5. Смит, Стивен. Цифровая обработка сигналов: практическое руководство для инженеров и научных работников : пер. с англ. / С. Смит. — Москва: Додэка-XXI, 2011. – 718 с.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ТЕПЛОМАССООБМЕН  
ТЕЛА ПРИ СВЕРХЗВУКОВОМ ПРОСТРАНСТВЕННОМ ОБТЕКАНИИ**

И.А. Котов, В.А. Овчинников

Научный руководитель: с.н.с. В.Д. Гольдин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: vdg@math.tsu.ru

**INFLUENCE OF HEAT PROTECTION MATERIAL COMPOSITION ON HEAT AND MASS  
EXCHANGE OF BODY IN SPATIAL SUPERSONIC FLOW**

I.A. Kotov, V.A. Ovchinnikov

Scientific Supervisor: V.D. Goldin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: vdg@math.tsu.ru

***Annotation.** The conjugate problem of heating of blunted cone which move with supersonic flow in the atmosphere at angle of attack is considered. Three modification of a heat-protection material based on coal-plastic with different part of a phenol-formaldehyde resin and carbon fibre are investigated. It is analyzed the influence of the material composition on a surface temperature and ablation characteristics.*

Для защиты от аэродинамического нагрева летательного аппарата, движущегося в атмосфере с большой сверхзвуковой скоростью, часто используют материалы на основе углепластика, который представляет собой углеродный материал (наполнитель), пропитанный фенол-формальдегидной смолой (связующим). Под действием тепловой нагрузки в полёте углепластик подвергается термическому разложению (пиролизу); газообразные продукты пиролиза фильтруются в пористом каркасе к нагреваемой поверхности и вдуваются в пограничный слой. Эффект тепловой защиты достигается вследствие эндотермического эффекта разложения и экранировки теплового потока в результате вдува.

В настоящей работе проводится численное исследование влияния теплофизических и термокинетических параметров углепластиков на прогрев тела и массовый расход продуктов пиролиза теплозащитного покрытия (ТЗП) на сферически затупленном конусе, движущемся в атмосфере Земли со сверхзвуковой скоростью при наличии угла атаки.

Обтекание тела определяется путём численного решения уравнений пространственного ламинарного пограничного слоя [1], которое осуществляется методом И.В.Петухова [2], имеющим четвертый порядок аппроксимации по координате, нормальной к поверхности тела.

Внутри теплозащитной оболочки тела рассматриваются процессы термического разложения материала и фильтрации газообразных продуктов пиролиза. Перенос тепла описывается нестационарным уравнением теплопроводности в одномерном приближении, которое также решается методом И.В.Петухова. Разложение твёрдого материала моделируется одной эффективной реакцией:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -(\rho_s - \rho_k) k_0 \cdot \exp(-E / RT_s),$$

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

где  $\rho_s$  – плотность ТЗП,  $\rho_k$  – плотность коксового остатка материала после завершения термического разложения, зависящая от конкретного материала,  $E$ ,  $k_0$ ,  $Q$  – энергия активации, предэкспоненциальный множитель;  $T_s$  – температура ТЗП,  $t$  – время.

Решения в обеих фазах связываются посредством граничных условий 4-го рода – равенства температур и тепловых потоков на обтекаемой поверхности.

Параметры используемых в расчётах теплозащитных покрытий приведены в таблице; здесь  $\rho_s$  – начальная плотность материала,  $c_{ps}$  – удельная теплоемкость,  $\lambda_s$  – теплопроводность (теплофизические свойства приведены для начального состояния),  $Q$  – тепловой эффект реакции термического разложения. Для материала №3 плотность коксового остатка принималось постоянной  $\rho_k = \text{const}$ ; для материалов №1 и №2 эта величина в соответствии с результатами работы [5] считалась заданной функцией температуры. Теплофизические коэффициенты для материалов №1 (УФК-1) и №2 (УФК-2) брались в виде аппроксимационных зависимостей, построенных на основе табличных данных из работы [5], для материала №3 – на основе работ [3, 4].

Расчеты обтекания затупленного конуса проводились при следующих параметрах: число Маха  $M_\infty = 5$ ; радиус сферического затупления  $R_N = 0,0508$  м; угол полураствора конуса  $\theta = 9^\circ$ , угол атаки  $\beta = 10^\circ$ ; толщина теплозащитной оболочки  $L = 0,01$  м; начальная температура  $T_0 = 293$  К; степень черноты поверхности материала  $\varepsilon = 0,9$ .

На рис. 1-2 показаны распределения температуры  $T_w$  и скорости массового уноса газообразных компонентов  $G_w$  вдоль плоскости симметрии тела, вычисленных для высот  $2 \cdot 10^4$  м (кривая 1) и  $4 \cdot 10^4$  м (кривая 2); здесь  $s$  – длина дуги образующей тела. При этом сплошные кривые отвечают теплозащитному покрытию №1, штриховые – №2, пунктирные – №3.

Как следует из расчётов, более высокие значения теплового потока на высоте  $2 \cdot 10^4$  м приводят к более высоким значениям температуры ТЗП. Сравнение результатов для различных материалов показывает, что температура поверхности и суммарная скорость массового уноса являются наибольшими для материала №1 и наименьшими для материала №2.

На примере материала №3 видно, что ТЗП с меньшей энергией активации  $E$  сильнее разлагаются при меньших температурах. Поэтому использование теплозащитного материала №3 с малой долей связующего (7%) в начальные моменты времени дает более высокие значения массового расхода продуктов разложения, чем для материалов №1 (42%) и №2 (34,76%). Вследствие того, что тепловой эффект разложения  $Q$  материала №3 на порядок выше, чем у ТЗП №1 и №2, он прогревается слабее (рис. 1) и температура его поверхности ниже соответствующей температуре материала №1.

Теплозащитный материал №2 имеет наименьшую температуру поверхности и скорость массового уноса продуктов разложения. Однако более высокое по сравнению с другими ТЗП значение температуропроводности (таб. 1) приводит к более быстрому и равномерному распространению тепла вглубь тела.

Численными расчетами показано, что материалы, имеющие в исходном состоянии меньшую долю смолы и одинаковые термокинетические параметры, при коротком периоде аэродинамического нагрева имеют меньшую скорость массового уноса газообразных компонентов, а при длительном нагреве – большую.

Таблица 1

Теплофизические и термодинамические параметры углепластиков.

	Материал №1	Материал №2	Материал №3
$\rho_s$ , кг/м <sup>3</sup>	1350	1380	1400
$c_{ps}$ , Дж/(кг·м <sup>3</sup> )	850	986	950
$\lambda_s$ , Вт/(м·К)	0,48	0,9	0,448
$k_0$ , с-1	$3,15 \cdot 10^4$	$3,15 \cdot 10^4$	$3,15 \cdot 10^4$
$Q$ , Дж/кг	$3,35 \cdot 10^5$	$3,35 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^6$
$E$ , кДж/моль	$8,3 \cdot 10^4$	$8,3 \cdot 10^4$	$7,54 \cdot 10^4$
Массовая доля смолы, %	42	34,76	7,14

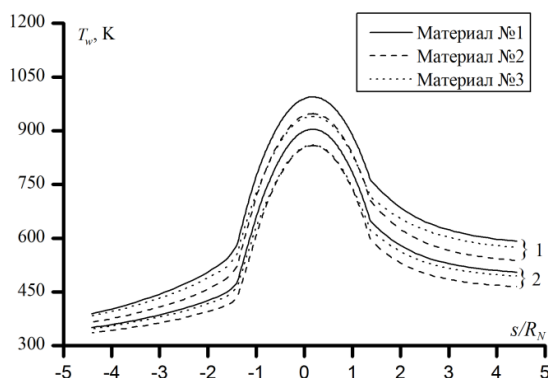


Рис. 1. Зависимость температуры поверхности от продольной координаты  $s/R_N$ . 1 –  $Z = 2 \cdot 10^4$  м,  $t = 7$  с; 2 –  $Z = 4 \cdot 10^4$  м,  $t = 50$  с

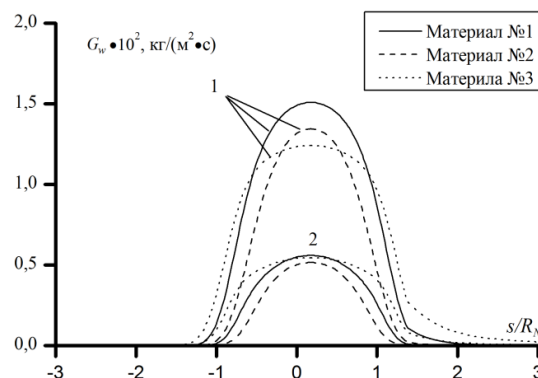


Рис. 2. Распределение массового расхода продуктов пиролиза от продольной координаты  $s/R_N$ . 1 –  $Z = 2 \cdot 10^4$  м,  $t = 7$  с; 2 –  $Z = 4 \cdot 10^4$  м,  $t = 50$  с

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зинченко В.И. Математическое моделирование сопряжённых задач теплообмена. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1985. – 222 с.
2. Петухов И.В. Численный расчёт двумерных течений в пограничном слое // Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратурные формулы. – М.: Наука, 1964. – С. 304–325.
3. Гришин А.М., Парашин А.Д., Якимов А.С. Термохимическое разрушение углепластика при многократном импульсном нагружении // Физика горения и взрыва. – 1993. – №1. – С. 87–95
4. Полежаев Ю.В. Юревич Ф.Б. Тепловая защита. – М.: Энергия, 1976. – 391 с.
5. Зинченко В.И., В.В. Несмелов, А.С. Якимов, Г.Ф. Костин. Влияние массовой доли связующего в теплозащитном покрытии на тепло- и массообмен при взаимодействии с высокоэнтальпийным газовым потоком // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т.34. – № 6. – С.48–55.

**СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

А.Е. Марфин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Д.В. Лычагин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: [marfin1309@gmail.com](mailto:marfin1309@gmail.com)**COMPARISON OF MATHEMATICAL METHODS OF GEOCHEMICAL DATA PROCESSING**

A.E. Marfin

Scientific adviser: Professor, D.Sc. Lychagin D.V.

National Research Tomsk State University, Lenin Avenue, 36, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: [marfin1309@gmail.com](mailto:marfin1309@gmail.com)

***Annotation.** During the research the data of the concentration of chemical elements within the regional geochemical profile 3-DV was studied. It showed the fractal behavior of their spatial distribution. Then, the fractal dimension of spider-diagrams was determined. The results were compared with those from methods of correlational analysis and hierarchical clustering. The coherence between the results of grouping the elements considering the values of the fractal dimension and the statistics analysis method was stated satisfying.*

Геохимические работы занимают важное положение при проведении поисково-прогнозных мероприятий. В связи с повышением точности химических анализов и широким их внедрением в геологическую практику, возникает необходимость совершенствования статистического анализа данных и разработки новых методов для их интерпретации [1, 2]. В связи с этим, целью работы является фрактальный и статистический анализ экспериментальных геологических данных, установления взаимосвязи между параметрами методов и возможностью их применения для анализа.

Нами было проанализировано распределение элементов по региональному геохимическому профилю 3-ДВ. Исходные данные представляют 762 анализа химических элементов. В них определены некоторые транзитные элементы (Ti, Mn, Co, Ni, Cu), щёлочноземельные металлы (Ba, Be), высокочargedные элементы (Pb, Zr), а также Li и Ga [3]. Для вычисления фрактальной размерности использовались двумерные изображения спайдер-диаграмм (зависимость нормированного содержания химических элементов в породе от точки на геохимическом профиле, т.е. расстояние).

В данной работе под термином «фрактальная размерность», мы понимаем степень сохранения самоподобия при изменении масштаба. Анализируемые диаграммы покрывались сеткой со стороной  $\delta$ . При последовательном двух кратном уменьшении  $\delta$  мы подсчитывали количество клеток, покрывающих анализируемую спайдер-диаграмму, аналогично задаче Федера [4].

Статистические группировки проводили методом дендритов, вычисленные из клеточной размерности, и рассматривали корреляции между сгруппированными величинами [5].

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Методом иерархической кластеризации, используя алгоритм полной связи, все элементы, кроме Li, были объединены в пары. Выделены следующие пары элементов: Cu-Ba, Ni-Be, Ga-Pb и Mn-Co, Zr-Ti. Схема группировки элементов представлена на рис. 1.

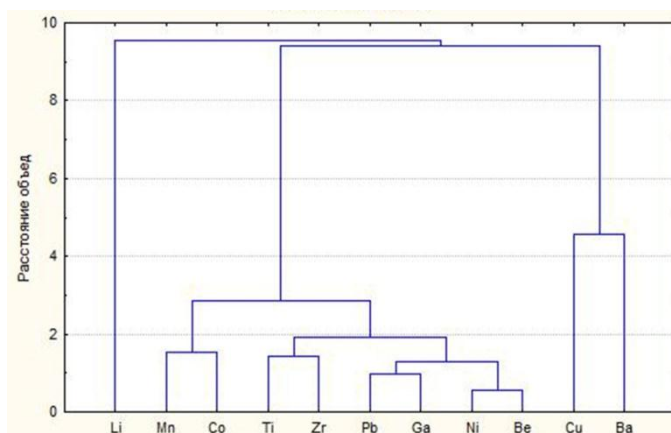


Рис 1. Дендрограмма группировки элементов

Исследована корреляция между парами элементов, выделенных при кластеризации. Результаты корреляционной связи одной из выделенных пар в графическом виде представлены на рис. 2.

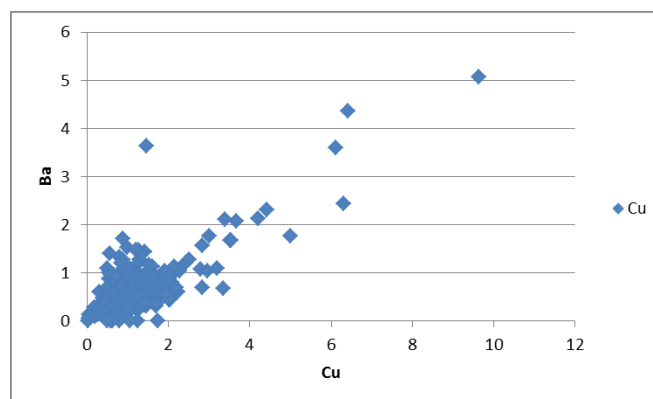


Рис 2. Результат корреляционного анализа пары Cu-Ba

Можно наблюдать наличие корреляционной связи как между парой *Cu-Ba*, так и другими элементами. В этой же таблице даны результаты анализа законов распределения всех элементов по профилю и фрактальная размерность.

Можно отметить следующие особенности распределения элементов по профилю. Выделенные пары элементов имеют разные законы распределения. Если Ba, Co, Ti, Ga распределяются по нормальному закону распределения, то их пары – логнормально или бимодально (Cu, Mn, Zr, Pb и др.). Также не наблюдается связи между выше отмеченными группами транзитных элементов, щелочноземельными металлами и другими и совпадением законов распределения.

Анализ коэффициентов корреляции показывает на наличие умеренной тесноты связи между выделенными парами. Исключение составляет пара Zr-Ti, для которой теснота связи приближается к слабой. Причем по направлению связь между большинством элементов прямая, кроме пары Ni-Be.

Таблица 1

Результаты фрактального и статистического анализа

Химический элемент	Фрактальная размерность, D	$\Delta D$	Закон распределения	Коэффициент корреляции, R
Ba	1,49897	0,00718	Нормальный	0,762693
Cu	1,49179		логнормальный	
Ni	1,50768	0,00068	бимодальный	-0,70011
Be	1,50700		Бимодальное	
Mn	1,50878	0,00576	логнормальный	0,563908
Co	1,51454		Нормальное	
Ti	1,50230	0,01884	Нормальное	0,264504
Zr	1,52114		бимодальный	
Pb	1,52683	0,00202	бимодальный	0,545449
Ga	1,52885		Нормальное	
Li	1,47607		логнормальный	

По результатам расчёта фрактальной размерности Li имеет самый низкий показатель. В сравнении с фрактальной размерностью распределения других элементов это значение стоит обособленно, что подтверждают данные дендрограммы (рис. 1). Cu-Ba, Ni-Be, Ga-Pb и Mn-Co обладают значениями фрактальной размерности с разностью между величинами пар порядка тысячных.

Таким образом, распределение элементов по региональному геохимическому профилю показало наличие групп, каждая из которых представлена парой элементов. Прослежена взаимосвязь между показателем фрактальной размерности и результатами, получаемыми при анализе дендрограмм. К примеру, прослеживается явная корреляция между показателем D и результатом кластерного анализа. Следовательно, метод вычисления фрактальной размерности спайдер-диаграмм, может являться эффективным инструментом, в совокупности со стандартным аппаратом статистики, применяемой для выявления характера отношений между химическими элементами.

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой теоретической физики ФФ ТГУ, профессору Шаповалову А.В. за помощь в выполнении работы и обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Питулько В.М., Крицук И.Н. Основы интерпретации данных поисковой геохимии. – Сп-Б.: Недра, 1990. – 336 с.
2. Каждан А.Б., Гуськов О.И. Математические методы в геологии: Учебник для вузов. – М.: Недра, 1990. – 251 с.
3. Интерпретация геохимических данных: Учебное пособие / Под ред. Е.В. Складорова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 288 с.
4. Федер Е. Фракталы: Пер.с англ. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
5. Марфин А.Е. Распределение концентраций химических элементов по региональному геохимическому профилю 3-ДВ // Тезисы ХХII международной конференции «Математика. Компьютер. Образование.», Пушкино, 26 - 31 января 2015– С.183.



**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ  
В ЛИНИИ ЭЛЕКТРОПЕРЕДАЧ**Р.Е.Нестеров, Ф.Ю.Канев

Научный руководитель: доцент, к.м.ф.н. Н.А. Мakenова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [makenova@tpu.ru](mailto:makenova@tpu.ru)**NUMERICAL SIMULATION OF TRANSIENT PROCESSES IN TRANSMISSION LINES**

R.E. Nesterov, F. Yu. Kanev

Scientific Supervisor: Assistant professor, Dr. N.A. Makenova

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

E-mail: [makenova@tpu.ru](mailto:makenova@tpu.ru)

**Annotation.** To improve effectiveness of energy transfer and increase reliability of safety relays currents and voltages in transmission lines should be calculated in steady-state and transient modes. In the current paper technique of such calculations is presented along with a numerical model of transmission line. Results illustrating performance of the line in transient modes are also included in the paper.

С целью повышения эффективности передачи энергии и увеличения надежности срабатывания релейных защит необходимо рассчитывать распределение токов и напряжений в линиях электропередач в переходном и установившемся режимах. При этом если расчет установившегося режима возможен на основе аналитических методов, то переходные процессы целесообразно вычислять с использованием численных алгоритмов [1,2]. Для выполнения исследований были написаны две программы, первая из них моделирует работу линии в установившемся режиме. Программа позволяет варьировать параметры линии и нагрузки, задавать напряжение или ток на входе. Результатом вычислений являются распределения токов, напряжений и мощности в линии. Пример полученных распределений для линии с потерями приводится на рис. 1.

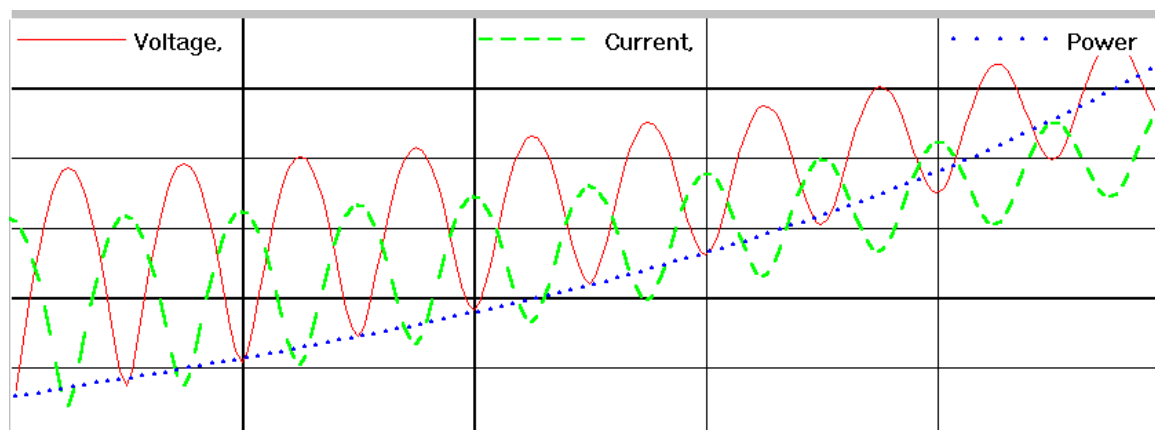


Рис.1. Распределение тока, напряжения и мощности в линии электропередач

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

При расчете переходных процессов в длинных линиях, вызванных прохождением импульсов напряжения и тока, можно используется частотный (спектральный) метод [2]. При этом спектральную функцию можно определить при помощи прямого преобразования Фурье

$$F(j\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \cdot e^{-j\omega t} dt, \quad (1)$$

а функцию времени при помощи обратного преобразования Фурье

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(j\omega) \cdot e^{j\omega t} d\omega. \quad (2)$$

Для применения метода необходимо иметь нулевые начальные условия и абсолютно интегрируемую функцию  $f(t)$ , когда  $|f(t)| < |M| \cdot e^{-|\sigma|t}$  и  $t > 0$ . В этом случае спектральную функцию  $F(j\omega)$  искомого напряжения или тока можно найти символическим методом, а затем по (2) определить соответствующую функцию времени.

В данной работе в переходном режиме рассматривается прохождение вдоль линии синусоидального импульса от источника напряжения ( $\kappa = 1, 2, 3 \dots 10$ ;  $\tau$  - длительность импульса):

$$U_1(t) = \begin{cases} U_m \cdot \sin \frac{\hat{e} \pi}{\tau} t, & \text{и } 0 < t < \tau, \\ 0, & \text{и } t > \tau, \end{cases} \quad (3)$$

который подключается в момент  $t = 0$  к однофазной линии, в конце которой подсоединена нагрузка.

Для данного импульса (3) по соотношению (1) находим спектральную функцию ( $\omega_0 = \hat{e} \pi / \tau$ ):

$$U_1(j\omega) = \underline{U}_1 = \frac{\omega_0 \cdot U_m \cdot (1 - e^{-j\omega \tau} \cdot \cos \omega_0 \cdot \tau)}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (4)$$

В переходном режиме  $x$  отсчитывается от начала линии, тогда из уравнений (1) для комплексных значений напряжения и тока получаются следующие зависимости

$$\begin{cases} \underline{U}(x) = \underline{U}_1 \cdot \text{ch} \underline{\gamma} x - \underline{I}_1 \underline{Z}_{\hat{a}} \text{sh} \underline{\gamma} x \\ \underline{I}(x) = -\frac{\underline{U}_1}{\underline{Z}_{\hat{a}}} \cdot \text{sh} \underline{\gamma} x + \underline{I}_1 \cdot \text{ch} \underline{\gamma} x \end{cases}, \quad (5)$$

причем ток в начале линии будет определяться как

$$\underline{I}_1 = \frac{\underline{U}_1}{\underline{Z}_{\hat{a}}} \cdot \frac{\underline{Z}_{\hat{a}} \text{ch} \underline{\gamma} l + \underline{Z}_{\hat{i}} \text{sh} \underline{\gamma} l}{\underline{Z}_{\hat{a}} \text{sh} \underline{\gamma} l + \underline{Z}_{\hat{i}} \text{ch} \underline{\gamma} l}, \quad (6)$$

где сопротивление нагрузки линии при  $x = l$  равно

$$\underline{Z}_{\hat{i}} = \frac{\underline{U}_2}{\underline{I}_2} = \frac{R + j\omega L}{1 - \omega^2 LC + jRC\omega}. \quad (7)$$

В результате на основании обратного преобразования Фурье (2) можно определить напряжение и ток в линии в функции координаты  $x$  и времени  $t$ :

$$\begin{cases} U(x,t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \{\operatorname{Re}[\underline{U}(x)]\} \cos \omega t d\omega \\ i(x,t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \{\operatorname{Re}[\underline{I}(x)]\} \cos \omega t d\omega \end{cases} \quad (8)$$

Если зафиксировать координату  $x$  от 0 до  $l$ , то по формулам (3 – 8) вычисляется изменение во времени тока и напряжения в данной точке линии. При этом учитывается возможное многократное прохождение волн вдоль линии и их отражение от нагрузки и начала линии. На основе рассмотренной вычислительной схемы была написана программа, моделирующая распространение импульса в линии. Входными параметрами являются первичные параметры линии и параметры нагрузки. Пользователю также предоставляется возможность задать параметры импульса: амплитуду напряжения и число полувольт, формирующих импульс. Результаты вычислений приводятся на рис. 2, где представлено изменение формы импульса напряжения при распространении в линии при наличии искажений.

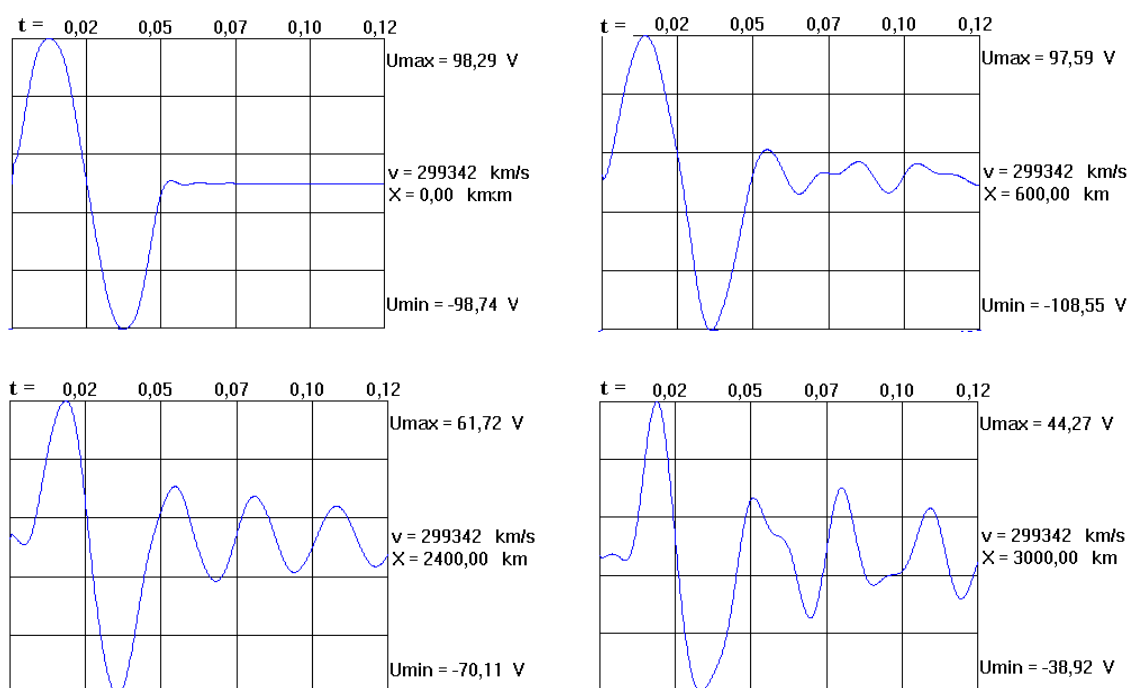


Рис. 2. Последовательность импульсов в линии

Подобные результаты возможно получить и для линии без искажений и для линии без потерь. Сравнение данных позволяет сделать выводы о влиянии характеристик линии на процесс распространения импульсов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов Л. А. Теоретические основы электротехники. Электромагнитное поле. – М.: Высшая школа, 1978. – 231 с.
2. Теоретические основы электротехники. Том II. Нелинейные цепи и основы электромагнитного поля/ Под ред. П. А. Ионкина. – М.: Высшая школа, 1976. – 383 с.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ  
НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ КОНСТРУКЦИЙ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

И.А. Яковлев

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. В.А. Скрипняк

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [yakovlev-i-a@yandex.ru](mailto:yakovlev-i-a@yandex.ru)

INTEGRATED APPROACH TO STRUCTURAL SIMULATION OF ENERGY SETUPS

I.A. Yakovlev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Skripnyak

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [yakovlev-i-a@yandex.ru](mailto:yakovlev-i-a@yandex.ru)

**Annotation.** Integrating approach for structural simulation of energy and petroleum refining setups working in high temperature conditions is described. Results of structural integrating modeling of the porous media reactor design with various thicknesses of lining are presented. Numerical results are compared with the results obtained on the basis of analytical heat engineering calculations.

Проблемы истощения природных ресурсов и поиска альтернативных источников энергии, нерационального природопользования побуждают к разработке оригинальных эффективных технологий в энергетической сфере [1]. Создание новых или повышение эффективности традиционных технологических процессов в нефтехимической промышленности, тепловой энергетике, сфере утилизации вредных веществ, все чаще связано с обеспечением особых условий протекания процесса, высоких температур и давлений. Что важно, такие критические условия поддерживаются постоянно в процессе эксплуатации устройства и соответствуют режиму нормального функционирования. В процессе проектирования устройств подобного класса для обеспечения безопасности эксплуатации важно учитывать влияние технологических параметров процесса на надежность конструкции. При математическом моделировании может быть сформулирован комплексный подход, когда задача разбивается на две последовательные подзадачи, связанные через граничные условия. Первая подзадача – определение параметров течения среды в реакционной камере устройства и определение контуров температур по элементам конструкции (задача механики жидкости и газа, теплопереноса) [2]. Вторая – определение реализующегося напряженно-деформированного состояния (НДС) конструкций в результате действия тепловых деформаций (задача механики деформируемого твердого тела) [3].

В работе рассматривается реактор фильтрационного горения газов (рис. 1). В реакционной камере данного устройства протекает процесс конверсии метана в стационарной волне горения с достижением сверхадиабатических температур сгорания. Для устройства исследуется влияние толщины

футеровочного слоя реакционной области на распределение температур по элементам конструкции и на реализующееся НДС в рамках комплексного подхода к моделированию сложных технических систем.

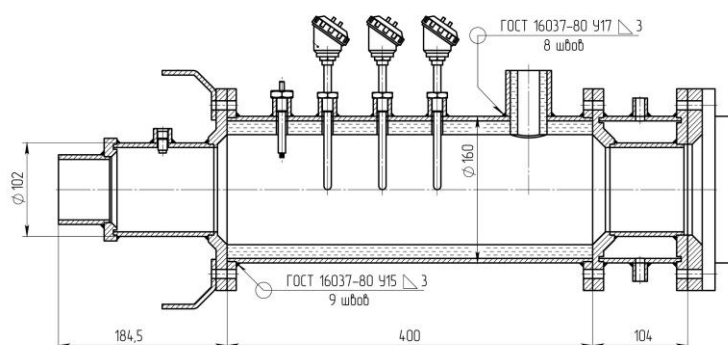


Рис. 1. Схема исследуемого реакторного блока конверсии метана

На рис. 2 в осевом сечении показан контур распределения температур в потоке горючего газа и в элементах конструкции полученный методами вычислительной газодинамики. Максимальное значение температуры газа наблюдается в волне горения и составляет  $1513^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствует о достижении в системе сверхadiaбатических температур сгорания. В соответствии с [4] для определения физико-механических характеристик материала и допускаемых напряжений, а также при расчете на прочность конструкций сварных сосудов и аппаратов с учетом температурных воздействий в качестве расчетной температуры принимается наибольшая температура, полученная в результате аналитических теплотехнических расчетов.

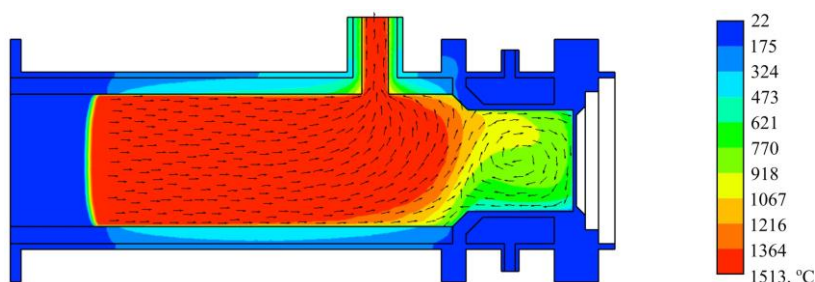


Рис. 2. Контур распределения температур в осевом сечении устройства при толщине слоя футеровки 15 мм

На рис. 3а показан контур распределения эквивалентных напряжений полученных в рамках комплексного подхода, а показанные на рис. 3б эквивалентные напряжения рассчитывались с использованием уравнений теории термоупругости, с распределением по элементам конструкции тепловых полей, полученных на основании теплотехнических расчетов, проведенных для идентичных условий процесса в соответствии с [5].

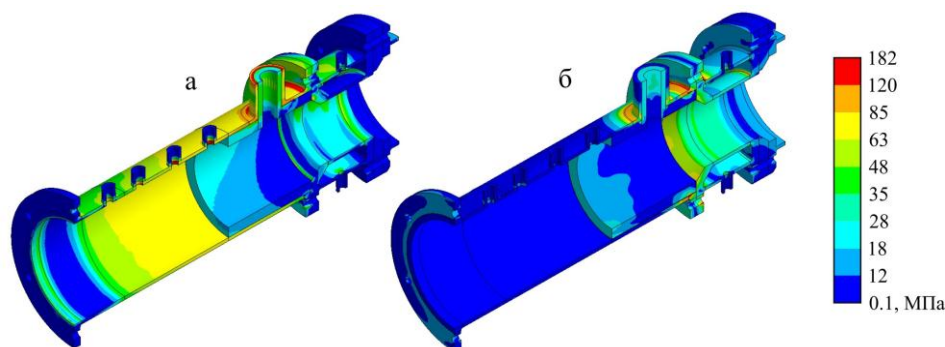


Рис. 3. Контуры распределения эквивалентных напряжений по элементам конструкции, полученные (а) в рамках комплексного подхода, (б) на основании теплотехнических расчетов (слой футеровки показан частично)

На рис. 4а показана зависимость эквивалентных напряжений от толщины футеровочного слоя в основании отвода продуктов сгорания, полученные с использованием различных подходов. Разница напряжений, рассчитанных на основании аналитических теплотехнических расчетов и при использовании комплексного подхода, составляет от 7 до 31%. Уровень прогнозируемых напряжений при допущении идеально равномерного прогрева узлов конструкции минимум в 6,5 раз меньше, чем при использовании двух других рассматриваемых подходов. Для конструкции реактора фильтрационного горения (рис.1) в качестве рекомендуемого значения минимально допустимой толщины футеровочного слоя (смесь марки СМКРБТ), при которой обеспечивается нормативный коэффициент запаса прочности, может приниматься 23 мм. На рис. 4б аналогичным образом представлены зависимости эквивалентных напряжений от локальных значений температуры.

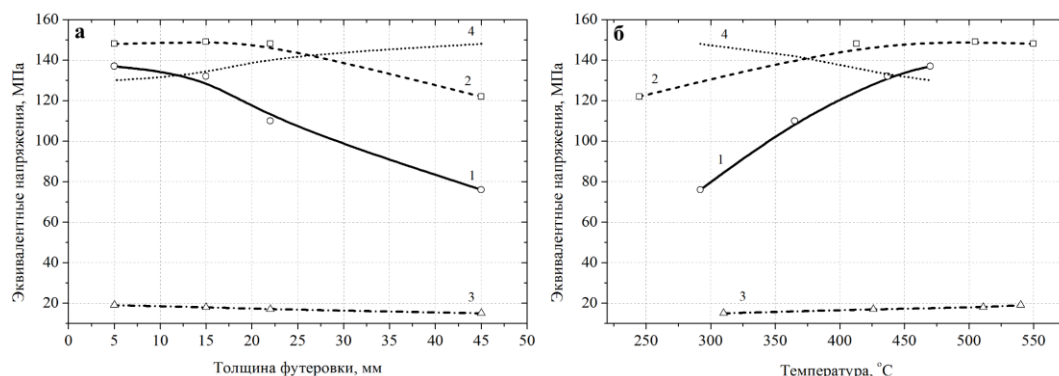


Рис. 4. Зависимость эквивалентных напряжений в основании отвода от (а) толщины футеровочного слоя, (б) температуры; 1 - в рамках комплексного подхода, 2 - на основании теплотехнических расчетов, 3 - при равномерном прогреве элемента, 4 - уровень допускаемых напряжений в соответствии с [5]

Сравнение картин реализующихся НДС показало, что при комплексном подходе к решению задачи прогнозируемые напряжения распределяются в соответствии с локальным изменением коэффициента теплоотдачи, обусловленным эффектами турбулентности и неравномерности поля скорости потока высокотемпературного газа. Различие полученных разными методами результатов может достигать 30%. Предложенный в работе комплексный подход может использоваться для получения данных о НДС элементов конструкций энергетических установок с учетом влияния на уровень достигаемых напряжений параметров течения высокотемпературных сред и режимов функционирования устройства.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ковеня В.М. Некоторые тенденции развития математического моделирования // Вычислительные технологии. – 2002. – Т.7. – №2. – С. 59-73.
2. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа: Учеб. для вузов. – 7-е изд. – М.: Дрофа, 2003. – 840 с.
3. Дж. Мейз. Теория и задачи механики сплошных сред. – М.: Мир, 1974. – 310 с.
4. ГОСТ Р 52857.1 – 2007 «Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Общие требования» М.: Стандартинформ, 2008. – 24 с.
5. Нащокин В.В. Техническая термодинамика и теплопередача Учебник. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высшая Школа, 1975. – 497 с.



**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕНА  
В АКТИВНОЙ ЗОНЕ РЕАКТОРНОЙ УСТАНОВКИ**

Д. Е. Золотых, М. Н. Аникин, И. И. Лебедев

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А. Г. Наймушин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [zolotykh.daniil@gmail.com](mailto:zolotykh.daniil@gmail.com)

**COMPUTER SIMULATION OF HEAT TRANSFER PROCESSES IN THE REACTOR CORE**

D. E. Zolotykh, M. N. Anikin, I. I. Lebedev

Scientific supervisor: PhD A.G. Naymushin

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

E-mail: [zolotykh.daniil@gmail.com](mailto:zolotykh.daniil@gmail.com)

***Annotation.** In this article, the algorithm of determination of the temperature field of cylindrical fuel rods in the reactor core were developed. The basic principles of heat transfer, such as the laws of heat transfer, the differential equations of heat transfer, were studied. The solving of problems produced by Matlab and MathCad software systems and presentation of the results are shown.*

Математическое описание тепломассообмена включает систему дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих нестационарные трехмерные поля скорости, температуры, концентрации и краевые условия, задающие взаимодействие объекта с окружающей средой. В общем случае, это сложная для решения задача, если иметь в виду сложную геометрию реальных инженерных объектов, нелинейность уравнений, разнообразие и неустойчивость гидродинамических полей и т.п.

Универсальным средством решения таких задач становится все в большей мере численное моделирование на компьютерах. Во-первых, численное моделирование востребовано в связи с усложнением энергетических технологий. Во-вторых, численное моделирование становится доступным благодаря появлению и усовершенствованию инженерных математических пакетов.

Целью настоящей работы является разработка алгоритма решения процессов теплообмена, протекающих в активной зоне реактора, с помощью методов компьютерного моделирования.

Разработка специализированной системы для исследования температурного поля в твэлепроводилась в специализированной среде Matlab, которая занимает особое место среди вычислительных инструментов инженера. Как и другие современные языки программирования высокого уровня, Matlab позволяет разрабатывать хорошо структурированные программы, снабженные графическим интерфейсом пользователя (GUI) и системой визуализации результатов. Имеются эффективные средства отладки и совершенствования программ.

В дополнение к этим универсальным свойствам, Matlab, как «матричная лаборатория», обеспечивает эффективную работу с векторными и матричными моделями, поскольку использует массив реальных и

комплексных чисел как базовый элемент данных. Численные алгоритмы Matlab имеют репутацию эталонов эффективности.

Математической формулировкой задачи является уравнение эллиптического типа:

$$-\nabla \cdot (c \nabla u) + au = f, \text{ или } -\operatorname{div}(c \operatorname{grad} u) + au = f, \quad (1)$$

Уравнение (1) записано для двумерной области  $\Omega$  [1]. Коэффициенты  $c, a, f$  могут быть функциями координат и зависимой переменной  $u$ . В последнем случае уравнение будет нелинейным.

Можно решать также параболическое уравнение:

$$d \frac{\partial u}{\partial t} - \nabla \cdot (c \nabla u) + au = f \quad (2)$$

с коэффициентами, зависящими от времени  $t$  (но не от искомой переменной  $u$ ).

Применительно к задачам теплообмена:

- зависимую переменную  $u$  идентифицируют с температурой,
- коэффициент  $c$  – с теплопроводностью тела,
- коэффициент  $f$  – с объемной мощностью внутренних источников теплоты;
- произведение  $au$  может представлять отвод теплоты в окружающую среду с нулевой температурой, или специальный вид внутреннего источника теплоты;
- коэффициент  $d$  для нестационарной задачи есть объемная теплоемкость  $\rho c$ .

В задаче о температурном поле твэла имеет место быть аксиальная симметрия твэла и при отсутствии заметных продольных изменений температурное поле будет одномерным, изменяющимся только по радиальной координате.

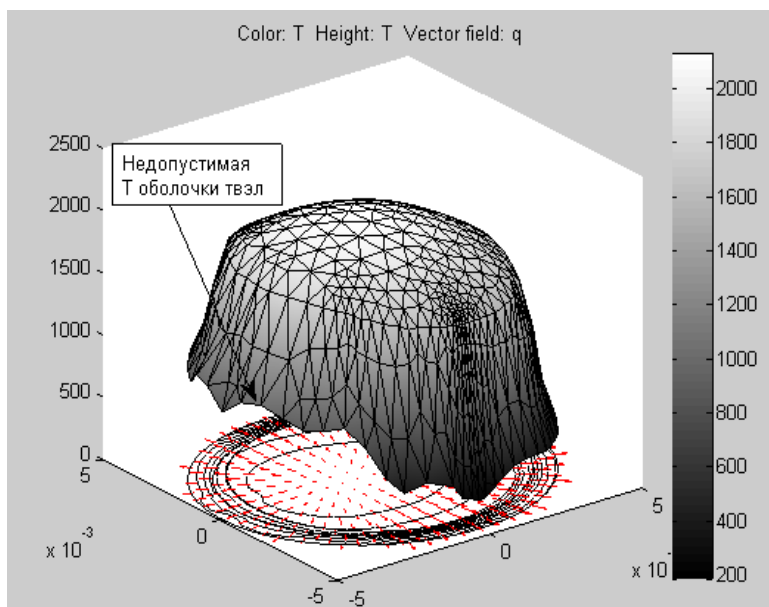


Рис. 1. Результат численного решения задачи о температурном поле твэла

Один из примеров представления численного решения в трехмерном режиме изображен на рис. 1. Отчетливо видны сильные перекосы температурного поля, способные вызвать значительные и неравномерно распределенные температурные напряжения в твэле. Температура циркониевой оболочки в рассматриваемом экстремальном режиме функционирования твэла явно превосходит допустимый

предел (примерно 400 °С). Экспериментирование с различными режимами, в том числе аварийными, составляет основную задачу численного моделирования инженерных объектов.

Выполнение демонстрационного расчета распределения температуры в цилиндрическом твэле производится в пакете Mathcad.

При проектировании твэла необходимо проверить, не превышают ли температуры ядерного топлива и защитной оболочки допустимых значений.

В разработанной модели расчета теплопередачи определяются:

- температура внешней поверхности циркониевой оболочки, контактирующей с водой;
- температура внутренней поверхности оболочки;
- температура поверхности топливного стержня из оксида урана.

Располагая значением температуры поверхности топливного стержня из диоксида урана, можно рассчитать максимальную температуру топлива. Распределение температуры внутри тепловыделяющего стержня строят с помощью функции с учетом сильной температурной зависимости теплопроводности оксида урана. Далее формируется функция для распределения температуры во внешней области, т.е. в газовом зазоре, циркониевой оболочке и охлаждающей жидкости. Результаты расчета твэла представлены на рис. 2 как распределение температуры по радиусу [2].

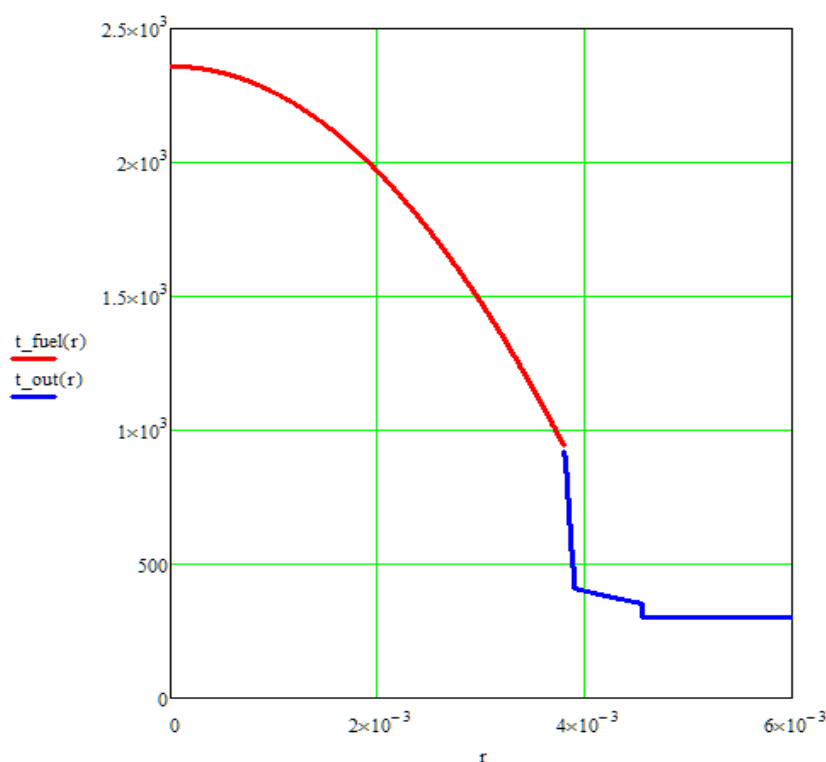


Рис. 2. Температурное поле в твэле ядерного реактора

результатов позволяют добиться большей наглядности в теплофизических процессах, протекающих в активной зоне реактора. Полученные результаты возможно применять не только для энергетических реакторов, но и для исследовательских установок. Проведенные расчеты для тепловыделяющих сборок ИРТ-Т показали хорошую сходимость с результатами представленными в [3].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основное назначение разработанной системы — экспериментирование с различными режимами, в том числе аварийными для контроля температурных параметров внутри активной зоны. Разработанный алгоритм решения стационарной задачи теплопроводности внутри тепловыделяющего стержня, газовой прослойки и циркониевой оболочки, может быть особенно полезен на ранних этапах конструирования твэл. Широкий спектр возможностей визуализации

1. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.
2. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. М.: Наука. 1984. 288 с.
3. Чертков Ю. Б., Наймушин А.Г., Лебедев И.И., Аникин М.Н. Методика и результаты теплового расчета твэлов реактора ИРТ-Т // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №4/2. – 329.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА PLS-ДИСКРИМИНАЦИЙ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ  
ИСХОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО ТОРФА**

А.Г. Зарубин

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.В. Чухарева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [zagtpuru@gmail.com](mailto:zagtpuru@gmail.com)**THE USE OF PLS-DISCRIMINANT ANALYSIS FOR CLASSIFICATION OF INITIAL AND  
MODIFIED PEAT**

A.G. Zarubin

Scientific Supervisor: Assoc. prof., PhD. N.V. Chukhareva

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

E-mail: [zagtpuru@gmail.com](mailto:zagtpuru@gmail.com)

**Annotation.** *The use of partial least squares projections to latent structures with discriminant analysis (PLS-DA) in classification of initial and modified peat by a set of properties is presented. Modification of peat is achieved by heating. The set of peat properties such as component composition, concentration of paramagnetic centers and IR-spectra was used. It is shown that a developed PLS-DA classification model allows estimating peat class (initial or modified) by a set of properties without prediction errors by using two or three latent variables.*

Свойствам торфа как исходного, так и модифицированного уделяется большое внимание из-за ценности его органической части [1–2]. Материалы на основе торфа находят широкое применение для решения различных задач в отраслях сельского хозяйства, промышленности, а так же для решения ресурсоэффективных экологических задач [3–4]. Использование термического модифицирования торфа позволяет изменить его свойства. Поэтому существует необходимость идентификации исходных и модифицированных торфов, т.е. необходимо решить математическую задачу классификации объектов исследования по набору свойств. Для решения подобных задач широко используются проекционные методы, основанные на статистическом подходе к обработке информации. Одним из таких методов является метод PLS-дискриминаций (PLS-DA). Метод PLS-DA является развитием метода главных компонент (PCA), который позволяет понизить размерность многомерных данных, выдвигая на первый план главные компоненты (PC) и представляя свойства исследуемых объектов в новом пространстве главных компонент [5].

Цель данной работы состоит в оценке применимости метода PLS-DA для классификации исходного и термически модифицированного торфа на основе набора физико-химических свойств.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

- вычислить матрицу счетов по набору свойств исходного и модифицированного торфа;
- построить и проверить PLS-модель.

Объекты исследования: двадцать образцов двух классов (исходного и термически обработанного при 250 °С) торфа Томской области (Россия) были исследованы на ряд свойств, таких как ботанический состав, элементный состав, групповой состав, функциональный состав методом ИК-спектроскопии и методом электронного парамагнитного резонанса. Набор физико-химических параметров был представлен в матрице исходных данных четырнадцатью переменными.

Структура данных двух классов торфа (исходного – Класс1 и термически обработанного при 250 °С – Класс2) представлена на рис. 1 и разделена на набор калибровки (XCal) и набор проверки (XVal).



Рис. 1. Структура данных

Реализация метода PLS-DA в редакторе электронных таблиц Excel описана А.Л. Померанцевым [6]. На основании набора данных в Excel была построена и проверена PLS-модель классификации. Результаты были получены для трех латентных переменных, две из которых представлены на рис. 2.

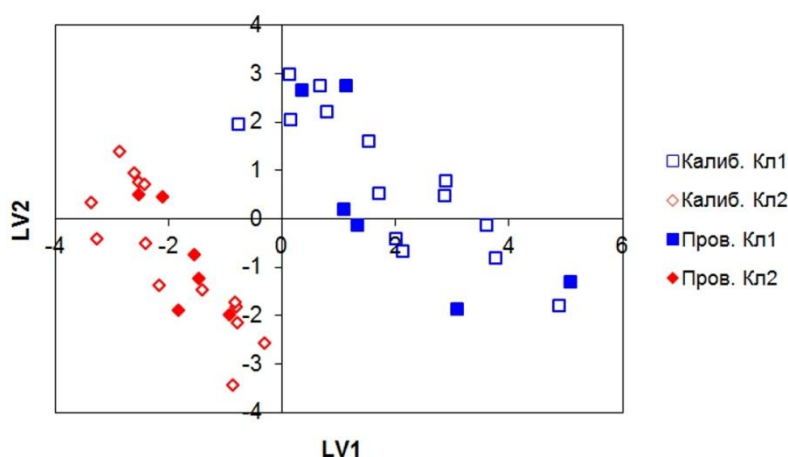


Рис. 2. Счета латентной переменной 1 (LV1) и латентной переменной 2 (LV2)

Установлено, что построенная PLS-модель с уровнем дискриминации 0,5 позволяет классифицировать исходный и термически модифицированный торф при отсутствии ошибок предсказания класса, используя как две, так и три латентные переменные.

Построение PLS-предсказаний трех латентных переменных представлено на рис. 3.

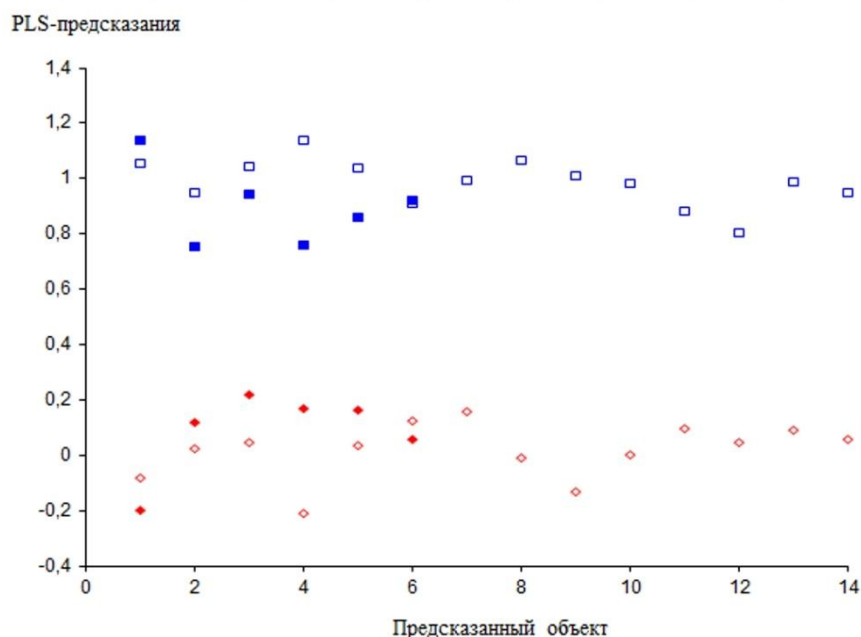


Рис. 3. PLS-предсказания трех латентных переменных

Метод PLS-DA был применен для двух классов (исходного и термически обработанного при 250 °C) торфа. PLS-модель была построена и проверена, ошибки предсказания отсутствовали при использовании двух или трех латентных переменных. В работе показано, что применение метода PLS-DA позволяет идентифицировать исходные и модифицированные торфа Томской области по набору физико-химических свойств. Дискриминационный анализ ясно показывает, что термически модифицированный торф отличается по физико-химическим свойствам от исходного торфа, а термическая модификация ведет к получению новых торфяных материалов на основе исходного торфа. Необходимо также отметить, что PLS-модель, представленная в статье, построена только для Сибирского торфа, но она может быть применена для других типов торфов при определенной коррекции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипов В.С., Прейс, Ю.И., Бернатонис, В.К. Битуминозные торфа Томской области / В.С. Архипов, Ю.И. Прейс, В.К. Бернатонис [и др.]; Том. политехн. ун-т, Ин-т мониторинга климат. и экол. систем СО РАН. – Томск: STT, 2008. – 238 с.
2. Лиштван И. И., Король Н. Т. Основные свойства торфа и методы их определения // Минск: Наука и техника. – 1975. – Т. 320. – С. 12.
3. Sokolov B.N., Yampolski A.L. Socio-economic consequences of industrial development of peat deposits in the USSR //Socio-economic impacts of the utilization of peatlands in industry and forestry: proceedings of the IPS Symposium, Oulu, Finland, June 9-13, 1986. – International Peat Society, Finnish National Committee, 1986. – С. 69.
4. Shishmina L.V. Influence of peat humates on flotation of coal / L.V. Shishmina, N.V. Chukhareva, A.V. Kravtsov // Кокс и химия. – 2002. – № 2. – С. 7–9.
5. Brereton R.G. Applied Chemometrics for Scientists. – Wiley, Chichester, UK, 2007. – 379 p.
6. Померанцев А.Л. Хемометрика в Excel: учебное пособие. – Томск: Из-во ТПУ, 2014. – 435 с.



**РЕШЕНИЕ НЕКОРРЕКТНОЙ ЗАДАЧИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КООРДИНАТ  
ПОДВИЖНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО ИХ ПЛОСКОМУ ИЗОБРАЖЕНИЮ**

Д.В. Нестеров

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Н. Нестеров

Самарский государственный технический университет,

Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, 443100

E-mail: [nesterov.ntc@yandex.ru](mailto:nesterov.ntc@yandex.ru)

**SOLVING ILL-POSED PROBLEM OF RECONSTRUCTING THE COORDINATES OF MOVING  
OBJECTS BY THEIR FLAT IMAGES**

D.V. Nesterov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Nesterov

Samara state technical university, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya Str., 244, Main building, 443100

E-mail: [nesterov.ntc@yandex.ru](mailto:nesterov.ntc@yandex.ru)

***Annotation.** In the design of optical measuring systems for determining the informative component of complex multicomponent movements of moving objects and complex mechanical systems there is a double problem. Firstly, the problem of selectivity in general means of measuring the optical and in particular with respect to the components to be measured informative. Secondly, the problem of recovering the incorrect coordinates of the object in real space in his flat images. In the process of solving the first part of this problem are formed multicomponent model displacements of moving objects, which are included as a component of multi-dimensional parameters of the test object.*

Основные идеи, использованная в работе - концепция векторной многокомпонентной физической величины и метод многомерных тестовых объектов [1, 2]. Суть концепции заключается в следующем: составляющие многокомпонентную величину информативные компоненты имеют одинаковую физическую размерность и, как правило, перекрывающиеся в значительной степени или совпадающие спектральные диапазоны.

Базовые положения концепции векторной многокомпонентной физической величины сформулированы следующим образом:

- векторные многокомпонентные физические величины рассматриваются как функции множества составляющих их информативных компонентов;
- функции связи названных информативных компонентов в моделях многокомпонентных физических величин определяются законами векторной алгебры;
- информационные модели векторных многокомпонентных физических величин допускают многовариантность представления указанных информативных составляющих в зависимости от объекта исследования и поставленной задачи

Следующая задача состоит в выборе метода измерения информативных составляющих векторных многокомпонентных физических величин. Наиболее перспективен в данном случае оптический метод.

Но здесь возникает двойная проблема: во-первых, не селективность средств измерения вообще и оптических в частности по отношению к подлежащим измерению информативным компонентам, во-вторых, некорректность задачи восстановления координат объекта в реальном пространстве по его плоскому изображению. Обычно такие проблемы решаются за счет обеспечения информационной избыточности в измерительной системе. Например, в техническом зрении используются бинокулярные системы [2].

На рис. 1 представлен пример простого многокомпонентного перемещения твердого объекта.

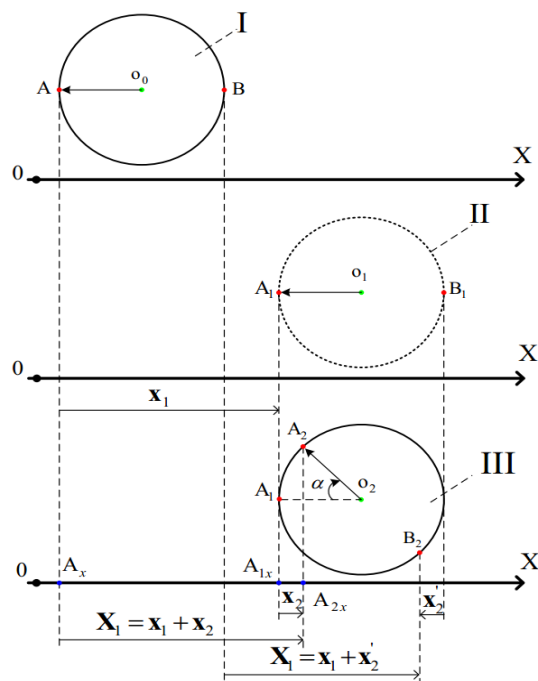


Рис. 1. Пример простого многокомпонентного перемещения твердого объекта

Модель многокомпонентных перемещений объекта в векторной форме:

$$\left. \begin{aligned} X_x(r, \tau) &= F(x_{1x}(r, \tau), \dots, x_{px}(r, \tau)); \\ X_y(r, \tau) &= F(x_{1y}(r, \tau), \dots, x_{py}(r, \tau)); \\ X_z(r, \tau) &= F(x_{1z}(r, \tau), \dots, x_{pz}(r, \tau)); \end{aligned} \right\}$$

где  $X_x(r, \tau)$ ,  $X_y(r, \tau)$ ,  $X_z(r, \tau)$  – проекции многокомпонентных перемещений на координатные оси декартовой системы координат;  $x_{1k}(r, \tau), \dots, x_{pk}(r, \tau)$  – информативные компоненты  $k$ -й координатной составляющей ( $k \in [x, y, z]$ ) многокомпонентного перемещения  $X$ ;  $r, \tau$  – пространственные и временные координаты;  $F$  – функция связи, определяемая физикой исследуемого объекта или процесса. Для определения координат перемещения сложного объекта в

пространстве предпочтительным является оптический метод. Однако при использовании единственного оптического канала возникает проблема восстановления координат трехмерного объекта по его плоскому изображению (рис. 2).

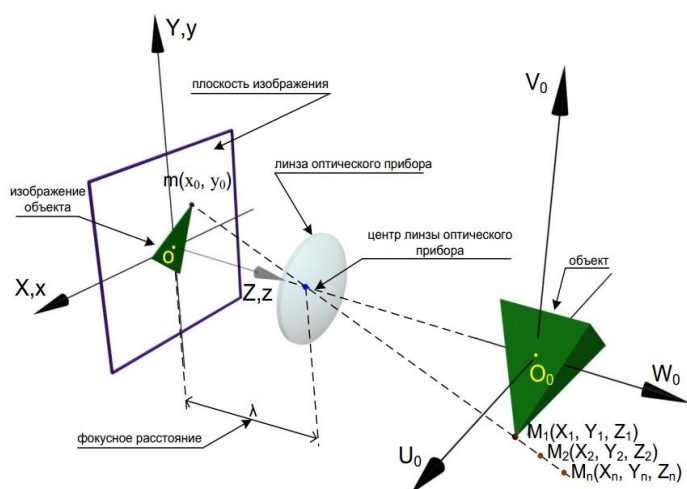


Рис. 2. Проблема восстановления параметров трехмерного объекта по его плоскому изображению

Это объясняется тем, что по координатам изображения точки  $m(x_0, y_0)$  нельзя однозначно восстановить в трехмерном пространстве точку  $M_1(X_1, Y_1, Z_1)$ , так как и упомянутая точка и, к примеру, точка  $M_n(X_n, Y_n, Z_n)$  на плоскости приемника изображения (матрице камеры) будут проецироваться в одну и ту же точку. С этой проблемой сталкиваются разработчики оптических систем для определения расстояний, размеров и перемещений подвижных объектов в

трехмерном пространстве. Известные пути ее решения связаны с наращиванием аппаратной избыточности, например, за счет создания бинокулярных систем [3].

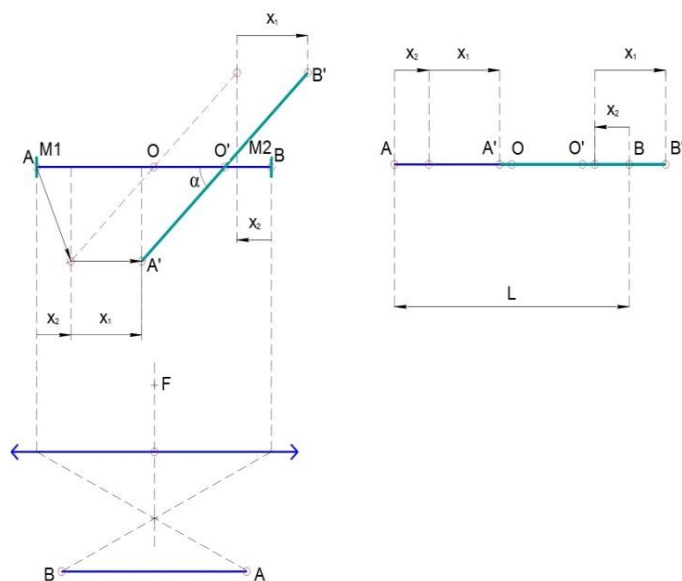


Рис. 3. Графическая модель сложного перемещения объекта  $AB$  известной длины  $L$ , который жестко связан с контролируемым объектом, и его проекция на плоскость приемника изображения

Рассмотрим пример решения простой задачи. На рис. 3 показана графическая модель перемещений тестового объекта  $AB$  известной длины  $L$ , который жестко связан с контролируемым объектом, и его проекция на плоскость приемника изображения.  $\mathbf{X}_1$  – вектор поступательного перемещения тестового объекта в направлении оси  $OX$ ;  $\mathbf{X}_2$  – векторы, характеризующие поворот тестового объекта на угол  $\alpha$  вокруг оси  $OY$ , связанной с точкой центра тестового объекта. В

начальный такт измерения виртуальные метки  $M1$  и  $M2$  зафиксированы в крайних точках изображения тестового объекта  $AB$ . Решая конкретную задачу, можем записать систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} Y_1 &= -\sigma\left(\frac{L}{2} + x_1\right); \\ Y_2 &= \sigma\left(-\frac{L}{2} + x_1\right); \\ Y_3 &= -\sigma(L + x_1 - x_2), \end{aligned} \right\} \quad \text{где } Y_1, Y_2, Y_3 \text{ – расстояния во второй такт измерения от меток } M1, M2 \text{ и } M1, \text{ зафиксированных на плоскости приемника изображения в первый такт измерения, до точек } O', O' \text{ и } B'. \text{ Решая систему уравнений относительно } x_1 \text{ и } x_2, \text{ находим соответствующие измерительно-вычислительные алгоритмы:}$$

$$x_1 = \frac{L(Y_1 - Y_2)}{2(Y_2 + Y_1)}; \quad x_2 = \frac{L(Y_2 + Y_1 - 2Y_3)}{2(Y_2 + Y_1)},$$

позволяющие получать реальные значения компонентов перемещения контролируемого объекта в трехмерном пространстве по его плоским изображениям, не наращивая при этом аппаратной избыточности системы.

Таким образом, информационная избыточность системы обеспеченная за счет известных параметров тестового объекта позволяет решить некорректную задачу восстановления его координат в трехмерном пространстве по плоскому изображению без дополнительных технических средств или громоздких математических выкладок [4].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеров В.Н. Теоретические основы измерений составляющих векторных многокомпонентных физических величин / Труды III международной конференции «Идентификация систем и задачи управления». – М.: ИПУ им. В.А. Трапезникова РАН, 28-30 января 2004. – С.1691-1700.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

2. Нестеров В.Н., Мухин В.М., Мещанов А.В. Метод многомерных тестовых объектов в оптических измерительных системах / Под ред. В.Н. Нестерова. – Самара: Изд-во Самарского научного центра РАН, 2013. – 224 с.
3. Нестеров В.Н., Мещанов А.В. Теоретические основы оптических измерений составляющих многокомпонентных перемещений подвижных объектов на базе метода многомерных тестов // Измерительная техника. 2007, №11. – С.3-9.
4. Фу К., Гонсалес Р., Ли К. Робототехника: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 624 с.

**КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ НУКЛИДНОГО СОСТАВА ТОПЛИВА  
В ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ СБОРКАХ РЕАКТОРА ИРТ-Т**

С.К. Дмитриев, А.С. Бусыгин, И.И. Лебедев, М.Н. Аникин

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.Г. Наймушин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [dmitriev@sibmail.com](mailto:dmitriev@sibmail.com)

**KINETICS OF CHANGES IN THE NUCLIDE COMPOSITIONS OF THE FUEL IN FUEL  
ASSEMBLIES ITR-T**

S.K. Dmitriev, A.S. Busygin, I.I. Lebedev, M.N. Anikin

Scientific Supervisor: PhD A.G. Naymushin

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

E-mail: [dmitriev@sibmail.com](mailto:dmitriev@sibmail.com)

**Annotation.** In this article were obtained analytical dependence of nuclear concentration kinetics in the nuclear fuel during burnup, at different intervals of time working at a constant power level of the reactor IRT-T and for different types of fuel assemblies. Analytical dependences were analyzed, and the results of the analysis are shown in article. Create a support program that creates ainput file for the MCU.

В настоящее время вопрос об изменении нуклидного состава ядерного топлива в тепловыделяющих сборках ядерных реакторов остается актуальным. Во время эксплуатации ядерного реактора в тепловыделяющих элементах образуется огромное количество нуклидов, оказывающих влияние на нейтронно-физические свойства. Так как для исследовательской установки одним из важнейших эксплуатационных параметров является поддержание заданных характеристик на стационарном уровне на всем периоде непрерывной работы, то моделирование процесса изменения нуклидного состава в ТВС является необходимым для проведения исследований изменения нейтронно-физических характеристик при эксплуатации ИЯР.

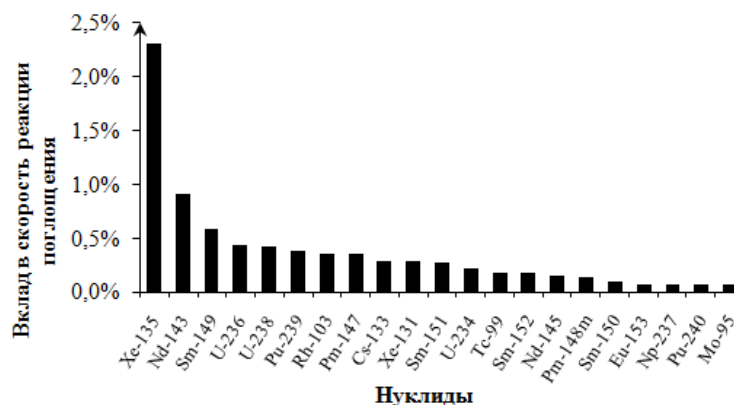


Рис. 1. Изотопы и их вклад в скорость реакции поглощения (На рисунке не приведен U-235, вклад которого составляет 47,89%)

Исследовательский ядерный реактор ИРТ-Т – реактор бассейнового типа с водой в качестве теплоносителя, замедлителя, торцевого отражателя и верхней биологической защиты [1]. В активной зоне реактора используются ТВС типа ИРТ-3М – восьмитрубные и шеститрубные [2].

В настоящей работе для расчета концентраций нуклидов, образующихся в ядерном топливе при выгорании, использовалась программа MCU [3]. Для восстановления аналитических зависимостей изменения концентраций нуклидов с помощью программы MCU (библиотека оценённых ядерных данных ENDF/B-VII.0) были получены концентрации нуклидов, содержащиеся в ядерном топливе при его выгорании, через различные промежутки времени работы реактора ИРТ-Т (через каждые 20, 50, 100 и 200 эффективных суток работы) для 8-трубной сборки ИРТ-3М и 6-трубной ИРТ-3М. Из всех нуклидов были выбраны те, вклад которых в реакцию поглощения составлял более 0,05% (рис. 1). Таким образом, суммарный вклад всех учитываемых нуклидов составил 99,9%.

Для каждого нуклида была получена аналитическая зависимость концентрации от глубины выгорания U-235. По этим зависимостям были построены функции изменения концентрации каждого нуклида в ТВС. На рис. 2 приведены зависимости, характеристический вид которых соответствует рассматриваемым нуклидам.

Аналитическая зависимость при шаге расчета выгорания в 20 эффективных суток является наиболее точной. При увеличении шага расчета выгорания погрешность измерений увеличивается. При шаге расчета в 200 эффективных суток, погрешность доходит до 15 %. Анализ полученных зависимостей показал, что шаг расчета выгорания в 100 эффективных суток является оптимальным для дальнейших исследований, поскольку погрешность не превышает 3 %. В табл. 1 представлены данные по сравнению концентраций некоторых нуклидов с шагом выгорания 20 и 100 эффективных суток.

Таблица 1

*Сравнение концентраций нуклидов при шаге расчета выгорания 20 эфф. суток и 100 эфф. суток*

U-238								
Выгорание U-235, %	10	20	30	40	50	60	70	80
Отличие концентраций нуклидов, %	0,02	0,05	0,08	0,13	0,19	0,27	0,37	0,49
Cs-133								
Отличие концентраций нуклидов, %	1,81	0,52	0,26	0,25	0,34	0,48	0,65	0,84
Xe-131								
Отличие концентраций нуклидов, %	0,31	0,57	0,56	0,57	0,62	0,76	1,00	1,36

Анализ полученных аналитических зависимостей для шеститрубной и восьмитрубной ТВС показал, что для большинства нуклидов разница между концентрациями составила не более 3 %. Для ряда нуклидов разница возрастала более чем на 5%, так, например, для Pu-239 разница составляет 6-8,3%, для Np-237 — 8-10%, для Pu-240 — 5,2-10,2 %. (рис. 2). Это объясняется тем, что количество урана в восьмитрубной ТВС отличается от количества урана в шеститрубной. В табл. 2 представлены данные по сравнению Pu-239, Np-237 и Pu-240.

На основе полученных аналитических зависимостей изменения концентраций от степени выгорания топлива была написана программа, которая позволяет создавать файл входных данных для расчета в программе MCU. С помощью этой программы можно моделировать кампании реактора ИРТ-Т различных годов, зная средний процент выгорания U-235 в каждой ТВС, получать данные по

нуклидному составу топлива, а также концентрации этих нуклидов в произвольный момент времени, что позволяет производить дальнейшие исследования кинетики изменения нуклидного состава топлива в тепловыделяющих сборках реактора ИРТ-Т.

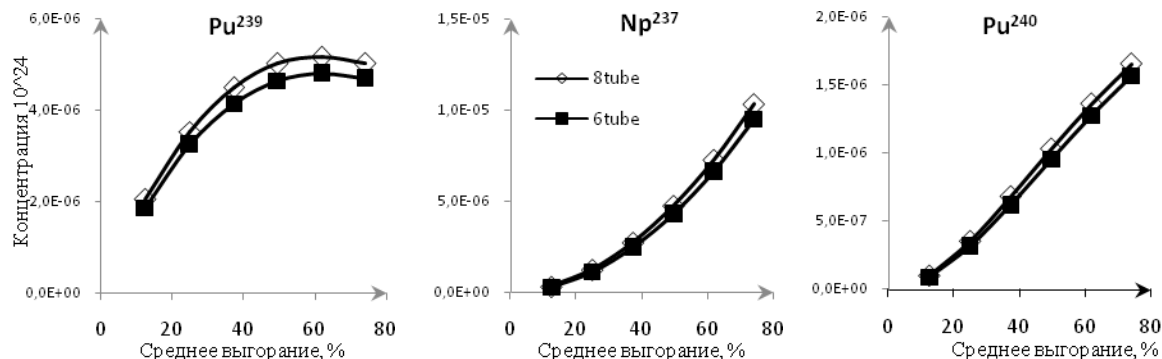


Рис. 2. Сравнение концентраций нуклидов 8-трубной ТВС с 6-трубной

Таблица 2

Сравнение концентраций изотопов

Pu-239								
Выгорание U-235, %	10	20	30	40	50	60	70	80
Отличие 8-трубной и 6-трубной ТВС, %	8,85	8,48	8,12	7,77	7,42	7,10	6,84	6,66
Np-237								
Отличие 8-трубной и 6-трубной ТВС, %	12,50	10,71	9,68	9,07	8,67	8,39	8,18	8,02
Pu-240								
Отличие 8-трубной и 6-трубной ТВС, %	13,70	10,74	9,26	8,23	7,37	6,53	5,62	4,54

В ходе выполнения работы были получены аналитические зависимости изменения концентраций нуклидов, образующихся в ТВС в процессе выгорания топлива.

Показано, что оптимальное соотношение между точностью расчета и его временем достигается при шаге расчета составляющем 100 эффективных суток. Разница между концентрациями для восьмитрубной и шеститрубной ТВС для большинства нуклидов достигает 3 %. Для некоторых нуклидов разница достигает 10 %, что позволяет говорить о том, что невозможно использовать универсальную схему расчета выгорания. Создана вспомогательная программа, которая формирует файл с входными данными для программы MCU, что оптимизирует процесс расчета выгорания ядерного топлива в течение кампаний реактора ИРТ-Т.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варлачев В.А., Глухов Г.Г., Скуридин В.С. и др. Исследовательский ядерный реактор ИРТ-Т. Томский политехнический университет, 2011.
2. Naymushin A.G. et al. Feasibility Study of Using New Fuel Composition in IRT-T Research Reactor //Advanced Materials Research. – 2015. – Т. 1084. – С. 306-308.
3. Alekseev N.I., Gomin E.A., MCU-PTR program for high-precision calculations of pool and tank type research reactors, Atomic En., 109/3 (2011) 149-158.



МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛЁГКИХ ПРИМЕСЕЙ  
В ЗАКРЫТОМ ВОДОЁМЕ

М.А.Гурских

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А.Перминов  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [mtorig@gmail.com](mailto:mtorig@gmail.com)

MATHEMATICAL MODELING OF LIGHT CONTAMINANT PROPAGATION  
IN CLOSED RESERVOIR

M.A. Gurskih

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.) V.A.Perminov  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: [mtorig@gmail.com](mailto:mtorig@gmail.com)

**Annotation.** A mathematical model of the propagation in flooded mine lightweight contaminant due to allocation of groundwater is considered. The boundary-value problem is solved numerically using the finite volume method. With the help of numerical solutions obtained distribution of the main functions of the process (the velocity field, the concentration of the pollutant components, etc.) over time.

Для Кузбасса и многих других регионов характерна проблема загрязнения водоёмов вредными веществами. Лёгкие вещества (плотность которых меньше плотности воды) такие как нефтепродукты скапливаются на поверхности воды. И многие практические задачи связаны с распространением таких примесей в некотором закрытом водоёме [1].

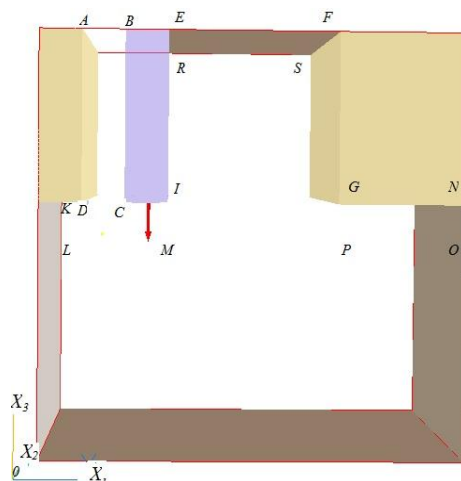


Рис. 1. Модель заброшенной затопленной шахты

Здесь рассматривается модель заброшенной затопленной шахты (рис. 1) с пробуренной скважиной (ABCD) и обрушенной кровлей, где естественным образом образовался отстойник (EFGI). Предполагается, что вдоль верхней кровли была накоплена примесь (IKML, EFSR и GNOP). Через

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

границы (KD, CI, GN) в шахту поступают грунтовые воды, размывая тем самым накопленную примесь. Жидкость вытекает через границу  $AB$ . Часть примеси выносится течением из шахты, а часть задерживается внутри шахты. Для описания данного процесса переноса используется система дифференциальных уравнений, выражающих законы сохранения массы, импульса и концентрации компонентов в рассматриваемой области. Математически данная задача сводится к решению следующей системы дифференциальных уравнений для турбулентного течения:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = 0, \quad i, j=1,3, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\overline{\rho u'_i u'_j}) - \rho S C_d u_i |\vec{u}| - \rho g_i, \quad (2)$$

$$\rho \left( \frac{\partial Y_k}{\partial t} + u_1 \frac{\partial Y_k}{\partial x_1} + (u_3 - u_{3k}) \frac{\partial Y_k}{\partial x_3} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} (-\overline{\rho Y'_k u'_j}), \quad (3)$$

$$p = \rho R_0 T \sum_k \frac{Y_k}{M_k}, \quad \vec{g} = (0, g), u_{3k} = \frac{g d_k^2}{18\nu} \left( \frac{\rho_k}{\rho} - 1 \right). \quad (4)$$

В представленной выше системе уравнений используются следующие обозначения:  $t, x_i$  – временная и пространственные координаты ( $i=1, 3$ );  $u_i$  – проекции вектора скорости на соответствующие оси декартовой системы координат,  $p$  – давление;  $g$  – ускорение свободного падения,  $R_0$  – универсальная газовая постоянная,  $M_k$  – молекулярный вес  $k$  – компоненты,  $\rho$  – плотность смеси жидкости с частицами,  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости,  $D_t$  – коэффициент диффузии,  $d_k, \rho_k, u_{3k}$  – диаметр, плотность и скорость осаждения частиц,  $Y_k$  – массовые концентрации  $k$  – компоненты ( $k=1$  – вода,  $2$  – твердые частицы). Система уравнений (1)-(4) содержит члены, связанные с турбулентной конвекцией и нуждаются в замыкании. Компоненты тензора турбулентных напряжений  $-\overline{\rho u'_i u'_j}$  записываются через градиенты среднего течения согласно

$$-\overline{\rho u'_i u'_j} = \mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} k \delta_{ij}. \quad (5)$$

В связи с тем, что течение турбулентное используется коэффициент турбулентной вязкости  $\mu_t = \rho C_\mu k^2 / \varepsilon$ , где:  $k = \overline{u'_i u'_i} / 2$  – турбулентная кинетическая энергия;  $\varepsilon$  – ее диссипация,  $C_\mu$  – константа. По аналогии с турбулентным переносом импульса, поток  $-\overline{\rho u'_i Y'_k}$  моделируются с помощью допущения о

градиентной диффузии  $-\overline{\rho u'_i Y'_k} = \Gamma_k \frac{\partial Y_k}{\partial x_i}$ , где  $\Gamma_k$  – коэффициент турбулентного переноса,

соответствующий скалярной функции  $Y_k$ . Здесь в неявной форме вводится допущение об изотропности турбулентности по всем направлениям. Предполагается, что коэффициент переноса  $\Gamma_k$  для скалярных функций равен отношению турбулентной вязкости к турбулентному числу Прандтля  $\Gamma_k = \nu_t / \text{Pr}_t$ .

Уравнение для турбулентной кинетической энергии  $k$  запишется в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} k) + \bar{u}_i \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \left( \frac{\mu_t}{\sigma_k} + \mu \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] - \mu_t \left( \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} - \beta \bar{\rho} g_i \frac{\mu_t}{\text{Pr}} \frac{\partial \bar{T}}{\partial x_i} - \bar{\rho} \varepsilon, \quad (6)$$

где  $\beta = -\frac{1}{\bar{\rho}} \left( \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial T} \right)_p$

Уравнение для диссипации турбулентной кинетической энергии  $\varepsilon$  записывается в следующем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\varepsilon) + \bar{u}_i \frac{\partial}{\partial x_i}(\bar{\rho}\varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \left( \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} + \mu \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right] + C_1 \frac{\varepsilon}{k} (G_k + G_B) - C_2 \bar{\rho} \frac{\varepsilon^2}{k}, \quad (7)$$

где  $\bar{C}_k$ ,  $\bar{C}_\varepsilon$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  – эмпирические константы, а  $G_k$ ,  $G_B$  – генерация турбулентности за счет вынужденной и естественной конвекции.

На основе математической постановки (1)–(7) проводились численные расчеты по определению картины процесса распространения загрязняющей примеси в затопленной шахте с помощью программного комплекса **PHOENICS** [2-3]. В результате численного интегрирования получены векторные поля скорости и распределений загрязняющей примеси в различные моменты времени. Рассматривается трёхмерная область, предполагается, что боковые стенки не влияют на процесс распространения примеси и течения жидкости. Поэтому комментарии будут даны на примере двумерной области. Рассматривается кубическая область с размерами 10 метров. В области задана вода и примесь, концентрация которой 0.1 и размер частиц  $8 \cdot 10^{-5}$  м. Плотность примеси равна 500 кг/м, что в два раза меньше плотности воды. Скорость поступления грунтовых вод 0.1 м/с. Через 300 секунд после начала расчета происходит установление рассматриваемого течения и, следовательно, распределения загрязняющей примеси, которая собирается в области EFGI. На рис. 2 представлено полученное распределение загрязняющей примеси.

Данная математическая модель может быть использована для описания процесса распространения загрязняющих примесей при очистке загрязненных вод и для выбора оптимальных параметров.

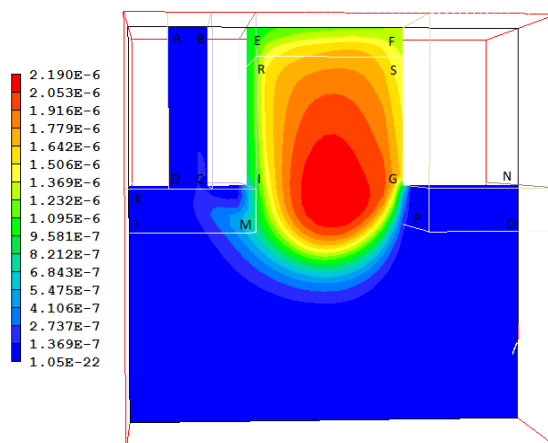


Рис.2. Распределение загрязняющей примеси

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белолипецкий В.М., Шокин Ю.И. Математическое моделирование в задачах охраны окружающей среды. – Новосибирск: Издательство «Инфолио-пресс», 1997. – 240 с.
2. Агранат В.М., Перминов В.А., Шатохин А.А. Введение в **PHOENICS**. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2014. – 47 с.
3. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. – М: Энергоатомиздат, 1984. – 124 с.

**ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛА ТВЕРДЫХ СТЕНОК  
НА ТУРБУЛЕНТНЫЕ РЕЖИМЫ СЛОЖНОГО ТЕПЛООБМЕНА В ЗАМКНУТОЙ  
ПОЛОСТИ**

И. В. Мирошниченко

Научный руководитель: доцент, д. ф-м. н. М.А. Шеремет

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [miroshnichenko@land.ru](mailto:miroshnichenko@land.ru)

**EFFECT OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID WALLS ON TURBULENT MODES  
OF COMPLEX HEAT TRANSFER IN AN ENCLOSURE**

I. V. Miroshnichenko

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. M. A. Sheremet

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [miroshnichenko@land.ru](mailto:miroshnichenko@land.ru)

**Annotation.** *The effects of thermophysical properties of solid walls on turbulent conjugate natural convection and thermal surface radiation in a square cavity have been studied numerically. Mathematical study has been based on a numerical solution of the two-dimensional Boussinesq equations in terms of the dimensionless stream function, vorticity and temperature using standard  $k-\varepsilon$  turbulence model by finite difference method. Investigations were carried out over a wide range of surface emissivity from 0 to 0.9 and different values of thermal conductivity.*

Анализ сопряженных режимов конвективно-радиационного теплопереноса в замкнутых областях имеет существенное практическое значение вследствие возможности оптимизации тепловых режимов в энергетических системах. За последнее десятилетие вышло не так много работ посвященных данной проблематике [1, 2]. Однако на практике, как правило, особый интерес представляют турбулентные режимы термогравитационной конвекции, вследствие больших характерных размеров исследуемых областей.

Целью настоящей работы является численный анализ влияния теплофизических характеристик материала ограждающих твердых стенок на гидродинамику и теплоперенос в условиях турбулентных режимов сопряженной термогравитационной конвекции и теплового поверхностного излучения в замкнутой квадратной полости.

Рассматривается сопряженная задача турбулентного конвективно-радиационного теплопереноса в замкнутой квадратной полости, изображенной на рис. 1. Внутри полости находится воздух, который считается вязкой, ньютоновской жидкостью, удовлетворяющей приближению Буссинеска. Две вертикальные стенки ( $X=0$ ,  $X=L+2h$ ) поддерживаются при постоянных температурах  $T_h$  и  $T_c$  соответственно. Горизонтальные стенки ( $Y=0$ ,  $Y=H+2h$ ) полагаются теплоизолированными.

Внутренние поверхности стенок считаются диффузно-серыми. Отраженное излучение считается диффузным и равномерно распределённым по каждой поверхности.

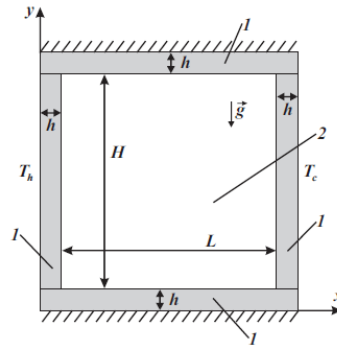


Рис.1. Область решения: 1 - твердая стенка, 2 – газовая полость.

Процесс теплопереноса в рассматриваемой области (см. рис. 1) описывается системой нестационарных двумерных уравнений турбулентной естественной конвекции в безразмерных преобразованных переменных «функция тока – завихренность – температура» внутри полости и нестационарным двумерным уравнением теплопроводности для твердых стенок [3]. Для более детального исследования профилей температуры вблизи стенок использовалось специальное преобразование координат для сгущения разностной сетки [4].

В результате уравнения с учетом отмеченного выше преобразования координат приняли вид:

$$\frac{d^2\xi}{dX^2} \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} + \left( \frac{d\xi}{dX} \right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} + \frac{d^2\eta}{dY^2} \frac{\partial \Psi}{\partial \eta} + \left( \frac{d\eta}{dY} \right)^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \eta^2} = -\Omega, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial \tau} + \left( U - \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial v_t}{\partial \xi} \right) \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial \Omega}{\partial \xi} + \left( V - \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial v_t}{\partial \eta} \right) \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} = \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \left( \frac{\sqrt{\text{Pr}}}{\text{Ra}} + v_t \right) \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial \Omega}{\partial \xi} \right] + \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \left( \frac{\sqrt{\text{Pr}}}{\text{Ra}} + v_t \right) \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial \Omega}{\partial \eta} \right] + \\ + \left( \frac{d^2\xi}{dX^2} \frac{\partial v_t}{\partial \xi} + \left( \frac{d\xi}{dX} \right)^2 \frac{\partial^2 v_t}{\partial \xi^2} - \frac{d^2\eta}{dY^2} \frac{\partial v_t}{\partial \eta} - \left( \frac{d\eta}{dY} \right)^2 \frac{\partial^2 v_t}{\partial \eta^2} \right) \times \left( \Omega + 2 \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial U}{\partial \eta} \right) + 4 \frac{d\xi}{dX} \left( \frac{d\eta}{dY} \right)^2 \frac{\partial^2 v_t}{\partial \xi \partial Y} \frac{\partial V}{\partial \eta} + \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + U \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} + V \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} = \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \left( \frac{1}{\sqrt{\text{Ra Pr}}} + \frac{v_t}{\text{Pr}_t} \right) \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \right] + \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \left( \frac{1}{\sqrt{\text{Ra Pr}}} + \frac{v_t}{\text{Pr}_t} \right) \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} \right]. \quad (3)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{a_{1,2}}{\sqrt{\text{Pr Ra}}} \left( \frac{d^2\xi}{dX^2} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} + \left( \frac{d\xi}{dX} \right)^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \frac{d^2\eta}{dY^2} \frac{\partial \Theta}{\partial \eta} + \left( \frac{d\eta}{dY} \right)^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2} \right) \quad (4)$$

В качестве модели турбулентности рассматривалась стандартная  $k$ - $\varepsilon$  модель:

$$\frac{\partial K}{\partial \tau} + U \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial K}{\partial \xi} + V \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial K}{\partial \eta} = \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \left( \frac{\sqrt{\text{Pr}}}{\text{Ra}} + \frac{v_t}{\sigma_k} \right) \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial K}{\partial \xi} \right] + \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \left( \frac{\sqrt{\text{Pr}}}{\text{Ra}} + \frac{v_t}{\sigma_k} \right) \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial K}{\partial \eta} \right] + \bar{P}_k + \bar{G}_k - E, \quad (5)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \tau} + U \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial E}{\partial \xi} + V \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial E}{\partial \eta} = \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \left( \frac{\sqrt{\text{Pr}}}{\text{Ra}} + \frac{v_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial E}{\partial \xi} \right] + \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ \left( \frac{\sqrt{\text{Pr}}}{\text{Ra}} + \frac{v_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial E}{\partial \eta} \right] + [c_{1\varepsilon} (\bar{P}_k + c_{3\varepsilon} \bar{G}_k) - c_{2\varepsilon} E] \frac{E}{K}. \quad (6)$$

Здесь  $\bar{P}_k = v_t \left[ 2 \left( \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial U}{\partial \xi} \right)^2 + 2 \left( \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial V}{\partial \eta} \right)^2 + \left( \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial U}{\partial \eta} + \frac{d\xi}{dX} \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)^2 \right]$ ,  $\bar{G}_k = -\frac{v_t}{\text{Pr}_t} \frac{d\eta}{dY} \frac{\partial \Theta}{\partial \eta}$ .

Параметры стандартной  $k$ - $\varepsilon$  модели турбулентности:  $\tilde{n}_\mu = 0.09$ ,  $\tilde{n}_{1\varepsilon} = 1.44$ ,  $\tilde{n}_{2\varepsilon} = 1.92$ ,  $\tilde{n}_{3\varepsilon} = 0.8$ ,  $\text{Pr}_t = 1.0$ ,  $\sigma_k = 1.0$ ,  $\sigma_\varepsilon = 1.3$ .

Начальные и граничные условия для сформулированной задачи (1)–(6) подробно описаны в [2]. Для турбулентных характеристик  $K$  и  $E$  на стенках выполняются следующие условия:  $K = 0$ ,  $\partial E / \partial \vec{n} = 0$ .

Сформулированная краевая задача решена методом конечных разностей на равномерной сетке  $(\xi, \eta)$  размерности  $120 \times 120$ . Численный анализ проведен при следующих значениях безразмерных комплексов, которые характеризуют конвективно-радиационный теплоперенос:  $Ra = 10^8$ ;  $\lambda = 1 \div 1000$ ;  $\varepsilon_k = 0.0 \div 0.9$ ;  $Pr = 0.7$ ;  $Sk = 792.96$ ;  $\zeta = 0.9665$ . Здесь  $\varepsilon_k$  – степень черноты  $k$ -ой поверхности,  $Sk$  – число Старка,  $\zeta$  – температурный параметр.

В результате проведенных исследований были установлены распределения изолиний функции тока, температуры, кинетической энергии и скорости ее диссипации. Показано, что увеличение относительного коэффициента теплопроводности наряду с увеличением степени черноты поверхностей приводит к существенной интенсификации процессов теплопереноса.

На рис. 2 представлены зависимости среднего полного числа Нуссельта на левой вертикальной стенке от относительного коэффициента теплопроводности и приведенной степени черноты.

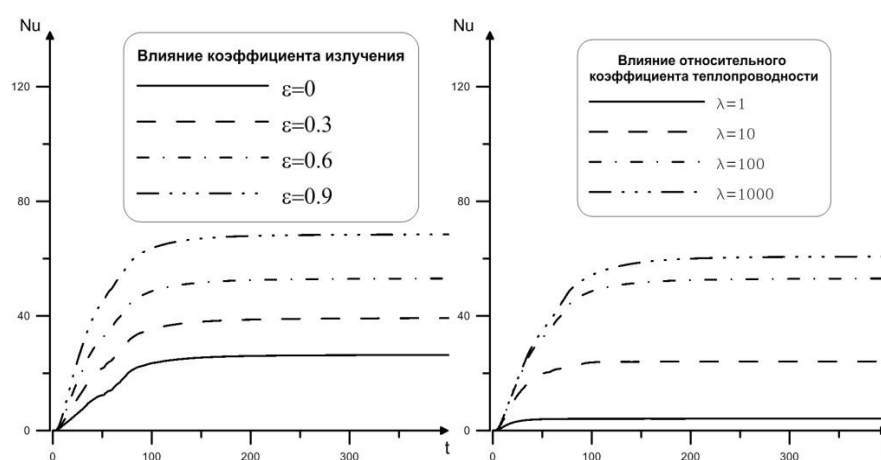


Рис. 2. Зависимости среднего полного числа Нуссельта на левой вертикальной стенке

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых российских ученых (грант МД-6942.2015.8) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-31137 мол\_а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim D. M. and Viskanta R. Effect of wall conduction and radiation on natural convection in a rectangular cavity. Numerical Heat Transfer. 1984. Vol. 7. Pp. 449–470.
2. Мартюшев С. Г., Шермет М. А. Численный анализ сопряженного конвективно-радиационного теплопереноса в замкнутой полости, заполненной диатермичной средой // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. — 2012. — Вып. 3. — С. 114–125.
3. Шермет М.А. Математическое моделирование турбулентных режимов сопряженной термогравитационной конвекции в замкнутой области с локальным источником тепла // Теплофизика и аэромеханика. — 2011. — Т. 18, №1. — С. 117–131.
4. Miroshnichenko I., Sheremet M. Comparative study of standard  $k$ - $\varepsilon$  and  $k$ - $\omega$  turbulence models by giving an analysis of turbulent natural convection in an enclosure // EPJ Web of Conferences. — 2015. — Vol. 82. — Pp. 01057-1–01057-4.

**АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СИЛЫ ПЛАВУЧЕСТИ НА ЛАМИНАРНЫЕ РЕЖИМЫ  
ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ В ЗАМКНУТОЙ КУБИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ С  
ЛОКАЛЬНЫМ ИСТОЧНИКОМ ЭНЕРГИИ ПРЯМОУГОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ**

Н.С. Гибанов

Научный руководитель: доцент, д. ф-м. н. М.А. Шеремет

Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [fire9n@mail.ru](mailto:fire9n@mail.ru)

**EFFECT OF BUOYANCY FORCE ON LAMINAR NATURAL CONVECTION IN A CUBICAL  
ENCLOSURE WITH LOCAL HEAT SOURCE OF RECTANGULAR CROSS-SECTION**

N.S. Gibanov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. M.A. Sheremet

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050

E-mail: [fire9n@mail.ru](mailto:fire9n@mail.ru)

**Annotation.** *The effects of temperature difference on laminar natural convection in a cubical cavity with a local heat source have been studied numerically. Mathematical analysis has been based on a numerical solution of the three-dimensional Boussinesq equations in terms of the dimensionless vector potential functions, vorticity vector and temperature by finite difference method. Investigations were carried out over a wide range of the Rayleigh number from  $10^4$  to  $10^6$ .*

Конвективный тепломассоперенос играет важную роль в природе и в современной технике, что характеризует рост интереса со стороны исследователей к этой тематике [1]. Несмотря на это на данный момент существует не так много детальных работ, отражающих особенности процесса в трехмерной постановке при наличии локальных источников энергии конечных размеров.

Целью настоящей работы является численный анализ влияния числа Рэлея на гидродинамику и теплоперенос в условиях ламинарных режимов естественной конвекции в замкнутой кубической полости при наличии источника постоянной температуры в форме прямоугольного параллелепипеда.

Рассматривается задача свободно-конвективного теплопереноса в замкнутой кубической полости (рис. 1). Область решения заполнена воздухом, который считается вязкой, ньютоновской жидкостью, удовлетворяющей приближению Буссинеска. На вертикальных противоположных гранях ( $x = 0$  и  $x = L$ ) поддерживается постоянная температура  $T_c$ . Предполагается, что все остальные ограждающие стенки полости являются адиабатическими. Вдоль координаты  $y$  на нижней стенке расположен локальный источник энергии постоянной температуры в форме параллелепипеда.



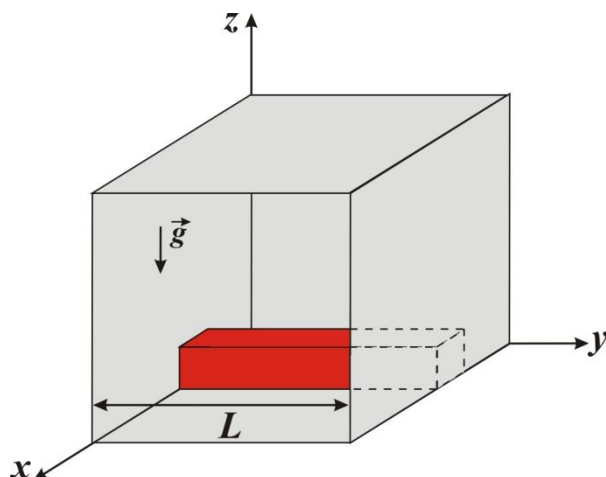


Рис.1. Область решения задачи

Процесс конвективного теплопереноса в исследуемой области (рис. 1) описывается системой нестационарных пространственных уравнений Обербека–Буссинеска в безразмерных преобразованных переменных «векторный потенциал – вектор завихренности – температура». Дифференциальные уравнения для компонент векторного потенциала, вектора завихренности и температуры принимают следующий вид [2, 3]:

$$\frac{\partial \Omega_x}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Omega_x}{\partial X} + V \frac{\partial \Omega_x}{\partial Y} + W \frac{\partial \Omega_x}{\partial Z} - \Omega_x \frac{\partial U}{\partial X} - \Omega_y \frac{\partial U}{\partial Y} - \Omega_z \frac{\partial U}{\partial Z} = \sqrt{\frac{\text{Pr}}{\text{Ra}}} \nabla^2 \Omega_x + \frac{\partial \Theta}{\partial Y}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Omega_y}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Omega_y}{\partial X} + V \frac{\partial \Omega_y}{\partial Y} + W \frac{\partial \Omega_y}{\partial Z} - \Omega_x \frac{\partial V}{\partial X} - \Omega_y \frac{\partial V}{\partial Y} - \Omega_z \frac{\partial V}{\partial Z} = \sqrt{\frac{\text{Pr}}{\text{Ra}}} \nabla^2 \Omega_y - \frac{\partial \Theta}{\partial X}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \Omega_z}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Omega_z}{\partial X} + V \frac{\partial \Omega_z}{\partial Y} + W \frac{\partial \Omega_z}{\partial Z} - \Omega_x \frac{\partial W}{\partial X} - \Omega_y \frac{\partial W}{\partial Y} - \Omega_z \frac{\partial W}{\partial Z} = \sqrt{\frac{\text{Pr}}{\text{Ra}}} \nabla^2 \Omega_z, \quad (3)$$

$$\nabla^2 \Psi_x = -\Omega_x, \quad \nabla^2 \Psi_y = -\Omega_y, \quad \nabla^2 \Psi_z = -\Omega_z, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Theta}{\partial X} + V \frac{\partial \Theta}{\partial Y} + W \frac{\partial \Theta}{\partial Z} = \frac{1}{\sqrt{\text{Pr} \cdot \text{Ra}}} \nabla^2 \Theta. \quad (5)$$

Начальные и граничные условия для сформулированной системы уравнений (1)–(5) рассматривались в следующем виде.

В **начальный момент времени** предполагалось, что жидкость, заполняющая полость, неподвижна, поэтому  $\Psi_x = \Psi_y = \Psi_z = \Omega_x = \Omega_y = \Omega_z = 0$ . Начальная температура, вследствие выбранного обезразмеривания, принимала вид  $\Theta = 0.5$ .

#### Граничные условия:

- на границах  $X = 0$  и  $X = 1$ :  $\partial \Psi_x / \partial X = \Psi_y = \Psi_z = 0$ ,  $\Theta = 0$ ;
- на границах  $Y = 0$  и  $Y = 1$ :  $\Psi_x = \partial \Psi_y / \partial Y = \Psi_z = 0$ ,  $\partial \Theta / \partial Y = 0$ ;
- на границах  $Z = 0$  и  $Z = 1$ :  $\Psi_x = \Psi_y = \partial \Psi_z / \partial Z = 0$ ,  $\partial \Theta / \partial Z = 0$ .

Сформулированная краевая задача решена методом конечных разностей [2, 3] на равномерной сетке  $100 \times 100 \times 100$ . Для численного решения уравнений параболического типа (1)–(3) и (5) применялась локально одномерная схема Самарского, позволяющая пространственную задачу свести к системе одномерных. Для аппроксимации конвективных слагаемых использовалась монотонная схема

Самарского, для диффузионных слагаемых – центральные разности. Эволюционный член представлял собой одностороннюю разность по времени и имел первый порядок точности относительно шага по времени. Дискретизация уравнений Пуассона (4) проводилась на основе формул симметричной аппроксимации вторых производных. При этом полученные разностные уравнения разрешались методом последовательной верхней релаксации. Оптимальное значение параметра релаксации подбиралось на основе вычислительных экспериментов.

Численный анализ проведен при следующих значениях безразмерных комплексов, характеризующих основные режимы конвективного теплопереноса в замкнутом объеме:  $Ra = 10^4$ – $10^6$ ;  $Pr = 0.7$ ;  $0 \leq \tau \leq 100$ .

В результате проведенных исследований были установлены характерные распределения изолиний компонент векторного потенциала и температуры в сравнении с данными двумерного приближения. На рис. 2 представлено распределение изолиний температуры в среднем сечении области решения  $Y = 0.5$  в сравнении с 2D данными. Сплошными линиями изображены изотермы соответствующие трехмерному случаю, а штриховыми линиями показаны изотермы соответствующие двумерному случаю. Введение третьей координаты проявляется в менее интенсивном охлаждении анализируемого объема вследствие наличия источника энергии, распределенного по всей длине координаты  $Y$ .

Установлено, что рост температурного напора отражается в интенсификации конвективного теплопереноса с учетом формирования устойчивого теплового факела.

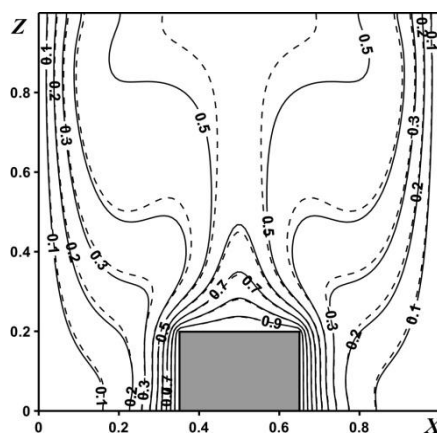


Рис. 2. Распределения температуры в сечении  $Y = 0.5$  в сравнении с данными 2D приближения

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых российских ученых (грант МД-6942.2015.8) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-31137 мол\_а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полежаев В.И., Буне А.В., Вerezуб Н.А. и др. Математическое моделирование конвективного тепло- и массообмена на основе уравнений Навье - Стокса. – Москва: Наука, 1987. – 274 с.
2. Martyushev S.G., Sheremet M.A. Conjugate natural convection combined with surface thermal radiation in a three-dimensional enclosure with a heat source // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2014. – Vol. 73. – Pp. 340–353.
3. Шеремет М.А. Сопряженные задачи естественной конвекции. Замкнутые области с локальными источниками тепловыделения. – Берлин: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 176 с.

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ  
В ЗАМКНУТОЙ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ПОЛОСТИ**

Н.С. Бондарева

Научный руководитель: доцент, д.ф.м.н. М.А. Шеремет

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [r0dniki@mail.ru](mailto:r0dniki@mail.ru)

**NUMERICAL SIMULATION OF MELTING OF A PURE GALLIUM  
IN A RECTANGULAR ENCLOSURE**

N.S. Bondareva

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. M.A. Sheremet

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [r0dniki@tpu.ru](mailto:r0dniki@tpu.ru)

**Annotation.** *A numerical analysis of melting of a pure metal inside a closed rectangular cavity with isothermal vertical walls has been performed. Mathematical study has been based on a numerical solution of the two-dimensional Boussinesq equations in terms of the dimensionless stream function, vorticity and temperature using the special formulation of the energy equation by finite difference method. Obtained results reflect the effects of temperature differences on the fluid flow and heat transfer.*

Анализ теплофизических процессов, связанных с фазовыми переходами, является составной частью многих практических задач, имеющих непосредственное отношение к металлургии и приборостроению. Процессы плавления и затвердевания также широко распространены в природе и вызывают большой интерес со стороны исследователей с целью более подробного описания изменения локальных характеристик.

Целью настоящего исследования является математическое моделирование нестационарного процесса плавления чистого галлия в замкнутой дифференциально обогреваемой прямоугольной полости в условиях термогравитационной конвекции.

Область исследования – прямоугольная полость, в начальный момент времени заполненная чистым металлом в твердом состоянии. Вертикальные изотермические стенки поддерживаются при различных температурах – левая стенка нагрета и имеет температуру выше температуры плавления, правая стенка имеет температуру ниже температуры плавления. Горизонтальные стенки являются теплоизолированными. В результате с ростом времени наблюдается плавление металла со стороны нагретой стенки.

Представленное физическое описание задачи математически формулируется на основе уравнений Буссинеска, где уравнение энергии записывается в энтальпийной формулировке [1].

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = -\omega \quad (1)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + v \frac{\partial \omega}{\partial y} = v \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right) + g\beta \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} + u \frac{\partial h}{\partial x} + v \frac{\partial h}{\partial y} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (3)$$

$$\text{Здесь } h = \begin{cases} \rho_s c_s T, & T < T_{\text{ред}} \\ \rho_s c_s T_{\text{ред}} + \rho_l L + \rho_l c_l (T - T_{\text{ред}}), & T \geq T_{\text{ред}} \end{cases}$$

Из уравнения энергии видно, что энтальпия терпит разрыв на границе фазового перехода при  $T = T_{\text{ред}}$ . Для того чтобы применить метод сквозного счета при решении уравнения энергии была

$$\text{введена сглаживающая функция [1]} \quad \varphi = \begin{cases} 0, & T < T_m - \eta \\ \frac{T - (T_m - \eta)}{2\eta}, & T_m - \eta \leq T \leq T_m + \eta \\ 1, & T > T_m + \eta \end{cases}$$

На основе введенной функции уравнение энергии в энтальпийной формулировке (3) заменяется уравнением энергии, записанным через температуру, при этом граница фазового перехода не участвует в решении полученной задачи в виде граничного условия.

Преобразованное уравнение энергии (3), а также уравнения гидродинамики (1), (2) в безразмерной форме принимают следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y^2} = -\Omega \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Omega}{\partial X} + V \frac{\partial \Omega}{\partial Y} = \sqrt{\frac{Pr}{Ra}} \left( \frac{\partial^2 \Omega}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Omega}{\partial Y^2} \right) + \frac{\partial \Theta}{\partial X} \quad (5)$$

$$\beta(\varphi) \left[ \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Theta}{\partial X} + V \frac{\partial \Theta}{\partial Y} \right] + Ste \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + U \frac{\partial \varphi}{\partial X} + V \frac{\partial \varphi}{\partial Y} \right] = \frac{\xi(\varphi)}{\sqrt{Ra \cdot Pr}} \left( \frac{\partial^2 \Theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Y^2} \right) \quad (6)$$

$$\text{где } \beta(\varphi) = \frac{\rho_s c_s}{\rho_l c_l} + \varphi \left( 1 - \frac{\rho_s c_s}{\rho_l c_l} \right), \quad \xi(\varphi) = \frac{\lambda_s}{\lambda_l} + \varphi \left( 1 - \frac{\lambda_s}{\lambda_l} \right).$$

Граничные и начальные условия подробно представлены в [1, 2].

Сформулированная краевая задача (4)–(6) с соответствующими краевыми условиями была решена численно методом конечных разностей на равномерной разностной сетке. Разработанный алгоритм решения был протестирован на множестве сеток, что позволило установить эффективные значения шагов по пространственным координатам и по времени.

На рис. 1а представлено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными [2] в виде положения границы фазового перехода внутри полости в различные моменты времени: 2 мин, 6 мин, 10 мин и 17 мин (точками отмечены данные эксперимента [2], сплошные линии – результаты расчета). На рис. 1б также представлены экспериментальные данные [2] в различные моменты времени, а на рис. 1в показано положение линии фазового перехода для тех же моментов времени, но полученное в результате численных расчетов [3]. Представленное сравнение отражает хорошее согласование полученных результатов с данными эксперимента. Наличие некоторого отклонения в положении границы фазового перехода на начальном временном этапе связано с некоторой анизотропией свойств

чистого галлия, который использовался в эксперименте. Подтверждением последнего факта является наличие более существенных отклонений, представленных на рис. 1в.

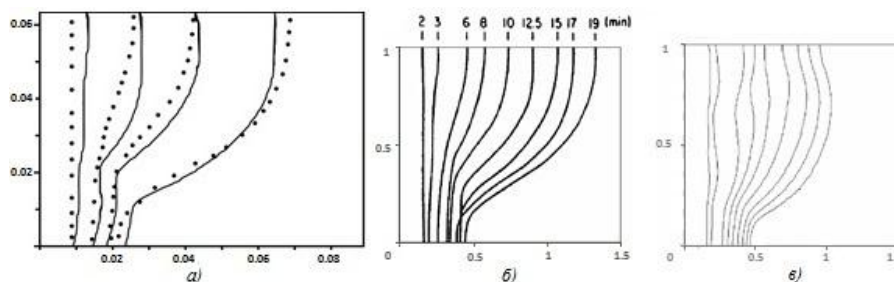


Рис. 1. Положение границы фазового перехода: а – сравнение полученных результатов с данными эксперимента [2]; б – экспериментальные данные [2]; в – результаты численного расчета [3]

В результате вычислений были получены распределения локальных и интегральных характеристик внутри полости в широком диапазоне изменения чисел Рэлея от  $2 \cdot 10^4$  до  $6.3 \cdot 10^5$  и Стефана от 24 до 770. Число Прандтля было установлено 0.0216.

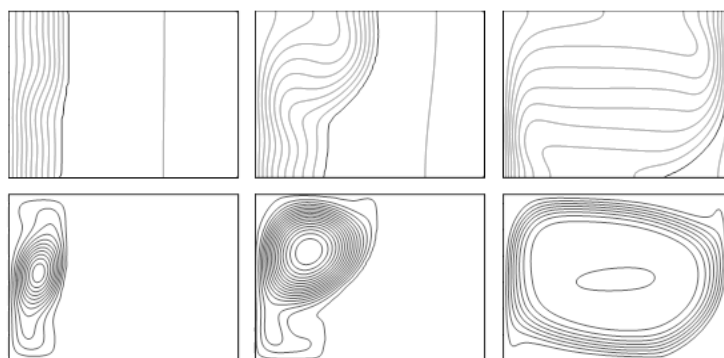


Рис. 2. Изотермы (сверху) и изолинии функции тока (снизу) при  $Ra = 2 \cdot 10^4$ ,  $10^5$  и  $6.3 \cdot 10^5$  (слева направо)

На рис. 2 изображены изолинии температуры и функции тока при различных температурных напорах в момент времени  $t = 40$  мин. Температура плавления галлия равна  $29.78^\circ\text{C}$ , при этом температура левой стенки изменялась от  $30.05^\circ\text{C}$  до  $38.35^\circ\text{C}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-31137 мол\_а) и Совета по грантам Президента РФ для молодых российских ученых (грант МД-6942.2015.8).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Belhamadia Y. An enhanced mathematical model for phase change problems with natural convection // International Journal of Numerical Analysis and Modeling. – 2012. – Vol. 3., № 2. – P. 192–206.
2. Gau C., Viscanta R. Melting and solidification of pure melting on a vertical wall // Journal of Heat Transfer. – 1986. – Vol. 108. – P. 174–181.
3. Аксенова А.Е., Вабищевич П.Н., Чуданов В.В., Чурбанов А.Г. Численные подходы к моделированию задачи диффузии/конвекции с учетом плавления // Численные исследования естественно-конвективных течений затвердевающей жидкости: Труды ИБРАЭ. – Москва, 2007. – Выпуск 2. – С. 71–87.

**СОПРЯЖЕННЫЙ АНАЛИЗ ГИДРОУПРУГОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТОВ  
КОНСТРУКЦИИ ТОПЛИВНОЙ ФОРСУНКИ**

С.Д. Замбалов

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. В.А. Скрипняк

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [zambalovsd@yandex.ru](mailto:zambalovsd@yandex.ru)**COUPLED ANALYSIS OF HYDROELASTIC INTERACTION CONSTRUCTIONAL ELEMENTS  
OF FUEL INJECTOR**

S.D. Zambalov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Skripnyak

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [zambalovsd@yandex.ru](mailto:zambalovsd@yandex.ru)

**Annotation.** The subject of research is injector using to preparation high viscosity fuels. Physical-mathematical model determining fluid flow and solid structure interactions are described. System approach including methods of deformable solid mechanics and computational fluid dynamics are proposed.

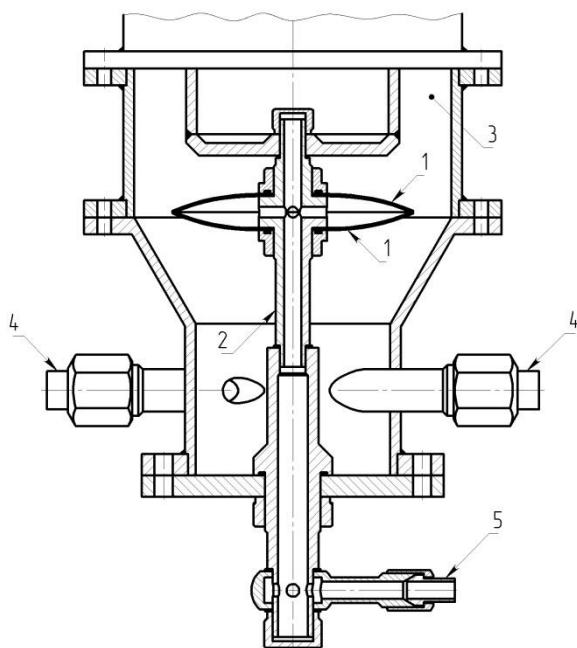


Рис. 1. Схема конструкции топливной форсунки

сжигания высоковязких видов котельного топлива с учетом повышенных требований по экологичности и энергоэффективности, является актуальной задачей

В данной работе рассматривается сопряженная задача определения рабочих параметров диспергирования паромазутной смеси и надежности деформируемых элементов конструкции на примере

На сегодняшний день основным источником тепловой и электрической энергии являются различные углеводородные топлива. Одним из распространенных видов топлива для котельных агрегатов электростанций, промышленных и бытовых печей, судовых котельных установок являются различные виды нефтяного мазута. Однако методы сжигания с использованием форсунок традиционных конструкций обладают рядом существенных недостатков. Например, высокая засоряемость топливных каналов форсунок, вследствие низких эксплуатационных характеристик мазута, значительное количество вредных выбросов в окружающую среду, связанных с неполным сгоранием сырья [1]. Таким образом, создание и разработка новых устройств для

топливной форсунки с щелевым соплом (рис. 1). В рамках создания единой вычислительной модели необходимо использовать системный подход, описывающий гидроупругое взаимодействие твердых тел и жидкости [2, 3]. Для равномерного заполнения камеры смешения мелкодисперсной смесью топлива и окислителя используется система диспергирования, основанная на комбинации пульсационного и аэродинамического методов распыления [4]. Паромазутная смесь через штуцер 5 подается в распределяющий стержень 2. Окислитель подается в камеру смешения 3 тангенциальным образом через штуцеры 4. При возникновении волнового импульса, создаваемого генератором пульсации давления, вогнутые пластины форсунки 1 испытывают кратковременную упругую деформацию, соприкасающиеся стенки расходятся и формируют щелевое сопло, через которое происходит подача диспергируемой смеси в камеру смешения с окислителем 3. При этом площадь истечения щелевого сопла является переменной и обусловлена взаимодействием пульсаций давления смеси с упругим откликом элементов конструкции. Компонентами топливной смеси являются топочный мазут марки М-100 ГОСТ 10585-99 и водяной пар в массовом соотношении 1:1. Упругие элементы конструкции 2 камеры распределения выполнены методом штамповки из конструкционной стали марки 30 ХГС ГОСТ 4543-71. Толщина пластин 1 мм, диаметр вогнутости 300 мм.

Сопряженная задача определения надежности элементов конструкции топливной форсунки включает в себя следующие одновременно решаемые задачи:

1. Определение динамических параметров движения жидкости и газа (распределение полей давлений и скоростей) и их влияния на механическое поведение элементов конструкции форсунки.

2. Определение структурного отклика конструкции на периодическую динамическую нагрузку (распределение напряжений и деформаций) и его влияния на технологические параметры диспергирования топливной смеси.

Для решения системы разрешающих уравнений использовался метод конечных элементов, реализованный в программном пакете ANSYS. Для задания выражений, связанных с сопряжением расчетных областей и перестройкой сеточного разбиения области в результате изменения положения стенок упругих элементов использовались пользовательские функции, написанные на языке APDL и CEL.

На рис. 2 представлены контуры распределения полей динамического, статического и полного давлений в момент времени 1,063 с, соответствующий максимальному раскрытию щелевого сопла.

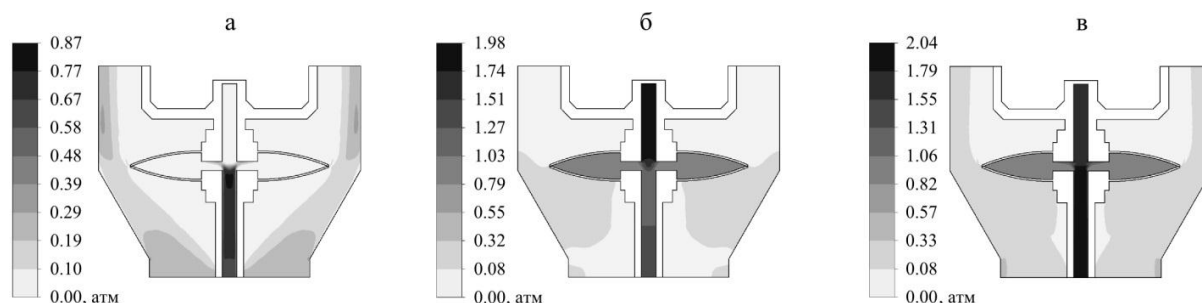


Рис. 2. Контуры распределения (а) динамического, (б) статического и (в) полного давления

Максимальное значение полного давления наблюдается в зоне распределяющего стержня 2 и составляет 2,04 атм. Возникающие зоны разрежения в окрестности деформируемых элементов 1, формируются в вихревой камере смешения за счет расходящегося потока окислителя.



Зависимости максимальных эквивалентных напряжений и перемещений элементов конструкции от времени представлены на рис. 3. Штриховыми линиями указаны результаты решения задачи в рамках теории упругости, когда влияние потока жидкости на конструкцию упрощенно учитывается путем задания равномерно распределенной, периодической по времени нагрузки в виде давления, т.е. без решения области сопряженной задачи, относящейся к механике жидкости и газа. Функции распределения указанных параметров имеют вид некоторой волновой функции и достигают максимума в момент максимального раскрытия щелевого сопла (1 с – результаты, полученные при решении задачи в рамках теории упругости; 1,063 с – решение сопряженной задачи). Такое смещение по времени обусловлено влиянием динамики течения диспергируемой жидкости на элементы конструкции топливной форсунки. При использовании единой вычислительной модели в рамках сопряженного анализа рассчитанные значения напряжений и перемещений на 10% и 15% меньше, чем при решении задачи только в рамках теории упругости соответственно.

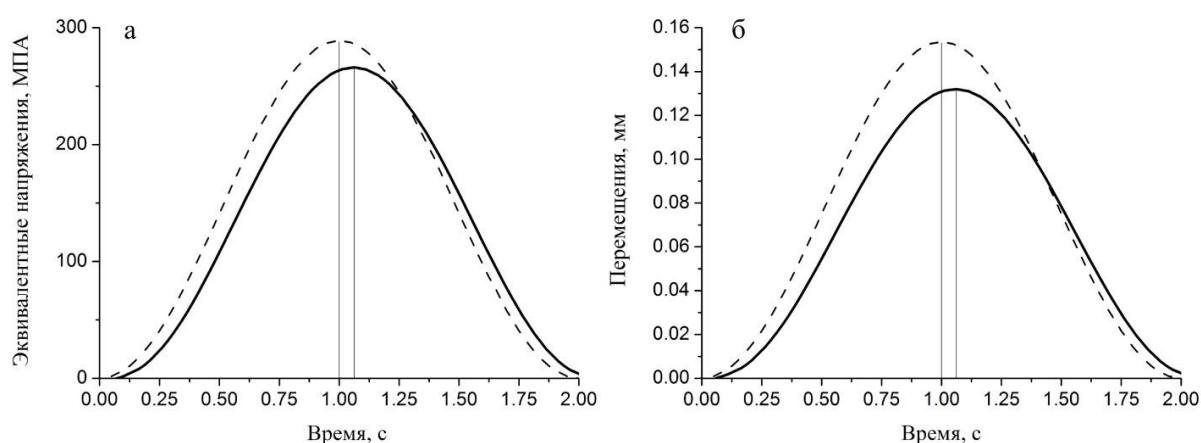


Рис. 3. Зависимость (а) максимальных эквивалентных напряжений и (б) перемещений от времени

В результате решения сопряженной задачи получены уточненные значения возникающих напряжений и параметров усталостной долговечности, что позволяет оптимально скорректировать используемый коэффициент запаса, увеличить эффективность работы устройства, продлить его долговечность, а также уменьшить массогабаритные характеристики прототипа конструкции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Забродин А.Г. и др. Анализ физико-механических свойств мазута и устройство для его эффективной подготовки и сжигания // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16. – №5. – С. 226-230.
2. Русаков С.В., Шуваев Н.В. Численное моделирование аэроупругого взаимодействия компрессорной лопатки с дозвуковым потоком воздуха в трёхмерной постановке // Вычислительная механика сплошных сред. – 2013. – Т.6. – №3. – С. 300-308.
3. Ковеня В.М. Некоторые тенденции развития математического моделирования // Вычислительные технологии. – 2002. – Т.7. – №2. – С. 59-73.
4. Коровина Н.В., Кудряшова О.Б., Антонникова А.А., Ворожцов Б.И. Распыление жидкости при импульсном воздействии // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т.56. – №9/3. – С. 169-172.

# АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ОЦЕНИВАНИЕ МОМЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРАЩЕНИЙ ЦЕН ПАРЫ USD/RUB

М.О. Кинева

Научный руководитель: доцент, к. ф-м. н. О.Л. Крицкий

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [mariakineva@mail.ru](mailto:mariakineva@mail.ru)

## ASYMPTOTIC ASSESSING OF MOMENTS OF THE PRICE DIFFERENCE DISTRIBUTION FOR PAIR USD/RUB

M.O. Kineva

Scientific Supervisor: As. Prof., Ph.D. O.L. Kritski

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

E-mail: [mariakineva@mail.ru](mailto:mariakineva@mail.ru)

**Annotation.** *The method of assessing of expected value and volatility when time goes to infinity is considered. The dependences found allow us to reduce the problem of solving to the system of stochastic differential equations to the searching for an analytical solution of the Fokker–Planck–Kolmogorov asymptotic equation. The algorithm constructed applied to the econometric analysis of price pair USD/RUB for the period from 01.09.2014 till 02.02.2015.*

В последнее десятилетие отмечается значительный рост числа исследований, связанных с изучением поведения сложных экономических систем и флуктуаций финансовых рынков. Одним из способов их исследования является непосредственный анализ высокочастотных эмпирических данных с использованием теории случайных процессов, примененной к ценовым приращениям вида:

$$\Delta x(t) = x(t + \Delta t) - x(t) \quad (1)$$

где  $x(t)$  – исходный стохастический процесс,  $\Delta t$  – временной лаг.

Определение статистических свойств приращений в (1) и имитационное моделирование их будущего поведения является центральной задачей динамики финансовых рынков. Для ее решения предложена теоретическая модель стохастической волатильности (SV) [6], включая модель Хестона [5].

В настоящей работе проводится асимптотическое оценивание и нахождение функциональной зависимости коэффициентов  $\mu$ ,  $\sigma$ ,  $\rho$ ,  $q$  модели стохастической волатильности вида:

$$d(\Delta x) = \mu(\Delta x, t)dt + \Delta\sigma(\Delta x, \Delta\sigma, t)dW_1,$$

$$d(\Delta\sigma) = g(\Delta x, \Delta\sigma, t)dt + q(\Delta x, \Delta\sigma, t)dW_2, \quad (2)$$

где  $\Delta x$  – ценовые приращения, удовлетворяющие (1),  $\mu$  – коэффициент дрейфа,  $\Delta\sigma = \sigma(t + \Delta t) - \sigma(t)$  – приращения волатильности,  $g$ ,  $q$  – некоторые непрерывные функции,  $dW_i$  – приращения винеровских процессов,  $i=1, 2$  с корреляцией  $\rho dt = \overline{dW_1, dW_2}$ ,  $t \in [t_0, T]$ .

Найденные таким образом параметры используются для нахождения асимптотического аналитического решения уравнения Фоккера–Планка–Колмогорова (УФПК).

Детерминация и нахождение функциональной зависимости данных коэффициентов является актуальной задачей, так как ни одна из известных моделей не описывает действительное поведение рынка, а учитывает только конечный набор его характеристик.

Построенный алгоритм позволяет описать поведение ценовых приращений и их волатильности для тиковых данных, зафиксированных в течение торговых сессий. При этом он применяется к анализу котировок пары USD/RUB. Были использованы тиковые десятиминутные и тридцатиминутные данные – всего 11580 значений рублевых цен доллара за период с 1 сентября 2014 г. по 2 февраля 2015 г. (данные предоставлены компанией Финам, <http://finam.ru>).

Статистический анализ эмпирических данных показывает наличие ненулевой автокорреляции временного ряда  $\Delta x_i$ , т.е. как правило, они являются зависимыми. Если  $\Delta x(t)$  – марковский случайный процесс, то безусловная плотность  $p(\Delta x_{i+1}, \Delta t_{i+1}, \Delta x_i, \Delta t_i)$  легко определяется через условную:

$$p(\Delta x_{i+1}, \Delta t_{i+1}, \Delta x_i, \Delta t_i) = p(\Delta x_i, \Delta t_i) p(\Delta x_{i+1}, \Delta t_{i+1} | \Delta x_i, \Delta t_i), \quad (3)$$

зная  $p(\Delta x_{i+1}, \Delta t_{i+1} | \Delta x_i, \Delta t_i)$  и  $p(\Delta x_i, \Delta t_i)$ ,  $i = 1, \dots, N$ , при  $\Delta t_i, \Delta t_{i+1} \rightarrow \infty$ , первое уравнение в (3) можно записать в виде УФПК [8]:

$$\frac{d}{d\tau} p(\Delta x, \tau) = \left[ -\frac{\partial}{\partial(\Delta x)} D_1(\Delta x, \tau) + \frac{\partial^2}{\partial(\Delta x)^2} D_2(\Delta x, \tau) \right] p(\Delta x, \tau), \quad (4)$$

где  $\tau = T/\Delta t$ ,  $t \in [t_0, T]$ ,  $D_1(\Delta x, \tau)$  и  $D_2(\Delta x, \tau)$  – коэффициенты дрейфа и волатильности приращений цен модели (2), определяемые как моменты условного распределения  $p(\Delta s, \tau + \Delta\tau, | \Delta x, \tau)$ :

$$D_k(\Delta x, \tau) = \frac{1}{k!} \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} M^{(k)},$$

$$M^{(k)} = \frac{1}{\Delta\tau} \int_{\Omega} (\Delta x' - \Delta x)^k p(\Delta x', \tau + \Delta\tau, | \Delta x, \tau) d(\Delta x'), \quad (5)$$

где  $k = 1, 2$ ,  $\Omega$  – область изменения  $\Delta x(t)$ .

Пусть найдены оценки  $D_1(\Delta x, \tau)$  и  $D_2(\Delta x, \tau)$ , которые в общем случае являются полиномами  $P_1(\Delta x)$  и  $P_2(\Delta x)$  степеней  $m$  и  $n$  соответственно. Подставляем их в УФПК (4). Тогда, если  $m \geq n$ , то решение УФПК при  $t \rightarrow \infty$  выходит на стационарное решение ОДУ

$$\frac{\partial}{\partial \Delta x} \left( P_1(\Delta x) p(\Delta x, \tau) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \Delta x} P_2(\Delta x) p(\Delta x, \tau) \right) = 0,$$

которое имеет вид

$$p(\Delta x, \tau) = \frac{C}{P_2(\Delta x)} \exp \left\{ -\int \frac{P_1(\Delta x)}{P_2(\Delta x)} d\Delta x \right\}, \quad (6)$$

где  $C$  – константа, определяемая из эталонного условия

$$C = \int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta x, \tau) d\Delta x = 1.$$

Уравнение (6) описывает асимптотическое поведение плотности распределения случайного процесса  $\Delta x$  или поведение хвостов плотности распределения.

Проведено асимптотическое оценивание модели стохастической волатильности, для чего аналитически решается УФПК (4) с определенными численно коэффициентами (5) относительно приращений цен и волатильностей при временном лаге  $\Delta\tau = 2$  и лагами при расчете волатильности  $\Delta t_1 = 1$ ,  $\Delta t_2 = 3$ . Для упрощения функциональной зависимости параметров модели к ним применяется нелинейная полиномиальная регрессия и находится их полиномиальная аппроксимация. Предложенный метод оценивания параметров был применен для нахождения функциональной зависимости коэффициентов модели (2) для тиковых десятиминутных и тридцатиминутных данных – всего 11580 значений рублевых цен доллара за период с 1 сентября 2014 г. по 2 февраля 2015 г. (данные предоставлены компанией Финам, <http://finam.ru>).

В результате проведенных вычислений при реализации предложенного метода были получены массивы значений коэффициентов и найдены функциональные зависимости коэффициентов моделей (2) и (6).

Следует отметить, что предложенный алгоритм оценки параметров модели в виде полиномиальной зависимости, дает единственное решение УФПК [8] и не ограничивает выбор вероятностного закона распределения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухбиндер Г.Л., Чистилин К.М. Стохастическая динамика котировок РАО ЕЭС // Математическое моделирование. – 2005. – Т. 17 - №2 – С. 119- 125.
2. Крицкий О.Л., Лисок Е.С. Асимптотическое оценивание коэффициентов модели стохастической волатильности // Прикладная эконометрика, 2007, т. 2, №2, с. 3 – 12.
3. Friedrich R. How to Quantify Deterministic and Random Influences on the Statistics of the Foreign Exchange Market // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84 - № 22. – P. 5224.
4. Ait-Sahalia Y., Kimmel R. Maximum likelihood estimation of stochastic volatility models // Journal of Financial Economics. – 2007. - № 83 – P. 413- 452.
5. Moodley N. The Heston Model: A Practical Approach with Matlab Code: Bachelor of Science Honours, Faculty of Science. – Johannesburg, 2005. – 53 p.
6. Shepherd N., Harvey A. An assessing of stochastic volatility model coefficients // Journal of Business and Econ stat. – 1996. – v.14. – P. 429–434.
7. Gatheral J., Lynch M. Stochastic Volatility and Local Volatility: Case Studies in Financial Modelling Course Notes, Courant Institute of Mathematical Sciences, Fall Term, 2002 – 18 p.
8. Schobel R., Zhu J. Stochastic Volatility With an Ornstein–Uhlenbeck Process: An Extension // European Finance Review. – 1999 - №3 – P. 23.

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ГРАФОВ И КОРРЕЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА К  
ПОРТФЕЛЬНОМУ ИНВЕСТИРОВАНИЮ**

П.В. Борцова

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент М.Е. Семенов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: poly.bortsova@yandex.ru

**APPLICATIONS OF GRAPH THEORY AND CORRELATION ANALYSIS  
FOR PORTFOLIO INVESTMENT**

P.V. Bortsova

Scientific Supervisor: PhD, Associate prof. M.E. Semenov

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

E-mail: poly.bortsova@yandex.ru

**Annotation.** *The aim of research is to find an optimal portfolio that combines high profit and low risk level. The shares selection criterion during the portfolio creation is based on negative correlation of shares price. The illustrative example of the forming procedure of investment portfolio has been done. The average daily expected yield and the risk for formed portfolios were calculated then the optimal portfolio was selected.*

Портфельный подход к инвестированию на рынке ценных бумаг является ключевым способом вложений денежных средств как для частных трейдеров, так и крупных компаний. Сущность портфельного инвестирования состоит в оптимальном распределении средств между различными группами активов (ценные бумаги с фиксированным доходом, рискованные бумаги и производные инструменты). Оптимальность заключается в нахождении определенного процентного соотношения между надежностью и доходностью ценных бумаг, входящих в портфель. В зависимости от того, какие требования предъявлены при формировании портфеля, инвестор может вложить весь свой капитал лишь в одну ценную бумагу, что повлечет за собой высокий уровень риска, или же распределить средства между несколькими активами, тем самым обеспечить стабильность.

Цель работы – нахождение оптимального портфеля, сочетающего высокую прибыль и относительно низкий уровень рисков. Критерий отбора акций при составлении портфеля основан на отрицательной коррелированности цен акций.

Для реализации поставленной цели были поставлены и решены пять следующих задач.

1. Сбор исходных данных.

В качестве исходных данных были использованы ежедневные цены закрытия (Close) акций 14 российских компаний: 1) AFLT, 2) SIBN, 3) MGNT, 4) MFON, 5) ROSB, 6) TRNFP, 7) TAER, 8) SBER, 9) RTKM, 10) ROSN, 11) MTSS, 12) LKOH, 13) GAZP, 14) VTBR, в период с 06.01.2014 по 01.12.2014. Сведения о ценах акций получены с <http://export.rbc.ru>.

2. Определение линейной связи временными рядами, составленными из цен акций.

На основе полученных данных была построена матрица корреляции. При этом если коэффициент корреляции между двумя временными рядами  $\rho \geq 0.71$ , то между ценами акций наблюдается положительная линейная связь: цены этих акций изменяются однонаправленно. Если  $\rho \leq -0.71$ , то изменение цен акций происходит в противоположных направлениях: цена одной акции растет, а другой акции падает. Если  $|\rho| < 0.71$ , то между ценами активов линейная связь отсутствует, так как в этом случае менее коэффициент детерминации  $\rho^2 < 0.5$ .

Отсюда следуют, что для минимизации рисков портфеля необходимо, чтобы цены акций, включаемых в портфель, были некоррелированы между собой.

### 3. Визуальное представление полученного портфеля ценных бумаг.

Если представить компании как вершины графа, а ребрам, соединяющим эти вершины, приписать веса равные коэффициенту корреляции между соответствующими ценами акций, то на основе матрицы корреляции представляется возможным построение полного взвешенного графа, в котором каждая вершина соединена с любой другой, а каждому ребру поставлено в соответствие некоторое конкретное число. На рис. 1 представлен полный граф и его минимальное покрывающее дерево. Номера вершин от 1 до 14 соответствуют четырнадцати выбранным компаниям.

### 4. Построение минимального покрывающего дерева.

Для получения конечного результата необходимо на основе полного взвешенного графа (рис. 1), построенного по матрице корреляции, найти минимальное покрывающее дерево, под которым понимается граф, имеющий минимальный вес [1]. Минимальное покрывающее дерево (рис. 1) найдено по алгоритму Крускала в пакете Wolfram Mathematica.

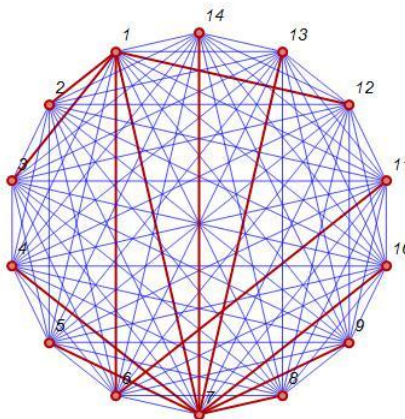


Рис. 1. Полный граф и его минимальное покрывающее дерево. Ребра дерева выделены красным

### 5. Формирование портфеля ценных бумаг.

Для нахождения оптимального портфеля будем последовательно включать в него те активы, цены которых имеют наименьшую корреляцию друг с другом. Выбор начнем с компании AFLT. Учитывая то, что весь имеющийся капитал для каждого из портфелей был разделен на равные доли, найдем среднюю ожидаемую дневную доходность и риск портфеля.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Ожидаемая доходность портфеля  $\overline{r_p}$ , состоящего из  $N$  ценных бумаг, вычисляется по формуле:

$$\overline{r_p} = \sum_{i=1}^N D_i \cdot \overline{r_i}, \text{ где } D_i \text{ и } \overline{r_i} - \text{доля и средняя дневная доходность } i\text{-ой ценной бумаги соответственно.}$$

Риск портфеля определяется среднеквадратическим отклонением фактической доходности портфеля от ожидаемой по формуле:  $\sigma_p = \sum_{i=1}^N D_i \cdot \sigma_i$ , где  $\sigma_i$  - среднеквадратическое отклонение для  $i$ -ой ценной бумаги в портфеле  $p$ . Результаты вычислений представлены в табл. 1.

Таблица 1

*Средняя ожидаемая дневная доходность и ожидаемые риски портфелей*

№	Состав портфеля	Средняя ожидаемая дневная доходность, %	Ожидаемый риск, %
1	AFLT, TAER	-0,07	2,15
2	AFLT, TAER, MGNT	0,01	2,24
3	AFLT, TAER, MGNT, SBER	-0,02	2,26
4	AFLT, TAER, MGNT, SIBN	0,02	2,08
5	AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP	0,06	2,03
<b>6</b>	<b>AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP, LKOH</b>	<b>0,07</b>	<b>1,95</b>
7	AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP, LKOH, SBER	0,04	2,00
8	AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP, LKOH, ROSN	0,06	1,86
9	AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP, LKOH, MFON	0,06	1,97
10	AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP, LKOH, GAZP	0,06	1,94
11	AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP, LKOH, VTBR	0,06	2,01
12	AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP, LKOH, ROSB	0,07	2,26
13	AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP, LKOH, RTKM	0,06	1,99

Из полученных результатов видно, что средняя ожидаемая дневная доходность имеет тенденцию к увеличению до портфеля №6 (выделен жирным в табл. 1), состоящего из акций шести компаний, имеющих наименьшую корреляцию с акциями компании AFLT. При включении в этот портфель активы компаний, имеющих минимальную корреляцию с TAER, ожидаемая доходность в среднем снижается на 0,01% и остается стабильной, в то время как ожидаемый риск в среднем увеличивается на 0,05% относительно риска портфеля №6, состоящего из акций компаний AFLT, TAER, MGNT, SIBN, TRNFP, LKOH.

В результате применения теории графов и корреляционного анализа сформирован портфель, включающий шесть акций: ОАО «Аэрофлот», ОАО Авиакомпания «ТРАНСАЭРО», ОАО «Газпром нефть», ПАО «Магнит», ОАО «АК «Транснефть», ОАО «Лукойл». Уровень ожидаемой дневной доходности составляет 0,07%, при ожидаемом уровне риска 1,95%.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sitabhra Sinha, Raj Kumar Pan. Uncovering the Internal Structure of the Indian Financial Market: Cross-correlation behavior in the NSE [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://arxiv.org/pdf/0704>.



**ОБНАРУЖЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ СКАЧКОВ ЦЕН ВАЛЮТНЫХ ПАР  
И КОТИРОВОК НЕФТИ МАРКИ BRENT ПРИ ВНУТРИДНЕВНОЙ**

В.Р. Даутбаева

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент О. Л. Крицкий

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

E-mail: [valera\\_anime@mail.ru](mailto:valera_anime@mail.ru)

**DETECTION OF STATISTICALLY SIGNIFICANT JUMPS IN THE PRICES OF CURRENCY  
PAIRS AND PRICE OF BRENT OIL IN INTRADAY**

V. R. Dautbayeva

Scientific Supervisor: PhD, Associate prof. O. L. Kritski

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

E-mail: [valera\\_anime@mail.ru](mailto:valera_anime@mail.ru)

**Annotation.** In this work, for the currency pair EUR/USD and crude oil Brent identify intraday jumps, using statistical methodology, the estimated number of hops, which allows to identify arbitrage opportunities, testable statistical hypotheses about the presence of abrupt changes within the trading days in the calculations for time intervals of different lengths, the calculated average jumps, average yields and real rates of return over the sample period. And as we perform the comparison on the most profitable investment between the currency pair Euro/Dollar and Brent.

Цель данной работы: обнаружение статистически значимых скачков цен валютных пар и котировок нефти марки Brent при внутридневной торговле.

Было проведено исследование внутридневных приращений валютной пары Евро/Доллар и котировок нефти марки Brent. За период с 30 июня 2014 года по 31 декабря 2014 года.

Дальнейший ход работы будет представлен на примере котировок валютной пары Евро/Доллар.

На рисунке (1) представлены котировки валютной пары Евро/Доллар за период с 30 июня 2014 года по 31 декабря 2014 года.



Рис. 1. Котировки валютной пары Евро/Доллар за период с 30.06.14 по 31.12.14

Периодичность данных составила 60 минут, 30 минут и 5 минут. Для каждого из периодов были рассчитаны соответствующие внутридневные приращения по формуле (1),

$$r_{i,t,j} = p_i(t-1+j/M) - p_i(t-1+(j-1)/M), j=1,2,...,M \quad (1)$$

затем была вычислена реализованная вариация по формуле (2)

$$RV_{i,t} = \sum_{j=1}^M r_{i,t,j}^2 \quad (2)$$

и так же был вычислен показатель квадратичной вариации по формуле (3).

$$BV_{i,t} = \mu_1^{-2} \left( \frac{M}{M-1} \right) \sum_{j=2}^M |r_{i,t,j}| |r_{i,t,j-1}|, \quad (3)$$

где  $\mu_1 = \sqrt{2/\pi} \approx 0.7979$

Таким образом, вклад в полную вариацию может быть оценен показателем относительного скачка и вычислен по формуле (4).

$$RJ_{i,t} = \frac{RV_{i,t} - BV_{i,t}}{RV_{i,t}} \quad (4)$$

Выдвигая статистическую гипотезу о наличии хотя бы 1 скачка и принимая во внимание нормальный закон распределения z-статистики, было оценено количество дней, в которых наблюдались значимые всплески цен активов.

Тестовая статистика рассчитывалась по формулам (5), (6). [1]

$$z_{i,t} = \frac{RJ_{i,t}}{\sqrt{(v_{bb} - v_{qq}) \frac{1}{M} \max\left(1, \frac{TP_{i,t}}{BV_{i,t}^2}\right)}}, \quad (5)$$

где  $v_{qq} = 2$ ,  $v_{bb} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 + \pi - 3 \approx 2.6090$ ,

$$TP_{i,t} = \mu_{4/3}^{-3} M \left( \frac{M}{M-2} \right) \sum_{j=3}^M |r_{i,t,j}|^{4/3} |r_{i,t,j-1}|^{4/3} |r_{i,t,j-2}|^{4/3} \quad (6) \quad 1/3 = 2^{2/3} \Gamma\left(\frac{7}{6}\right) / \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \approx 0.8309$$

В таблице (1) вы можете видеть количество дней, в которых наблюдались значимые всплески цен валютной пары Евро/Доллар и котировок нефти марки Brent для каждого из периодов.

Таблица 1

Количество дней со всплесками цен валютной пары Евро/Доллар (из 182 и из 156 возможных)

	60 минут	30 минут	5 минут
Евро/Доллар	17	46	86
Brent	13	38	71

Анализируя данные в таблице (1), можно сделать вывод, что с увеличением длины временного интервала уменьшается количество арбитражных возможностей.

Далее проводим статистическую проверку гипотез о наличии хотя бы (1) значимого скачка внутри торгового дня для валютной пары Евро/Доллар.

В Таблице (2) приведены величины скачков и их количества для валютной пары Евро/Доллар на рассматриваемых интервалах времени.

Таблица 2

*Распределение величин скачков для различных временных интервалов для валютной пары Евро/Доллар*

	5 мин	30 мин	60 мин
Размер скачка	Количество скачков	Количество скачков	Количество скачков
Общее количество	38437	6467	3245
Без изменений	21578	3456	1579
< 0,1	3342	663	287
0,1 – 0,3	5865	854	474
0,3 – 0,5	6964	1200	719
0,5 – 0,7	567	231	155
0,7 <	121	63	31

Основываясь на таблице (2) можно отследить среднюю величину скачка и среднюю доходность валютной пары Евро/Доллар. Значения приведены в таблице (3).

Таблица 3

*Средние величины скачков и доходностей валютной пары евро/доллар*

	5 мин	30 мин	60 мин
Средняя величина скачка, %	0,11	0,12	0,14
Общее количество скачков	38437	6467	3245
Средняя доходность за весь период, %	4228	776	454

Анализ таблицы (3) показывает, что с увеличением длины временного интервала наблюдается увеличение средней величины скачка, однако средняя доходность снижается.

Дальнейшим действием стало сравнение между котировками валютной пары Евро/Доллар с котировками нефти марки Brent. В ходе данного сравнения для котировок нефти марки Brent так же были выявлены внутридневные скачки, с помощью статистической методологии, оценено количество скачков, что позволило выявить арбитражные возможности для инвесторов, для получения дополнительной прибыли на фондовом рынке, проверены статистические гипотезы о наличии резких изменений внутри торговых дней при расчетах на временных интервалах различной длины, вычислены средние скачки, средние доходности, а так же истинные доходности за рассматриваемые периоды.

На основе данной работы можно сделать вывод: что наиболее правильным решением является вложение в валютную пару евро/доллар, чем вложение в нефть марки Brent.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tim Bollerslev, Tzuo Hann Law, George Tauchen. Risk, jumps, and diversification. — Journal of Econometrics 144 (2008) 234–

**МНОГОМЕРНЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАЧЕСТВА УСПЕВАЕМОСТИ  
СТУДЕНТОВ ПО ВЫСШЕЙ МАТЕМАТИКЕ**

Д.А. Новосельцева

Научный руководитель: доцент, к ф.-м. н. А.А. Михальчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [dary\\_2503@mail.ru](mailto:dary_2503@mail.ru)

**MULTIVARIATE STATISTICAL ANALYSIS OF THE QUALITY OF STUDENT  
PERFORMANCE ON HIGHER MATHEMATICS**

Novoseltseva D.A.

Scientific Supervisor: As. Prof., PhD A.A. Mikhalechuk

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

E-mail: [dary\\_2503@mail.ru](mailto:dary_2503@mail.ru)

**Annotation.** *In this article we construct a factor model of educational indicators on the example of the Energy Institute (ENIN) at Tomsk Polytechnic University (TPU). On the basis of the factor model, the cluster model was built 19 training groups ENIN.*

В условиях усовершенствования современного высшего образования в России основным направлением его модернизации является улучшение качества обучения и контроля знаний [1]. В данной работе, аналогично заочной форме обучения [2], выполнен многомерный статистический анализ результатов оценивания знаний по высшей математике в объеме первого семестра 422-х студентов 19-ти групп очной формы обучения ЭНИН ТПУ (группы 5Б31-4 направления подготовки «Теплоэнергетика и теплотехника»; 5А31-6, 5Г31-5 – «Электроэнергетика и электротехника»; 5В31-2 – «Энергетическое машиностроение»; 5О31-2 специальности «Атомные станции: проектирование, эксплуатация и инжиниринг»). Рассмотрение проведено в системе 6-ти показателей: ЕГЭм – результаты единого государственного экзамена по математике, ЕГЭп –общая сумма баллов абитуриента, ВТ – результаты входного тестирования по математике, АТТ1 – результаты текущей аттестации по высшей математике в середине семестра, АТТ2 – итоги текущей аттестации по высшей математике в конце семестра, и ЭКЗ – результаты классического семестрового экзамена. Все числовые результаты показателей преобразованы в единую 5-балльную шкалу. Таким образом, созданная в MS Excel база данных впоследствии использовалась в пакете Statistica для статистического анализа данных.

В рамках корреляционного анализа обнаружены высоко значимые (на уровне значимости  $p < 0,0005$ ) положительная корреляционная зависимость между АТТ1, АТТ2 и ВТ, а также ЕГЭм и ЕГЭп. Коэффициенты парных корреляции Пирсона  $r$  и Спирмена  $R$  приведены в табл.1. Также выявлены незначимые различия между значениями  $R$  и  $r$  (например, для АТТ1-АТТ2  $R \approx 0,68$  и  $r \approx 0,71$  различаются незначимо на уровне значимости  $p \approx 0,47 > 0,10$ , для ЕГЭм-ЕГЭп  $R \approx 0,72$  и  $r \approx 0,77 - p \approx 0,1024$ ). Учитывая корреляционную зависимость исходных показателей (АТТ1, АТТ2 и ВТ; ЕГЭм и ЕГЭп) на

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

основании факторного анализа проведено уменьшение их количества до трех (Фегэ, Фатт и Фэкз) и проведена интерпретация новых переменных по нагрузкам, определяющим корреляции между факторами и показателями (табл.2).

Таблица 2

Корреляционная матрица коэффициентов Пирсона  
(верхняя правая треугольная матрица) и Спирмена  
R(нижняя левая

перемен.	ВТ	АТТ1	АТТ2	ЭКЗ	ЕГЭм	ЕГЭп
ВТ	1	0.38	0.51	0.27	0.15	0.23
АТТ1	0.39	1	0.71	0.33	0.11	0.12
АТТ2	0.51	0.68	1	0.46	0.1	0.14
ЭКЗ	0.27	0.26	0.38	1	0.03	0.056
ЕГЭм	0.13	0.11	0.11	0.02	1	0.77
ЕГЭп	0.21	0.12	0.12	0.069	0.72	1

Таблица 2

Вращаемые факторные нагрузки в  
полученной 3-х факторной модели ЭНИН

Перемен.	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
ВТ	<b>0,770</b>	0,182	-0,011
АТТ1	<b>0,806</b>	0,038	0,232
АТТ2	<b>0,830</b>	0,046	0,358
ЭКЗ	0,206	0,022	<b>0,959</b>
ЕГЭм	0,039	<b>0,938</b>	0,019
ЕГЭп	0,100	<b>0,936</b>	0,019
Общ.дис.	1,984	1,793	1,102
Доля общ.	0,331	0,299	0,184

Из табл.2 видно, что высокие факторные нагрузки первоначальных показателей разделились по факторам таким образом: фактор 1 – фактор аттестации Фатт характеризуется положительной корреляционной связью с ВТ, АТТ1, АТТ2 и интерпретируется как фактор текущей успеваемости; фактор 2 – фактор вступительных испытаний Фегэ характеризуется положительной корреляционной связью с ЕГЭм, ЕГЭп и интерпретируется как фактор вступительных испытаний; фактор 3- фактор семестрового экзамена Фэкз характеризуется положительной корреляционной связью прежде всего с

ЭКЗ и интерпретируется как фактор экзаменационного контроля.

Для проведения дальнейшего анализа ЭНИН в рамках полученной 3-х факторной модели найдены значения наблюдений в новой системе факторных координат. В построенном 3-х мерном факторном пространстве {Фегэ, Фатт, Фэкз} проведена кластеризация 19-и учебных групп ЭНИН по их групповым средним, и построено иерархическое дерево (рис.1).

В результате получено разбиение 19 групп на 6

кластеров. Согласно дисперсионному анализу, кластеры групп студентов различаются высоко значимо по фактору Фатт (уровень значимости  $p \approx 0,00003 < 0,0005$ ) и Фэкз (уровень значимости  $p \approx 0,00015 < 0,0005$ ); сильно значимо по Фегэ (на уровне значимости  $0,0005 < p \approx 0,0011 < 0,0050$ ).

Согласно апостериорному критерию наименьших значений разности можно упорядочить по убыванию факторных средних однородные (различающиеся незначимо) для каждого фактора группы кластеров:

Фегэ: {K4}, {K6, K1, K2, K3}, {K5};

Фатт: {K4, K2}, {K5, K1}, {K3, K6};

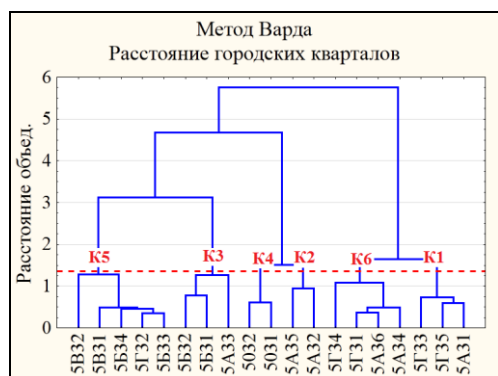


Рис. 1. Дендрограмма групп в {Фегэ, Фатт, Фэкз}

Фэкз: {K3, K4}, {K4, K5}, {K2, K6}, {K6, K1}.

Ранговый критерий Краскела–Уоллиса смягчает эти различия:

Фегэ: {K4, K6, K1, K2, K3}, {K1, K2, K3, K5};

Фатт: {K4, K2, K5, K1}, {K5, K1, K3, K6};

Фэкз: {K3, K4, K5, K2}, {K4, K5, K2, K6, K1}.

Итоги кластерного анализа наблюдений по совокупности факторов, учитывая результаты множественных сравнений кластерных средних для каждого фактора, дают возможность провести классификацию наблюдений в порядковой шкале стандартизованных измерений, считая в качестве уровня «Выше среднего» – стандартизованный интервал ( $> +0,5$ ), «Средний» –  $(-0,5; +0,5)$ , «Ниже среднего» –  $(< -0,5)$ .

Из рис.2 видно, что, например, по фактору Фэкз группы студентов K1 и K6 демонстрируют уровень знаний «ниже среднего», группы студентов K2 и K5 – «средний», а группы студентов K3 и K4 имеют уровень знаний «выше среднего». Анализируя таким образом уровни знаний групп студентов также по

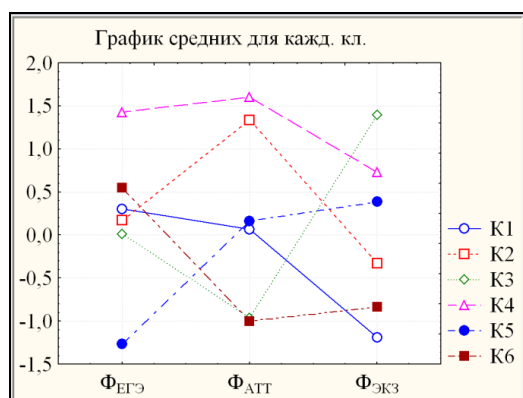


Рис.2. График средних для каждого кластера

факторам Фатт и Фэкз, можно заключить на основании дисперсионного анализа повторных испытаний, что группы кластера K5 имеют положительную высоко значимую текущую динамику (Фегэ и Фатт различаются высоко значимо на уровне значимости  $p \approx 0,0002 < 0,0005$ ) и стабильную экзаменационную (Фатт и Фэкз различаются незначимо на уровне значимости  $p \approx 0,47 > 0,10$ ); группы кластера K1 – стабильную текущую ( $p \approx 0,55 > 0,10$ ) и статистически значимую ( $0,005 < p \approx 0,0096 < 0,050$ ) отрицательную

экзаменационную; а остальные – в разной степени нестабильную: K2 – положительную статистически значимую ( $0,005 < p \approx 0,008 < 0,050$ ) текущую и отрицательную высоко значимую ( $p \approx 0,0007$ ) экзаменационную, K3 – отрицательную статистически значимую ( $0,005 < p \approx 0,020 < 0,050$ ) текущую и положительную высоко значимую ( $p \approx 0,00001 < 0,0005$ ) экзаменационную K4 – стабильную незначимую ( $p \approx 0,25 > 0,10$ ) текущую и отрицательную статистически значимую ( $0,005 < p \approx 0,042 < 0,050$ ) экзаменационную.

Построенные факторная и кластерная модели образовательного пространства могут быть применены при проведении мониторинга академической успеваемости студентов вузов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баронин С.А., Сюзев К.С. Основные проблемные ситуации высшего образования // Высшее образование в России. –2013. – № 1. –С. 110-115.
2. Арефьев В. П., Михальчук А. А., Филипенко Н. М. Многомерные статистические методы оценивания знаний в системе заочного инновационного обучения [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. – 2014 – №. 2. – С. 1-8. - Режим доступа: <http://www.science-education.ru/116-12658>

**УПРАВЛЕНИЕ РИСКОМ ВЕРОЯТНОСТИ ДЕФОЛТА СУБЪЕКТОВ РФ**

А.В. Герман

Научный руководитель: профессор, д. т. н. А.А. Мицель

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [Anuto4ka70@yandex.ru](mailto:Anuto4ka70@yandex.ru)

**RISK MANAGEMENT PROBABILITY OF DEFAULT SUBJECT OF RUSSIA**

A.V. German

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Mitsel

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

E-mail: [Anuto4ka70@yandex.ru](mailto:Anuto4ka70@yandex.ru)

**Annotation.** *The costs of the procedure of rating high enough and not always justified because low credit ratings are not welcome, as they indicate a high probability of default. Therefore, there is a risk of failure from the assigned rating. In this regard, the subjects must not only know your prospective rating before paying him the money the agency, but also how to change the factors affecting the level of rating, to obtain the necessary credit rating value (probability of default).*

Получение кредитного рейтинга - это один из наиболее распространенных способов повышения инвестиционной привлекательности долговых обязательств компаний и органов власти. Кредитный рейтинг региона - комплексная оценка способности региональных органов государственной и местной власти к полному и своевременному выполнению долговых обязательств по обслуживанию и погашению займов с учетом прогноза возможных изменений экономической среды и социально-политической ситуации. Кредитный рейтинг отражает мнение аналитиков агентств о платежеспособности субъекта РФ на момент присвоения рейтинговой оценки.

В общем смысле, кредитный рейтинг представляет собой уровень кредитоспособности. Его основным предназначением является предоставление предполагаемым кредиторам или вкладчикам информации о том, с какой вероятностью будет произведена своевременная выплата взятых финансовых обязательств. Кредитный рейтинг рассчитывается рейтинговыми агентствами на основе настоящей и прошедшей финансовой истории. Эти агентства могут быть, как регионального уровня или отраслевого, то есть специализирующиеся на конкретном географическом регионе или отрасли, так и международные рейтинговые агентства, к которым относится Standard & Poors, Moody's и Fitch.

Кредитный рейтинг - относительная величина, в связи с этим, необходимо учитывать особенности каждого конкретного участника рынка. Низкий кредитный рейтинг является нежелательным для субъекта, так как говорит о высоких рисках невыплаты занимаемых им средств.

Основным риском, с которым сталкиваются региональные и муниципальные органы власти при управлении долговыми обязательствами является риск рефинансирования, который оценивается международными рейтинговыми агентствами как составной элемент кредитного качества заемщика при



присвоении ему рейтинга кредитоспособности [1]. Для оценки риска рефинансирования обычно используют оценку кумулятивной вероятности дефолта по долговым обязательствам, что в экономическом смысле является сопоставимым понятием [1].

Таблица 1

Оценка кумулятивной вероятности дефолта

Standard&Poor's		Moody's Investors Service		Fitch ratings	
Рейтинг	Вероятность дефолта	Рейтинг	Вероятность дефолта	Рейтинг	Вероятность дефолта
AAA	0,05	Aaa	0,00	AAA	0,01
AA+	0,00	Aa1	0,00	AA+	0,02
AA	0,00	Aa2	0,06	AA	0,06
AA-	0,18	Aa3	0,19	AA-	0,08
A+	0,16	A1	0,33	A+	0,21
A	0,14	A2	0,14	A	0,23
A-	0,35	A3	0,25	A-	0,33
BBB+	0,59	Baa1	0,52	BBB+	0,42
BBB	0,71	Baa2	0,60	BBB	0,79
BBB-	0,99	Baa3	1,34	BBB-	1,82
BB+	3,15	Ba1	3,86	BB+	3,20
BB	4,13	Ba2	5,05	BB	4,75
BB-	6,79	Ba3	11,89	BB-	7,77
B+	10,43	B1	14,81	B+	11,68
B	20,41	B2	20,28	B	15,11
B-	22,37	B3	27,27	B-	20,32
CCC - C	33,11	Caa1-C	34,23	CCC+	26,37
				CCC	24,79
				CCC-	38,38

Согласно методологии рейтинговых агентств наряду с показателем, характеризующим доходы без учета безвозмездных поступлений, является доля прямого долга в общем объеме долга и срок долга. Помимо этого на кредитоспособность влияет еще ряд показателей, характеризующих состояние экономики, населения, качество управления и прочие, такие как:

- прямой долг;
- условный долг;
- общий объем доходов бюджета;
- объем безвозмездных поступлений;
- расходы бюджета(для расчета дефицита);
- объем расходов на обслуживание долга;
- валовый региональный продукт.

При том, что затраты на процедуру присвоения рейтинга достаточно высокие и не всегда оправданы, поскольку низкие кредитные рейтинги не приветствуются, так как они говорят о высокой вероятности дефолта, существует риск отказа от присвоенного рейтинга. В связи с этим, субъектам необходимо не только узнать свой предполагаемый рейтинг до того, как заплатят за него деньги агентству, но и как изменить факторы, влияющие на уровень рейтинга, для получения необходимого значения кредитного рейтинга (вероятности дефолта) [3].

Для реализации данной задачи была построена регрессионная модель вида:

$$k_1 + (x_1 + x_2) * k_2 + x_3^2 * k_3 + x_4^2 * k_4 + (x_5 + x_7) * k_5 + x_6 * k_6 + x_8 * k_7 = y$$

Дальше предполагается, что выделенные 9 факторов, наиболее критичные для оценки риска рефинансирования, оказывающие влияние на уровень рейтинга. Пусть значения этих факторов вышли за нижние границы допустимых и необходимо изменить их значения, чтобы избежать низкого кредитного рейтинга. Для этого нам необходимы инвестиции в регион.

Обозначим за  $y_i(t), i = 1 \dots 9$  показатели в момент времени  $t, t = 1 \dots T - 1$ , где  $T$  - планируемый момент времени выхода региона из критического состояния;  $y_i^0(t)$  - плановые значения факторов, соответствующих устойчивому состоянию;  $V(t)$  - вероятность дефолта, которую должен иметь регион;  $V^0(t)$  - плановая вероятность, необходимая для устойчивого функционирования.

Зависимость вероятности от времени необходимо представить в виде множественной регрессии  $V(t) = \sum_{i=1}^n a_i y_i(t)$ , где  $a_i$  - коэффициенты регрессии.

Величины  $u_i(t) = a_i y_i(t)$  можно рассматривать как вклад, обусловленный  $i$ -м показателем деятельности региона. Тогда  $V(t) = \sum_{i=1}^n u_i(t)$ .

Зависимость плановой вероятности можно выразить как  $V^0(t+1) = (1 + \mu_0)V^0(t)$ , где  $\mu_0$  - темп инфляции.

Зависимость  $V(t)$  представим в форме  $V(t) = \sum_{i=1}^n (1 + \mu_0)u_i(t) = V(t) + \sum_{i=1}^n \mu_i u_i(t)$ , где  $\mu_i(t)$  - параметр необходимого изменения вероятности, обусловленной  $i$ -м фактором деятельности.

Закон управления определим в виде  $u(t) = K1(t)V(t) + K2V^0(t) = K(t)x(t)$ , где  $x(t) = (V(t), V^0(t))^T$ ;  $K(t) = (K1(t), K2(t))$  - матрица коэффициентов обратной связи. В итоге, будем иметь  $x(t+1) = (A(t) + B(t)K(t))x(t)$ , где  $A(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 + \mu_0(t) \end{pmatrix}$ ,  $B(t) = \begin{pmatrix} \mu_1(t) & \dots & \mu_n(t) \\ 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}$

Дальше необходимо будет ввести функционал который будет характеризовать качество процесса слежения за плановой вероятностью. Минимизируя этот функционал, будем обеспечивать выход региона на плановый режим.

Таким образом, получим задачу оптимального управления, для решения которой необходимо будет задать граничные условия [2].

После проделанной работы предполагается получить алгоритм, который будет обеспечивать региональные органы власти возможностью управлять вероятностью дефолта региона для оптимизации уровня кредитного рейтинга.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Истомин, Н.А. Модели и алгоритмы поддержки принятия решений при управлении региональным и муниципальным долгом на основе анализа рисков: дис. ... к.т.н. спец. 05.13.10, 2011, 147 с.
2. Кротов В.Ф. Основы теории оптимального управления/В. Ф. Кротов, Б. А. Лагоша, С. М. Лобанов, Н.И. Данилов, С.И. Сергеев. – М.: Высшая школа, 1990. – 430с.

**МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ОПЦИОННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ  
СТРУКТУРИРОВАННОГО ФИНАНСОВОГО ПРОДУКТА. ОБЗОР**

М.Э. Фатьянова

Научный руководитель: к. ф.-м. н., доцент М.Е. Семёнов

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

E-mail: [margarett13@tpu.ru](mailto:margarett13@tpu.ru)**METHODS OF CALCULATION OF THE COMPONENT OF THE  
STRUCTURED FINANCIAL PRODUCT. THE REVIEW**

M.E. Fatyanova

Scientific Supervisor: PhD, associate prof. M.E. Semenov

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

E-mail: [margarett13@tpu.ru](mailto:margarett13@tpu.ru)

**Annotation.** In present article 3 methods of definition of fair cost of an option of the structured financial product are considered. The basic ideas of the methods, necessary formulas, advantages and lacks of use are shown.

В процессе конструирования структурированного финансового продукта (СП) возникает важный вопрос по оценке его рискованной (опционной или фьючерсной) части. В данной статье мы рассмотрим самые распространенные модели оценки опционной составляющей СП, изучим их основные достоинства, недостатки и на наглядном примере продемонстрируем результаты вычисления. Вычисление опционной части СП можно осуществлять с использованием различных методов, в данной работе мы рассмотрим аналитический (Блэка-Шоулза) и численные (биномиальный, Монте-Карло) методы. Таким образом, цель данной работы –рассмотреть теоретические аспекты аналитических и численных методов вычисления опционной составляющей структурированного финансового продукта. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: 1) рассмотреть основные математические выкладки биномиальной модели ценообразования опционов; 2) привести основную формулу ценообразования опционов методом Монте-Карло; 3) сравнить предложенные 3 метода, выявить достоинства и недостатки.

1. Самым распространенным методом, используемым для оценки деривативов и структурных продуктов, является аналитический метод. Аналитические модели представляют собой четко выраженные математические формулы и зависимости, в которые необходимо подставить имеющиеся экзогенные переменные, чтобы получить конечный, искомый результат расчета [1].

Уравнение Блэка-Шоулза является основным при моделировании покупки и продажи так называемых опционов или производных ценных бумаг. Данное уравнение возникло из задачи определения справедливой (или равновесной) цены опциона, которая устраивает и покупателя, и продавца [2]. Подробные математические выкладки и пояснения данной модели приведены в работе[3], поэтому в данной статье мы не будем снова их приводить.

2. Аналитические формулы имеются лишь для очень ограниченного набора экзотических опционов: бинарных, простейших видов барьерных и азиатских, а также некоторых других. Поэтому в абсолютном большинстве приходится использовать численные методы оценки. Численные методы включают в себя биномиальный и Монте Карло.

Приведем общую формулу для многопериодной биномиальной модели (БМ):

$$c = \frac{1}{R^n} \cdot \left[ \sum_{j=0}^n \left( \frac{n!}{j!(n-j)!} \right) \cdot p^j \cdot (1-p)^{n-j} \cdot \max(0; u^j \cdot d^{n-j} \cdot S - X) \right] \quad (1)$$

Формула (1) говорит о том, что цена опциона равна дисконтированной стоимости суммы ожидаемых выплат по контракту к моменту его истечения. Весь срок обращения разбит на  $n$  периодов. Соответственно, в знаменателе  $R^n$  – это коэффициент дисконтирования, который учитывает ставку без риска и количество периодов. Числитель показывает ожидаемое значение суммы выплат по опциону с учетом вероятности каждого конкретного исхода. Поскольку мы рассматриваем биномиальный процесс, то в каждом периоде цена акции может пойти либо вверх с вероятностью  $p$ , либо вниз с вероятностью  $(1-p)$ . Индекс  $j$  показывает количество периодов, когда цена акции возросла из общего числа периодов  $n$ . Величина  $(n-j)$  соответственно, говорит о количестве периодов, в течение которых цена акции падала. Знак суммы в формуле показывает, что количество возможных вариантов роста цены акции имеет диапазон от  $j=0$  до  $j=n$ . При  $j=0$  оценивается вероятность падения цены акции в каждом периоде. При  $j=n$  оценивается вероятность роста цены акции в каждом периоде. Оцениваются все возможные комбинации движений цены акции за  $n$  периодов. Выражение  $n!/(j!(n-j)!)$  показывает количество различных комбинаций движения цены акции, которые дают одну и ту же цену к моменту истечения контракта. Выражение  $p^j \cdot (1-p)^{n-j}$  говорит о вероятности события, когда курс акции вырастет  $j$  раз и упадет  $(n-j)$  раз. Комбинация  $[\max(0; u^j \cdot d^{n-j} \cdot S - X)]$  дает выплату по опциону к моменту истечения контракта, если цена акции росла в  $j$  периодах на величину  $u$  и падала в  $(n-j)$  периодах на величину  $d$ . Все выражение без знака суммы формулы (1), которое стоит перед  $[\max(0; u^j \cdot d^{n-j} \cdot S - X)]$  показывает вероятность того, что цена акции будет расти в  $j$  периодах из  $n$  периодов и падать в  $(n-j)$  периодах с учетом всех возможных комбинаций роста и падения цены акции [4].

Основное допущение БМ для цен опционов состоит в том, что рынок опционов является эффективным, т.е. спекулянты не могут получить чрезмерную прибыль от комбинации с базисным инструментом и опционом при их одновременной покупке и/или продаже [5]. Представление модели обычно строится для европейского опциона, который может быть исполнен в день погашения.

3. Метод Монте-Карло заключается в оценке математического ожидания выплаты, которую сгенерирует опцион для его владельца, путем многократного генерирования возможных ценовых путей движения акции. Алгоритм оценки опциона методом Монте-Карло мы рассматривали в работе [6]. Генерирование случайного значения будущей цены акции происходит с помощью следующей формулы:

$$S_t = S_0 \cdot \exp \left( \left[ \mu - 0.5 \cdot \sigma^2 \right] \cdot t + \sigma \cdot \sqrt{t} \cdot N_{0,1} \right), \quad (2)$$

где  $t$  – момент времени в годах,  $S_t$  – цена акции в будущий момент времени  $t$ ,  $S_0$  – текущая цена акции,  $\mu$  – математическое ожидание доходности акции, выраженной в % годовых («ожидаемой доходностью»

акции),  $\sigma$  – стандартное отклонение доходности акции, выраженной в % годовых («волатильность»),  $N_{0,1}$  – случайная величина, имеющая стандартное нормальное распределение ( $\mu=0$ ,  $\sigma=1$ ) [1].

Приведем сравнительный анализ, выявим основные достоинства и недостатки моделей.

Модель Блэка-Шоулза является аналитической моделью, которая оценивает лишь опционы европейского типа. Основные преимущества: простота выполнения, скорость расчетов на наивысшем уровне. Недостатки: метод применим только европейского типа опциона и для нормального распределения доходностей, невозможность анализа ошибок метода, не учитываются «улыбки» волатильности. Также модель Блэка-Шоулза используется лишь для очень ограниченного набора экзотических опционов: бинарных, простейших видов барьерных и азиатских, а также некоторых других. Поэтому в абсолютном большинстве приходится использовать численные методы оценки [3].

Биномиальная модель является численным методом нахождения как европейского, так и американского опционов. Выявлены следующие достоинства: простота реализации, возможность выполнения метода несколькими способами – с применением рекурсии, вычислением сочетаний и т.д.; наглядность результатов. Недостатки метода: те же, что и в модели Блэка-Шоулза, также зависимость точности оценки от сетки.

Метод Монте-Карло также является численным методом нахождения в большей степени для европейского, нежели американского опционов. Выявлены преимущества: интуитивно понятный процесс – стоимость опциона есть, грубо говоря, сумма денег, которую мы в среднем заработаем, купив опцион; метод достаточно универсальный – позволяет оценивать почти любые опционы, в том числе экзотические (азиатские, барьерные и др.); модель не слишком сложна в реализации – можно реализовать оценку опционов в файле Excel или с помощью VBA; возможность анализа ошибок. Недостатки: плохо подходит для оценки американских опционов и других опционов с возможностью досрочного истечения; для достижения высокой точности нужно совершить большое количество итераций, что требует больше времени по сравнению, например, с формулой Блэка-Шоулза [7].

Подбирая оптимальный метод вычисления стоимости опциона, мы сможем добиться повышения точности и, соответственно, уменьшения погрешности. Этот факт позволит конструировать СП с более корректными параметрами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Ванильный» и экзотический опционы. Методы оценки опционов [Электронный ресурс] URL: <http://iambinarytrader.ru/metody-otsenki-optionov/> (Дата обращения: 23.02.15).
2. Крицкий О.Л. Случайные процессы. Алгоритмы. Методы. Решения. - Saarbrücken: PalmariumAcademicPublishing, 2013. - 144 с.
3. Фатьянова М.Э, Семенов М.Е. Структурированный инвестиционный продукт как оптимальное соотношение риска и доходности [Электронный ресурс] URL: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2013.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2013.pdf) (Дата обращения: 23.02.15).
4. Буренин А.Н. Форварды, фьючерсы, опционы, экзотические производные. – М.: НТО – 2008. – 512 с.
5. Мицель А.А., Евремов В.А. Финансовый инжиниринг на рынке опционов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – № 6. – С. 47-49.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

6. Фатьянова М.Э, Семенов М.Е. Моделирование структурированных финансовых продуктов со встроенными барьерными опционами класса KNOCK-IN [Электронный ресурс] URL: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2014.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf)(Дата обращения: 23.02.15).
7. Вайн С. Опционы: Полный курс для профессионалов. – М.: Альпина Бизнес Букс, 2008. – 466 с.

**МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ОПЦИОННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ  
СТРУКТУРИРОВАННОГО ФИНАНСОВОГО ПРОДУКТА. ПРИЛОЖЕНИЕ**

М.Э. Фатьянова

Научный руководитель: к. ф.-м. н., доцент М.Е. Семёнов

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

E-mail: margarett13@tpu.ru

**METHODS OF CALCULATION OF THE COMPONENT OF THE  
STRUCTURED FINANCIAL PRODUCT. THE APPENDIX**

M.E. Fatyanova

Scientific Supervisor: PhD, associate prof. M.E. Semenov

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

E-mail: margarett13@tpu.ru

***Annotation.** In present article practical realization of each of three methods of definition of fair cost option is considered by a component of the structured financial product. Final results of the price of an option for a rate of currency pair USD/RUR are resulted. The deviation of cost of an option from rated the prices at a stock exchange is calculated.*

Предложение структурированных финансовых продуктов (СП) является прибыльным бизнесом для банков и брокерских компаний. Используемые при оценке продуктов математические и финансовые модели служат опорой для принятия решений и позволяют дать достаточно точную оценку на краткосрочном временном промежутке.

Данная статья является продолжением работы [1], и раскрывает практическую реализацию моделей ценообразования опционов. Цель данной работы – практическая реализация аналитических и численных методов вычисления опционной составляющей структурированного финансового продукта. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: 1) привести входные параметры для ценообразования опциона; 2) рассчитать стоимость опциона согласно трем моделям: Блэка-Шоулза, биномиальной и Монте-Карло; 3) привести сравнительную характеристику полученных результатов.

Для демонстрации наглядного примера рассмотрим маржируемый опцион call (колл) на фьючерсный контракт на курс доллар США - российский рубль. Возьмем исторические данные за период: 01.10.13-20.01.14, так как для этого промежутка времени ранее проводилось конструирование СП [2]. Пусть страйк  $E=32250$  руб.; текущая цена базового актива  $P_s=32237$  руб.; риск базового актива  $\sigma=14.99\%$ ; срок  $T=0.27$  года (3 мес.); безрисковая ставка  $r=6.5\%$ . При этом маржируемый опцион - опцион, в котором расчеты по премии между продавцом и покупателем растянуты по времени и производится путем начисления вариационной маржи. Соответственно, немаржируемый опцион - опцион, в котором расчеты по премии между продавцом и покупателем совершаются в момент заключения сделки [3].



Рассчитаем стоимость опциона с помощью аналитической модели Блэка-Шоулза. Все вычислительные формулы приведены в работе [2], поэтому не будем останавливаться на более подробных выкладках. Таким образом, получим стоимость опциона  $V_{cl}=1286.45$  руб.

Достоинств численных методов состоит в том, что они позволяют оценить стоимость любых, самых экзотических опционов и деривативов. Однако точность этих методов обычно не является совершенной. Кроме того, они требуют большего объема вычислений и времени на получение результата.

Начнем с биномиальной модели. Так как страйк  $E_{по}$  отношению к  $P_s$  не является «дальним», то для построения достаточно взять  $n=50$  периодов. Отметим, что при увеличении  $n$ , точность вычисления будет расти. Таким образом, построим  $n=50$  – периодную биномиальную модель, добавив к имеющимся новым входным параметрам:  $u=1.01$ ;  $d=0.99$ ;  $p=0.51$ ;  $q=0.49$ .

Построение будем проводить в MSExcel. Используя формулу (1) работы [1] рассчитаем сначала цену фьючерса на курс доллар/рубль, а затем найдем цену опциона на фьючерс. В результате у нас получится 2 «треугольника чисел» протяженностью по вертикали и горизонтали в  $n=50$  периодов (рис. 1).

4					2237,921
3				1968,22	1685,368
2			1718,686	1456,911	1217,162
1		1489,904	1249,836	1032,477	838,5606
0	1282,091	1063,977	868,8445	696,9991	548,2937
	0	1	2	3	4

Рис. 1.  $n=50$  – периодная биномиальная модель

Таким образом, мы получим стоимость опциона по биномиальной модели:  $V_{c2}=1282.09$  руб. Ранее было получено, что стоимость опциона по формуле Блэка-Шоулза  $V_{cl}=1286.45$  руб. Наглядно видно, что расхождение между этими значениями составляет 0.34%.

Рассмотрим еще один аналитический метод ценообразования опциона – Монте-Карло. Алгоритм оценки опциона методом Монте-Карло мы рассматривали в работе [4]. Тогда, в соответствии с данным алгоритмом, стоимость опциона – это дисконтированное значение математического ожидания выплаты по опциону, рассчитанное при ожидаемой доходности акции, равной безрисковой ставке. Метод Монте-Карло заключается в оценке математического ожидания выплаты, которую сгенерирует опцион для его владельца, путем многократного генерирования возможных ценовых путей движения курса доллар/рубль [5]. Случайную будущую цену курса валютной пары мы генерировали в MSExcel. Специальные функции мы запрограммировали на языке VBA (VisualBasicforApplications), встроенным в MSExcel.

В таблице 1 приведены результаты генерирования 1000 случайных курсов USD/RUR.

Таблица 1

Полученные значения практической реализации метода Монте-Карло

Номер итерации	Генерируемый случайный курс USD/RUR в дату истечения опциона, руб.	Выплата по опциону, руб.
1	34123,51	1873,51
2	38064,62	5814,62
3	36705,33	4455,33
...	...	...
1000	30601,39	0,0
Среднее значение выплаты		1339,54
Дисконтированное среднее значение выплаты		1316,36

В результате проведения 1000 итераций мы получили среднее значение выплаты по опциону равное 1339,54 руб. Продисконтировав это значение по безрисковой процентной ставке, мы получили  $V_{c3}=1316,36$  руб. Результат моделирования по методу Монте-Карло  $V_{c3}=1316,36$  руб отличается от  $V_{c1}=1286.45$  руб, которое мы получили с помощью формулы Блэка-Шоулза на 2,33%.

Увеличение точности оценки опциона с ростом количества итераций приводится ниже на рисунке 2. График наглядно показывает, что чем больше итераций совершено, тем сильнее стоимость опциона приближается к своему истинному значению.

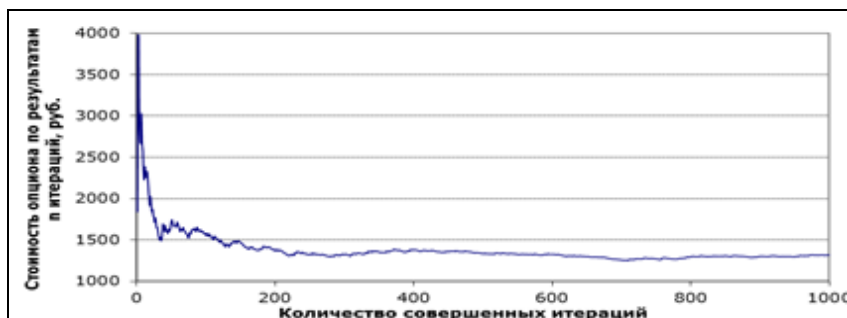


Рис. 2. График зависимости стоимости опциона от количества итераций

По истечению периода  $T$  расчетная или котировальная цена (цена, которая используется для расчета вариационной маржи и определяется в соответствии с методикой определения расчетной цены срочных контрактов биржи) оказалась равной 32231 руб. В соответствии с этим, мы нашли отклонение стоимости опциона, рассчитанной по модели от расчетной цены на бирже (табл. 2).

Таблица 2

*Итоговые результаты вычислений*

Модель	Стоимость опциона, руб.	Отклонение стоимости опциона, рассчитанной по модели от расчетной (котировальной) цены на бирже, %
Блэка-Шоулза	$V_{c1}=1286.45$	3.99
Биномиальная	$V_{c2}=1282.09$	3.97
Монте-Карло	$V_{c3}=1316,36$	4.08

Наглядно видно, что самой точной оказалась биномиальная модель, на втором месте – модель Блэка-Шоулза и на третьем – Монте-Карло.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Фатьянова М.Э, Семенов М.Е. Теоретические аспекты аналитических и численных методов вычисления опционной составляющей структурированного финансового продукта: труды ХII конференции «Перспективы развития фундаментальных наук». – Принята к публикации.
2. Фатьянова М.Э, Семенов М.Е. Структурированный инвестиционный продукт как оптимальное соотношение риска и доходности [Электронный ресурс] URL: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2013.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2013.pdf) (Дата обращения: 23.02.15).
3. Биржевой словарь срочного рынка [Электронный ресурс] URL: <http://rusoption.ru/glossary/#id%20%D0%BC4> (Дата обращения: 23.02.15).

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

4. Фатьянова М.Э, Семенов М.Е. Моделирование структурированных финансовых продуктов со встроенными барьерными опционами класса KNOCK-IN [Электронный ресурс] URL: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2014.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf) (Дата обращения: 23.02.15).
5. Вайн С. Опционы: Полный курс для профессионалов. – М.: Альпина Бизнес Букс, 2008. – 466 с.

**FREQUENCY ANALYSIS OF TEXT INFORMATION CHARACTERISTICS**

R.A. Tolmach

Scientific Supervisors: PhD in Math M.E. Semenov, PhD in Philology L.V. Nadeina  
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: ruslan411kruto@mail.ru

**ЧАСТОТНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕКСТОВОЙ ИНФОРМАЦИИ**

Р.А. Толмач

Научные руководители: к.ф.-м.н., доцент М.Е. Семёнов, к. фил. н., доцент Л.В. Надеина  
Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: ruslan411kruto@mail.ru

***Annotation.** Цель работы – применение вероятностно-статистического метода для определения частотных характеристик текстовой информации на английском языке. Для проведения анализа выделены три уровня текста – уровень слова, уровень биграммы и уровень символа. Приведены иллюстративные примеры частотных характеристик для текстов, относящихся к различным литературным жанрам.*

Text information in any of the natural languages is based on the finite set of symbols – alphabet. Bigrams (two letters), trigrams (three letters), words can be formed with a help of the alphabet. When considering each letter by itself it is difficult to identify what symbol will be the next. The frequency of defined combinations of bigrams, trigrams and more than three letters, as well as the letter combinatory and interchange of vowels and consonants are significant characteristics of the text information at the letter level. It should be noted that these characteristics are stable enough. That is why, probability of occurrence of one or another alphabet symbol after the definite bigram or trigram can be calculated. In this case it is possible to say about ergodic property of the text information: present state of the system depends on previous ones. Theoretical model of letter-position coding has been described in the paper (Whitney, 2001). This model architecture includes five levels, of which word, bigram, and letter levels should be noted. The authors note that a bigram composed of the first and second letters of word gives more complete information about this word. One can give the paper (Kinoshita, 2013) as a counterexample. The results of experiments given by the authors in this article show that the letter order in word is not coded at the bigram level. A lot of researches are devoted to study of  $k$ -gram use at the word level to analyze the text information. The algorithm for word clustering was presented in the paper (Martin, 1998). Log likelihood function is supposed to be used as a statistical detection criterion of word equivalence classes. This criterion depends on a transition probability function and a membership probability function. Word pairs and word triples are used as arguments of these functions. The methods were developed in the paper (Bassiou, 2011) to identify long-term word dependencies on a few parameters. These methods are based on the calculation of long distance bigrams with and without interpolation.

The aim of this paper is to apply the probabilistic-statistical method for the determination of frequency characteristics of the text information in English. According to the aim the following problems were set: a) to

calculate the frequency of symbol use in the text, b) to calculate the frequency of bigrams in the text, c) to calculate the frequency of various words use in the text, d) to visualize and analyze obtained results.

**Dataset and algorithm details.** Computational experiments have been performed on the texts relating to various literary genres: (1) R.R. John Tolkien, The Lord of the Rings (537 568 words), (2) Florian Cajori, A History of Mathematics (149 736 words) and (3) Steven Tracy Byington, The Bible in Living English (852 321 words). The texts have been pre-processed: lower case characters have been changed by upper case characters. Let  $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$  be English letters, which are used to compose the text  $T = t_1 t_2 \dots t_l$ .

In order to solve the first problem it is necessary to identify the occurrence of each letter  $a_i$ ,  $i=1, 2, \dots, 26$  in the original text. Then the relative frequencies  $W(a_i)$ ,  $i=1, 2, \dots, 26$  should be calculated according to the rule:

$$W(a_i) = m_i / N, \quad m_i - \text{number of letter } a_i \text{ occurrence, } N - \text{total number of letters in the text.} \quad (1)$$

In order to solve the second problem it is necessary to consider consecutive bigrams:  $t_1 t_2 \dots t_m, t_2 t_3 \dots t_{m+1}, \dots, t_{l-m+1} t_{l-m+2} \dots t_l$ . The occurrence of each bigram in the text should be calculated. Then, according to the rule (1) it is necessary to identify the relative frequencies of each bigram. In this paper we restrict ourselves to bigram calculation, consisting of two capital letters. To calculate the frequencies of various words use in the text, we should make a list of used words and count the number of occurrences, and then the obtained list should be sorted out in descending order. The following punctuation marks such as “.”, “,”, “:”, “;”, “!”, “?” “-”, ““”, “[”, “]”, “)”, “(”, and also special symbols: #9, #10, #13, #32 will be used by us as a word separator.

**Experimental results.** The graphical presentation of the first problem solution is shown in Fig.1. The number of occurrences of each letter  $a_i$ ,  $i = 1, n$  in the origin text was calculated, and then their relative frequencies were identified. The average frequency for all texts put together is shown with a help of the solid line. According to results, 12 letters (E, T, A, O, N, H, I, S, R, D, L, U) account for more than 80% of the original text. Letter E is the most often used letter (12.6%), three letters such as X, Q and Z are used the least in the texts, and their sum-frequency is equal to 3%.

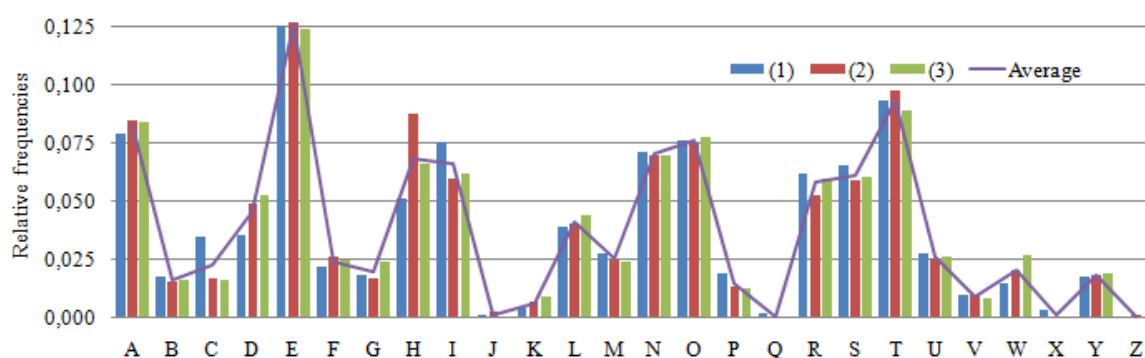


Fig.1. Relative frequencies of letters use in English texts

Due to the statistical determination of probability, we will believe that relative frequency (1) is approximation of symbol  $a_i$  probability  $P(a_i)$  in a randomly chosen part of the text. The relative frequencies of ten very often used bigrams in every text separately are shown in Table 1. These bigrams are about 20% of the whole text. “TH” and “HE” bigrams appeared to be the first and the second in all texts. We make an assumption that these bigrams were formed from the definite article “the”. Then, it was found that the pronoun “he” made a great contribution to frequency of “HE” bigram occurrence. The frequency of “IN” bigram occurrence can be

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

formed both using the preposition “in” in the text and Present Participle or Gerund (the ending –ing). The relative frequencies of ten very often used words, consisting of three or more symbols, are shown in Table 2.

The definite article “the” dominates in the whole of texts. This fact lets us come to conclusion that this word is the most used word in English.

Table 1

*Relative frequencies of bigrams use (top 10) in English texts*

Text	TH	HE	ND	AN	IN	ER	HA	RE	OF	HI	OU	ED	NG	ON	TI	RE	AT	EN
(1)	0.048	0.039	0.019	0.019	0.014	0.014	0.014	0.012	0.012	0.010	'	'	'	'	'	'	'	'
(2)	0.027	0.025	'	0.014	0.017	'	'	'	0.012	'	'	'	'	0.016	0.014	0.013	0.013	0.017
(3)	0.032	0.032	0.017	0.017	0.018	0.014	0.010	'	'	'	0.011	0.010	0.001	'	'	'	'	'

Short words such as conjunctions (“and”, “but”), prepositions (“of”, “in”, “for”, “unto”, “with”), particles (“to”), pronouns (“he”, “his”, “they”, “him”, “you”, “that”, “this”), and also auxiliary verbs (“was”, “shall”) are of great concern. Ten frequent words (tabl. 2) are about 18% of resulting vocabulary.

Table 2

*Relative frequencies of words use (top 10) in English texts*

Text (1)	Frequency	Text (2)	Frequency	Text (3)	Frequency
the	0.062	the	0.072	the	0.075
and	0.040	and	0.024	and	0.060
was	0.012	was	0.010	that	0.015
that	0.012	that	0.009	shall	0.012
they	0.009	his	0.008	unto	0.010
his	0.009	which	0.006	for	0.011
you	0.009	for	0.006	his	0.010
but	0.008	with	0.005	lord	0.009
said	0.008	this	0.005	they	0.009
not	0.007	but	0.003	him	0.007

**Conclusions.** The results of texts frequency analysis relating to various literary genres are presented in the paper. Three levels such as symbol level, bigram level and word level have been chosen as the main characteristics. English letters have been taken into account at all levels of the text. The resulting vocabulary contains 1 539 625 words with frequencies ranging from 107 877 to 1. Probabilities of occurrence of total English alphabet symbols in the text are identified at the symbol level. Meanwhile, the portion of other symbols (for example, punctuation marks, gaps) can make up 0.15-0.2 of the original text. Frequency of occurrence of bigrams composed of English alphabet letters have been calculated at bigram level in the text. In addition, bigrams including one or two symbols which are not English alphabet symbols are more than 30% of the original

text. Relative frequencies of words use in English texts are identified at the word level. It was demonstrated that words composed of 3-5 symbols are one of the most generally used words.

#### REFERENCES

1. Whitney, C. (2001). How the brain encodes the order of letters in a printed word: The SERIOL model and selective literature review. *Psychonomic Bulletin & Review*, 8, 221–243.
2. Kinoshita, S. (2013). Letter order is not coded by open bigrams, *J. of Memory and Language*, 69 135–150.
3. Martin, S., Liermann, J., Ney, H. (1998). Algorithms for bigram and trigram word clustering, *Speech Communication*, 24, 19–37.
4. Bassiou, N., Kotropoulos, C. (2011) Long distance bigram models applied to word clustering, *Pattern Recognition*, 44, 145–158.



**АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕН  
НА ПРИМЕРЕ АКЦИЙ ОАО «ГАЗПРОМ»**

Р.В. Бозняков

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент М.Е. Семёнов

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

E-mail: [romario1131@bk.ru](mailto:romario1131@bk.ru)

**ANALYSIS AND MATHEMATICAL MODELING PROCESS OF CHANGING PRICES IN  
EXAMPLE OF JSC «GAZPROM»**

R.V.Boznyakov

Scientific Supervisor: PhD, Associate prof. M.E. Semenov

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

E-mail: [romario1131@bk.ru](mailto:romario1131@bk.ru)

***Annotation.** In this paper, we investigate the time series, compiled on the basis of prices of Gazprom stock (GAZP). Data were taken at intervals of one day to one year. The resulting time series were tested for stationarity, and then constructed a model that describes theirs. This model has been tested for adequacy.*

**Введение.** Для данного исследования применяются методы математического моделирования и компьютерного анализа, которые позволяют производить подробный анализ цен акций в течении длительного периода. Цель исследования – это проведения анализа и построение математической модели цен акции с возможностью получения прогноза. Задачи исследования – формирования временного ряда из цен акций ОАО «Газпром» (GAZP) в течение исследуемого периода времени, проверка ряда на стационарность и построение автокорреляционной и частной автокорреляционной функций (АКФ и ЧАКФ), построение модели, описывающей исследуемый процесс, и получение прогноза на основе построенной модели, а также проверка модели на адекватность.

**Обзор теоретической части.** Под моделью временного ряда будем понимать уравнение, которое связывает наблюдение, полученное в определенный момент времени, с наблюдениями, полученными ранее по той же и/или другим характеристикам изучаемой переменной. Среди моделей, используемых для описания временных рядов можно выделить: модели авторегрессии, скользящего среднего, а также комбинации на их основе. Авторегрессионным процессом  $AR(p)$  порядка  $p$  называют стохастический процесс  $X_t$ , который определяется следующим соотношением [1, 2]

$$X_t = \alpha_0 + \alpha_1 X_{t-1} + \alpha_2 X_{t-2} + \dots + \alpha_p X_{t-p} + \varepsilon_t,$$

где  $\varepsilon_t$  – процесс типа «белый шум» с нулевым математическим ожиданием  $\mu_\varepsilon = 0$ . Данная модель временного ряда основана на предположении, что поведение исследуемого явления в будущем определяется только его текущими и предыдущими состояниями.

Процессом скользящего среднего  $MA(q)$  порядка  $q$  называют стохастический процесс  $X_t$ , который определяется соотношением:

$$X_t = \varepsilon_t - \beta_1 \varepsilon_{t-1} - \beta_2 \varepsilon_{t-2} - \dots - \beta_q \varepsilon_{t-q},$$

где  $\varepsilon_t$  – процесс типа «белый шум» с нулевым математическим ожиданием  $\mu_\varepsilon = 0$  и дисперсией  $\sigma_\varepsilon^2 = \sigma^2$ . В моделях скользящего среднего  $MA(q)$  среднее текущее значение стационарного стохастического процесса представляется в виде линейной комбинации текущего и прошедших значений ошибки, обладающей свойствами «белого шума» [1, 2].

Комбинация процессов  $AR(p)$  и  $MA(q)$  называется авторегрессионным процессом скользящего среднего, обозначается  $ARMA(p, q)$ . Модель  $ARMA(p, q)$  имеет следующий вид [1, 3]:

$$X_t = \alpha_0 + \alpha_1 X_{t-1} + \alpha_2 X_{t-2} + \dots + \alpha_p X_{t-p} + \varepsilon_t - \beta_1 \varepsilon_{t-1} - \beta_2 \varepsilon_{t-2} - \dots - \beta_q \varepsilon_{t-q}.$$

**Проведение вычислительного эксперимента.** В качестве объекта исследования в данной работе были взяты ежедневные цены акции ОАО «Газпром» (GAZP) на момент закрытия Московской биржи. Данные были собраны в период с 27.01.14 по 27.01.15 (252 наблюдаемых значения). После получения исследуемого ряда, был построен график, визуально иллюстрирующий процесс изменения цены на акции в течении года (рис. 1, синяя линия).

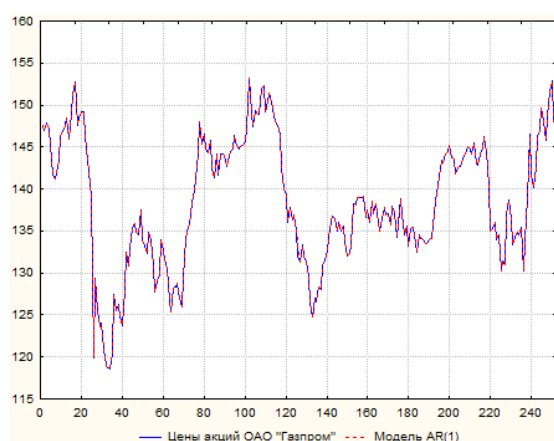


Рис.1. График временного ряда и полученной модели

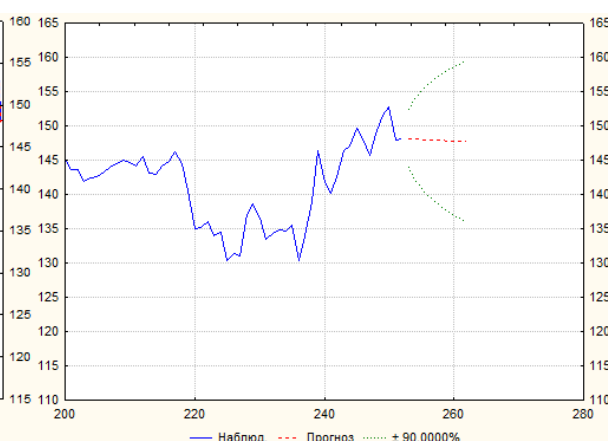


Рис.2. Прогноз на основе построенной модели

Для проверки ряда на стационарность была построена АКФ(рис.3), которая экспоненциально затухает, что подтверждает предположение о стационарности. Для АКФи ЧАКФ также построен доверительный интервал, который помогает определить, какие их выбросов являются значимыми и помогают при идентификации модели, а какими можно пренебречь.

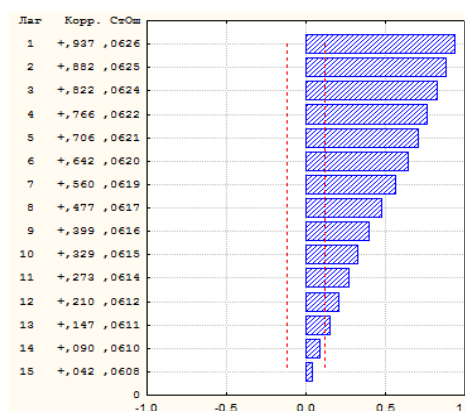


Рис.3. АКФ исследуемого ряда

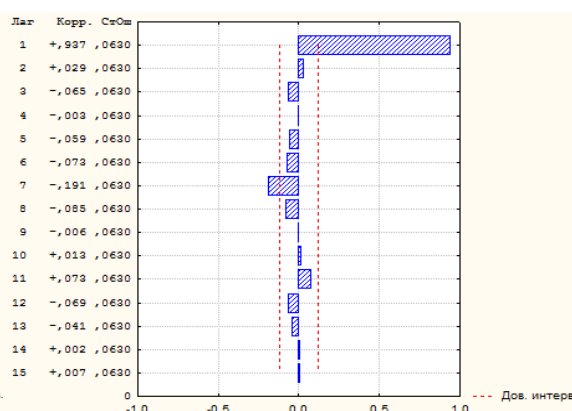


Рис.4. ЧАКФ исследуемого временного ряда

Для построения модели была найдена ЧАКФ (рис.4). Из рис.4 видно, что существенный выброс ЧАКФ имеет только на лаге с номером 1, к тому же он является значимым, в отличие от остальных. Значение на лаге 7 также является значимым, но значительно меньше, чем значение на первом лаге.

Учитывая поведение АКФи ЧАКФ, можно прийти к выводу, что в качестве модели можно использовать модель AR(1), которая была построена в пакете Statistica.

$$X_t = 146,15 + 0,97X_{t-1}.$$

Полученная модель приведена на рис.1 (красная пунктирная линия). Далее для проверки адекватности полученной модели были исследованы остатки. Для этого были построены АКФи ЧАКФ ряда остатков (рис.5,6). Полученные остатки достаточно близки к «белому шуму», что свидетельствует об адекватности построенной модели. Также на основе полученной модели был построен прогноз на ближайшие три дня, который можно увидеть на рис.2. Полученный прогноз попадает в построенный доверительный интервал ( $\pm 0,95$ ). В результате прогноз цены акции на 28.01.2015 равен 148,13 руб. (фактическая цена – 147,7 руб., ошибка - 0,29%), на 29.01.2015 равен 148,07 руб. (фактическая цена – 145 руб., ошибка - 2,01%), на 30.01.2015 равен 147,9 руб. (фактическая цена – 143,82 руб., ошибка - 2,75%)

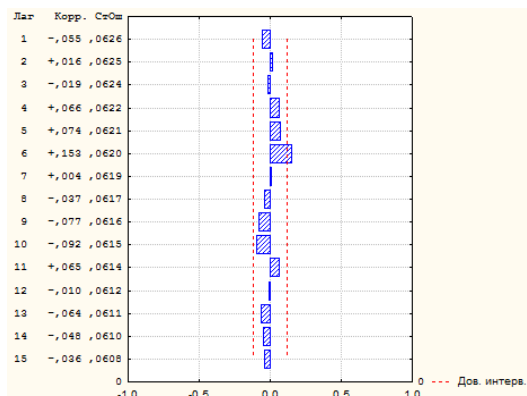


Рис. 5. АКФ ряда остатков

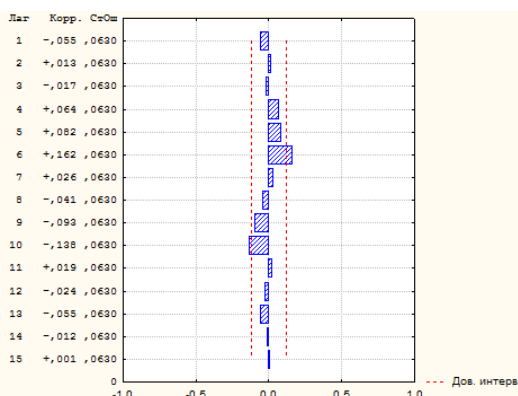


Рис. 6. ЧАКФ ряда остатков

**Выводы.** В ходе данной работы был исследован временной ряд цен акций ОАО «Газпром» (GAZP). Было получено, что он является стационарным временным рядом. Моделью для данного ряда является модель AR(1), которая является адекватной. На основе данной модели был построен краткосрочный прогноз.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эконометрика: лабораторный практикум: учебное пособие / Н.И. Шанченко. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 117 с.
2. Трегуб А.В., Трегуб И.В. Методика построения модели ARIMA для прогнозирования динамики временных рядов // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. – 2011. – № 5. – С. 179-183.
3. Гребенников А.В., Крюков Ю.А., Чернягин Д.В. Моделирование сетевого трафика и прогнозирование с помощью модели ARIMA // Системный анализ в науке и образовании, 2011. – Вып. 1. – [www.sanse.ru/download/79](http://www.sanse.ru/download/79)

FORMATION OF SECURITY PORTFOLIO TA THE LEVEL OF RISK AVERSION  
AND DEGREE OF TRUST TO MANAGEMENT COMPANY

E.V. Masterova

Scientific Supervisor: As. Prof., PhD O. L. Kritski

634050, 30, Lenin Avenu, Tomsk, Russia, Tomsk Polytechnic University

E-mail: [masterova\\_katya@mail.ru](mailto:masterova_katya@mail.ru)

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРТФЕЛЯ ЦЕННЫХ БУМАГ С УЧЕТОМ УРОВНЯ НЕПРИЯТИЯ  
РИСКА И СТЕПЕНИ ДОВЕРИЯ К УПРАВЛЯЮЩЕЙ КОМПАНИИ

Е.В. Мастерова

Научный руководитель: доцент, к. ф-м. н. О.Л. Крицкий

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [masterova\\_katya@mail.ru](mailto:masterova_katya@mail.ru)

**Annotation.** *Описан процесс управления портфелем ценных бумаг, созданного по классической схеме Марковица, с учетом уровня неприятия риска и степени доверия инвестора к управляющему. Проводится проверка эффективности управления при помощи коэффициентов качества, основанных на взаимосвязи степени доверия и размера комиссионных сборов.*

One of the factors of the development of the world economy is the high degree of participation of the society in the investment processes on the stock market at home and abroad. In turn, the entry of citizens to the trading floors is carried out through the professional participants of the stock market, namely through brokers or managers of securities. The main responsibility of managers is to preserve and increase the clients capital, which is also achieved with the help of portfolio investment.

The modern theory of portfolio investment was founded in the articles of Harry Markowitz, where he pays great attention to the optimal choice of the assets, basing on the desired ratio of return/risk [1-2].

$$x = (x_1, \dots, x_d). \text{ In this case } \sum_{i=1}^d x_i = 1.$$

Suppose, that the vector of share assets in the portfolio is

Net return at time is  $t$ :  $r(t) = \frac{P(t+1) - P(t)}{P(t)}$ , where  $P(t)$  – is a price at time  $t$ .

According to the theory of Markowitz, the expected value is the rate of return, and the risk measure is calculated by the standard deviation [3].

- return of the portfolio  $\equiv$  expected return  $\mu_x$

$$\mu_x = E[r_x(t)] = \sum_{i=1}^n E[r_i(t)]x_i = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i,$$

- portfolio risk  $\equiv$  volatility  $\sigma_x$

$$\sigma_{ij} = \text{cov}(r_i(t), r_j(t)) = \rho_{ij} \sigma_i \cdot \sigma_j,$$

where  $\rho_{ij} = \text{cov}(r_i(t), r_j(t))$  - the correlation coefficient of random variables .

$$\sigma_x^2 = \text{var}(r_x(t)) = \text{var}\left(\sum_{i=1}^n r_i x_i\right) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \text{cov}(r_i(t), r_j(t)) x_i x_j. \quad [4-5]$$

The problem of constructing the optimal portfolio can be considered with two different aspects:

- minimization of the risk at which the income, that is greater than or equal to the expected level of profitability, is guaranteed:

$$\min_x \sigma_x^2 \equiv \min \sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^d \sigma_{ij} x_i x_j,$$

$$\mu_x \geq r; \sum_{i=1}^d \mu_i x_i \geq r; \sum_{i=1}^d x_i = 1.$$

- maximization of return, providing a risk that is less than or equal to the risk of investments:

$$\max_x \mu_x \equiv \max_x \sum_{i=1}^d \mu_i x_i,$$

$$\sigma_x^2 \leq \bar{\sigma}^2; \sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^d \sigma_{ij} x_i x_j \leq \bar{\sigma}^2; \sum_{i=1}^d x_i = 1.$$

Maximization of return adjusted for risk:

$$\max_x \mu_x - a \sigma_x^2 \equiv \max \sum_{i=1}^d \mu_i x_i - a \left( \sum_{i=1}^d \sum_{j=1}^d \sigma_{ij} x_i x_j \right),$$

where  $a$  – coefficient of risk aversion [6-8].

On the basis of the model given above, manager will build a portfolio of securities. But before they embarked on this, the investor must choose it, one of the main factors is the choice manager level of trust and the fees charged.

Suppose there are two manager  $j=A, B$ . The expected utility of investor  $i$  delegating to manager  $j$  an amount  $x_{i,j}$  of risky investment is equal to

$$U_{ij}(x_{i,j}, f_j) = R_f + x_{i,j}(R - f_j) - \frac{a_{i,j}}{2} x_{i,j}^2 \sigma^2,$$

where  $R_f$  - the risk-free rate of return of the portfolio;  $a_{i,j}$  - coefficient of risk aversion;  $(R - f_j)$  - the investor's excess return net of the management fee;  $\sigma$  - volatility.

This function affects the choice of the investor manager A or B. It allows to assess the quality of the portfolio management. And also shows the relationship between the size fees and return of management.

The investor chooses A over B provided that  $U(x_{i,A}, f_A) \geq U(x_{i,B}, f_B)$ , which is equivalent to

$$\frac{a_{i,B}}{a_{i,A}} \geq \frac{(R - f_B)^2}{(R - f_A)^2}.$$

where  $a_{i,B}$  - coefficient of risk aversion of the investor's  $i$  to such a manager B;  $a_{i,A}$  - coefficient of risk

$$f_j$$

aversion of the investor's  $i$  to such a manager A;  $(R - f_j)$  - the investor's excess return net of the management fee, where  $j=A,B$ .

The investor chooses manager A over manager B provided that the investor's relative trust for A is sufficient to compensate for the relative excess return (net of fee) expected under B. Because of constant absolute risk aversion, higher variance  $\sigma$  of investment reduces overall risk-taking but not the choice between A and B. That choice is pinned down only by the differential anxiety and excess return obtained by the investor with the two managers.

In addition, as it was mentioned earlier, trust plays an important role for the decisions taken by investors to select manager. Typically, the investor goes to "trusted" manager that is to the person advised by the friends or he heard about someone in advertising. Trust is also related to the fees charged and the return, the greater investor confidence, the greater future return.

This statement can be written as follows:

$$f_j^* = \left( \frac{\theta}{1 + \theta} \right) * \frac{R}{2},$$

where  $\theta$  - level of trust, subjective magnitude which is measured in the range from 0 to 1.

The fee charged by each manager is a constant fraction of the expected excess return  $R$ . Intuitively, the manager extracts part of the expected surplus  $R$  that he enables the investor to access. The equilibrium fee does not depend on  $a$ : The ability of a manager to extract rents from his trusting clients does not depend on their level of anxiety, but on the increase in their anxiety when they switch managers. Parameter  $\theta$  captures exactly this point. In fact, the fraction of excess return extracted by the manager increases in  $\theta$ . When  $\theta = 0$ , all investors trust the two managers equally, so competition between identical managers drives equilibrium fees to zero. In contrast, when  $\theta > 0$ , fees are positive. Now investors bear an anxiety cost of leaving their more trusted manager, which allows him to charge a positive fee. However, investors take more risk with their more trusted manager than with the less trusted one (or on their own). At the maximal dispersion of trust ( $\theta = 1$ ), the two managers have huge market power and extract 1/4 of the excess return from their investors. The model predicts that fees should be higher in sectors in which dispersion of trust is higher, perhaps owing to the absence of a market index or of established measures of risk [9-10].

## REFERENCES

1. Radigina A.D., Habarova L.P., Shapiro L.B.. Basic Course on Securities Market. - M: Financial Publishing House "Business Express", 1998 - 408 p.
2. Haugh Martin, Iyengar Garud. Financial Engineering and Risk Management. Mean Variance Optimization. URL: <https://www.coursera.org/course/fe>.
3. Markowitz Harry. Portfolio Selection // Journal of Finance. 1952. Vol. 7. № 1. pp. 71-91.
4. Sharpe William. Investments.-M.: INFA-M, 2003.-X11, 1028

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

5. Burenin A. N.. Portfolio management. - Moscow: Scientific and Technical Society named after academician Vavilov, 2008 - 440 p.
6. Belsner O.A., Kritskii O.L.. Optimizing portfolio of financial instruments // Mining and Exploration 2013, № 36, p. 35-41.
7. Masterova E.V.. Markowitz model // Proceedings of the IX International Conference of Students and Young Scientists "Prospects for the development of basic sciences." - Tomsk, 2012. - Vol.1. - S. 598-597.
8. Gitman L.J., Junks M.D.. Investing basics. - M.: Business, 1999 - 992 p.
9. Gennaoli Nicola, Shleifer Andrei, and Vishny Robert. Money Doctors. // Journal of Finance. 2015. Vol. LXX, №. 1. pp. 91-114.
10. Bollerslev T., Engle R.F., and Nelson D.B. ARCH Models // In R.F. Engle and D.L. McFadden (Eds.). – Handbook of Econometrics. – Elsevier Science, Amsterdam.– 1994.



РАВНОМЕРНЫЙ ЗАКОН БОЛЬШИХ ЧИСЕЛ ДЛЯ ИНДИКАТОРНОЙ СТАТИСТИКИ

М.А. Сиренко

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. П.Ф. Тарасенко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [sma@mail.tsu.ru](mailto:sma@mail.tsu.ru)

UNIFORM LAW OF LARGE NUMBERS FOR INDICATOR-BASED STATISTICS

M.A.Sirenko

Scientific Supervisor: Associate Professor, Cand. Sc. P.F.Tarasenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk. Lenin str., 36, 634050

E-mail: [sma@mail.tsu.ru](mailto:sma@mail.tsu.ru)

**Annotation.** A problem of simultaneous estimation of shape and scale parameters of nonlinear regression model with Markov errors is considering in the paper. We implement indicator-based approach for developing exact test of simple hypothesis and estimation criterion. Uniform law of large numbers has been proved for indicator-based statistic.

Рассмотрим модель с зависимыми шумами вида:

$$y_t = g_t(\theta) + \varepsilon_t, \quad t = \overline{1, n}, \quad (1)$$

где  $g_t(\theta)$  - заданная при каждом  $t$  дифференцируемая функция от неизвестных параметров  $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_T)' \in \mathbb{R}^T$ ,  $\varepsilon_t$  образуют стационарный Марковский процесс  $(r-1)$ -го порядка. Модель случайных отклонений  $\varepsilon_t$  от значений  $g_t(\theta)$  определяется существованием интервалов  $C_1(\mu), \dots, C_K(\mu)$  образующих разбиение  $R^1$ , для которых выполняются условия  $P\{\varepsilon_t \in C_k(\mu)\} = p_k, k = \overline{1, K}$ , где вероятности  $p_k$  известны. Границы интервалов  $c_k(\mu) = a_k + d_k' \mu, k = \overline{1, K-1}, c_0(\mu) = -\infty, c_K(\mu) = +\infty$ , зависят от неизвестных параметров  $\mu$ . При этом  $a_k$  и  $d_k$  заданы, а допустимые параметры  $\mu$  образуют множество  $M = \left\{ \mu : (d_k - d_{k-1})' \mu + (a_k - a_{k-1}) > 0, k = \overline{2, K-1} \right\}$ . Параметры  $\mu$  определяют, в частности, масштаб одномерного распределения.

Введем обозначения для совместных вероятностей:

$$P^{(l)}(k_1, \dots, k_l) = P\{\varepsilon_{t-l+1} \in C_{k_1}(\mu), \dots, \varepsilon_t \in C_{k_l}(\mu)\}, l = \overline{1, r}, k_1, \dots, k_r \in \overline{1, K}, \quad (2)$$
$$\tilde{P}^{(l)} = \{P^{(l)}(k_1, \dots, k_l) : k_1, \dots, k_l \in \overline{1, K}\}, l = \overline{1, r}.$$

Неизвестными параметрами, подлежащими оценке, являются параметры  $\theta$ ,  $\mu$  и набор  $\tilde{P}^{(r)}$ , причем в составе  $\tilde{P}^{(r)}$  есть линейно зависимые вероятности. Обозначим через  $Q$  - вектор, образованный из линейно независимыми вероятностями из состава  $\tilde{P}^{(r)}$ .

В этих условиях, обозначив истинные параметры через  $\mathbf{v} = (\boldsymbol{\theta}', \boldsymbol{\mu}', \mathbf{Q}')'$ , а гипотетические через  $\mathbf{v}_0 = (\boldsymbol{\theta}_0', \boldsymbol{\mu}_0', \mathbf{Q}_0')'$ , сформулируем задачу проверки простой гипотезы  $H_0$  о параметрах модели (1) и (2) против сложной альтернативы  $H_1$ :

$$H_0 : \mathbf{v} = \mathbf{v}_0, \quad H_1 : \mathbf{v} \neq \mathbf{v}_0. \quad (3)$$

В качестве признаков для построения статистических процедур будем использовать индикаторы  $\bar{s} = (s_1, \dots, s_n)$  – номера интервалов, в которые попадают невязки  $y_i - g_i(\boldsymbol{\theta}_0)$ , то есть  $s_i = s_i(\boldsymbol{\theta}_0, \boldsymbol{\mu}_0) = s(y_i - g_i(\boldsymbol{\theta}_0), \boldsymbol{\mu}_0)$ , где  $s(\mathbf{u}, \boldsymbol{\mu}_0) = k$ , для  $\mathbf{u} \in C_k(\boldsymbol{\mu}_0)$ . Тест для проверки гипотез (3) построим по принципу максимума отношения правдоподобия, отбирая в критическую область те параметры, которые доставляют наибольшие значения нормы его градиента в гипотетической точке:

$$\nabla_{\mathbf{v}} L(\bar{s} | \mathbf{v}) \Big|_{\mathbf{v}=\mathbf{v}_0} = \frac{\nabla_{\mathbf{v}} P(\bar{s} | \mathbf{v})}{P(\bar{s} | \mathbf{v}_0)} \Big|_{\mathbf{v}=\mathbf{v}_0}. \quad (4)$$

Здесь  $L(\bar{s} | \mathbf{v})$  – функция отношения правдоподобия индикаторных признаков.

Для получения статистики теста используем метод, аналогичный [3]. Несмотря на то, что заданным значениям  $\mathbf{v}$  соответствует целое множество распределений на  $P(\bar{s} | \mathbf{v})$ , можно показать, что вычисление градиентов (4) для произвольной непрерывной параметризации распределения  $P(\bar{s} | \mathbf{v})$  по параметрам  $\boldsymbol{\theta}$ ,  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{Q}$  приводит к выражениям, вид которых не зависит от способа параметризации. После получения градиентов (4) по каждому из параметров, некоторых преобразований и замены неизвестных величин  $(f_i(c_{k-1}) - f_i(c_k)) / p_k^{(1)}$  на  $B_1(k)$ , а  $(f_i(c_{k-1})\mathbf{d}_{k-1} - f_i(c_k)\mathbf{d}_k) / p_k^{(1)}$  на  $B_2(k)$ , где наборы  $B_1$  и  $B_2$  трактуются как «веса» множеств разбиения, а  $f_i(\cdot)$  – плотность распределения  $\varepsilon_i$ . Подробно переход к весам  $B_1(k)$  и  $B_2(k)$  описан в [3] применительно к случаю независимых наблюдений. В результате получаем векторную индикаторную статистику  $\boldsymbol{\xi}_n = n^{-1/2} \sum_{i=r}^n \mathbf{W}_i(\mathbf{v}_0)$ , которая является модифицированным и нормированным градиентом отношения правдоподобия и не содержит неизвестных величин, где

$$\mathbf{W}_i(\mathbf{v}) = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^r \nabla_{\boldsymbol{\theta}} g_{i-r+i}(\boldsymbol{\theta}) R_{i,1}^{(r,i)}(\mathbf{v}) \\ \sum_{i=1}^r R_{i,2}^{(r,i)}(\mathbf{v}) \\ \sum_{i=1}^r \left( \frac{[\mathbf{G}]'_{j_r(s_{i-r+1}(\mathbf{v}), \dots, s_i(\mathbf{v}))}}{P^{(r)}(s_{i-r+1}(\mathbf{v}), \dots, s_i(\mathbf{v}))} - (1 - \delta_{i,r}) \frac{[F_{r-1}\mathbf{G}]'_{j_{r-1}(s_{i-r+1}(\mathbf{v}), \dots, s_{i-1}(\mathbf{v}))}}{P^{(r-1)}(s_{i-r+1}(\mathbf{v}), \dots, s_{i-1}(\mathbf{v}))} \right) \end{bmatrix}, \quad (5)$$

$$R_{i,l}^{(r,i)}(\mathbf{v}) = B_l(s_{i-r+i})(L_i^{(r,i)}(\mathbf{v}) - (1 - \delta_{i,r})(1 - \delta_{i,r})L_i^{(r-1,i)}(\mathbf{v})),$$

$$L_i^{(r,i)}(\mathbf{v}) = \frac{P_{r,i}(C_{s_{i-r+1}}, \dots, C_{s_i} | c_k) f_{i-r+i, \boldsymbol{\mu}}(c_k) P^{(1)}(s_{i-r+i}(\mathbf{v}))}{P^{(r)}(s_{i-r+1}(\mathbf{v}), \dots, s_i(\mathbf{v}))},$$

$$P^{(r,i)}(k_1, \dots, k_r) = \sum_{s=1}^K P^{(r)}(k_1, \dots, k_{i-1}, s, k_{i+1}, \dots, k_r).$$

Обозначение  $[A]_j$  трактуется как  $j$ -я строка матрицы  $A$ . Структурное преобразование  $j_l(i_1, \dots, i_l) = 1 + \sum_{b=1}^l (i_b - 1)K^{b-1}$ ,  $l = \overline{1, r}$ , осуществляет развертку набора вероятностей  $\tilde{P}^{(l)}$  в одномерный

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

вектор  $P^{(l)}$  по правилу  $\left[ P^{(l)} \right]_{j_l(i_1, \dots, i_l)} = P^{(l)}(i_1, \dots, i_l)$ . Матрица  $F_{r-1}$  обеспечивает переход от  $P^{(r)}$  к  $P^{(r-1)} = F_{r-1} P^{(r)}$ . При этом можно найти структурную матрицу  $G$  и вектор  $D$  с помощью которых можно осуществить переход от  $Q$  к  $P^{(r)} = D + GQ$ .

Тест для проверки гипотез (3) принимает вид  $\|\xi_n\|^2 > const$ , причем для статистики теста можно указать точное распределение при гипотезе. Для оценивания параметров можно использовать принцип максимизации  $p$ -значения [4],  $\|\xi(v_0)\|^2 \Rightarrow \min_{v_0}$ . Изучение свойств оценок начинается с теоремы о равномерном законе больших чисел для статистики  $\xi_n$ .

Введем необходимые обозначения. Множество допустимых значений неизвестных вероятностей обозначим через  $Q = \{Q_0 : [GQ_0 + D]_i \in (0, 1), \forall i \in \{1, \dots, K^r\}\}$ . Сконструируем компакты, приближающиеся при  $\Delta \rightarrow 0$  к открытым множествам  $Q$  и  $M$ :  $M(\Delta) = \{\mu_0 \in R^M : (d_{k+1} - d_k)' \mu_0 + a_{k+1} - a_k \geq \|d_{k+1} - d_k\|^2 \Delta\}$ ,  $Q(\Delta) = \{Q_0 : [GQ_0 + D]_i \geq \Delta, \forall i \in \{1, \dots, K^r\}\}$ , где  $\Delta$  - достаточно малая положительная величина. Введем также компакты в пространстве всех параметров:

$$V(A, \Delta) = \{v_0 : \|v_0 - v\| \leq A, \mu_0 \in M(\Delta), Q_0 \in Q(\Delta)\}, \quad V(\Delta) = \{v_0 : \mu_0 \in M(\Delta), Q_0 \in Q(\Delta)\}.$$

**Теорема** (равномерный закон больших чисел). Пусть выполняются следующие условия:

1. Функции распределения  $F_t$  случайных величин  $\varepsilon_t$  непрерывны и для них выполняется условие:  $\exists L > 0$  и  $\delta > 0$  такие, что  $|F_t(u_1) - F_t(u_2)| < L|u_1 - u_2| \forall t \geq 1$ , если  $|u_1 - u_2| < \delta$ .
2. Функция  $g_t(\theta_0)$  непрерывна по  $\theta_0$  и  $\forall A > 0 \exists H_g > 0 : |\nabla g_t(\theta_0)| \leq H_g \forall \|\theta_0 - \theta\| \leq A, t \geq r$ .
3.  $\forall A > 0 \exists L_g > 0$  и  $\delta > 0$  такие, что  $|g_t(\theta_1) - g_t(\theta_2)| < L_g \|\theta_1 - \theta_2\| \forall t \geq 1$ , если  $\|\theta_1 - \theta\| \leq A, \|\theta_2 - \theta\| \leq A$  и  $\|\theta_1 - \theta_2\| < \delta$ .
4.  $\forall A > 0 \exists L_v > 0$  и  $\delta > 0$  такие, что  $|\nabla_{\theta} g_t(\theta_1) - \nabla_{\theta} g_t(\theta_2)| < L_v \|\theta_1 - \theta_2\| \forall t \geq 1$ , если  $\|\theta_1 - \theta\| \leq A, \|\theta_2 - \theta\| \leq A$  и  $\|\theta_1 - \theta_2\| < \delta$ .

Тогда  $\forall A > 0, \Delta \in (0, K^{-r}), \varepsilon > 0$  случайная функция

$$U_n(v) = (n-r+1)^{-1} \sum_{t=r}^n [W_t(v) - MW_t(v)] \text{ удовлетворяет условию } \lim_{n \rightarrow \infty} P \left\{ \sup_{v \in V(A, \Delta)} \|U_n(v)\| > \varepsilon \right\} = 0.$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдин М.В., Симонова Г.И., Тюрин Ю.Н. Знаковый статистический анализ линейных моделей. – М.: Наука. Физматлит, 1997. – 288 с.
2. Сиренко М.А. Индикаторный статистический анализ модели регрессии с Марковскими остатками // Естественные и точные науки: Труды XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и образование» - Томск, 2013. – Т. 1. – С. 21-25.
3. Тарасенко П.Ф. Индикаторный статистический анализ. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 350 с.
4. Hodges J.L.Jr., Lehmann E.L. Estimates of location based on rank tests // Ann. Math. Statist. – 1963 – Vol. 34. – No. 2. – P. 598-611.

**ФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ РЫНКА ЦЕННЫХ БУМАГ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОМПАНИЙ**И.В. Загуменнова

Научный руководитель: доцент, к. ф.-м. н. М.Л. Шинкеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [zagumenнова@sibmail.com](mailto:zagumenнова@sibmail.com)**FAKTOR ANALYSIS OF TECHNOLOGICAL COMPANIES SECURITY MARKET**I.V.Zagumenнова

Scientific Supervisor: Assoc. prof., Ph.D (Phys.–Math.) M.L. Shinkееv

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

E-mail: [zagumenнова@sibmail.com](mailto:zagumenнова@sibmail.com)

**Annotation.** Investigation of the possibility of factorial modeling for the technological companies security market based on basic component method and canonical factor analysis. Estimation of factor numbers and value control of created models.

При исследовании рынка ценных бумаг приходится иметь дело с величинами, которые, как правило, сильно зависят друг от друга, причем корреляционные связи между наблюдаемыми величинами могут определяться существованием меньшего числа реально ненаблюдаемых переменных или факторов. Выявив данные обобщенные факторы, мы можем существенно упростить задачу анализа рынка, исследуя лишь поведение данных факторов. Задача выявления обобщенных факторов для данной многомерной совокупности исходных признаков является классической задачей факторного анализа [1]. При этом обычно исследователя интересует о возможности представления исходных данных в виде m-факторной модели.

В данной работе исследуется возможность построения m-факторной модели для рынка ценных бумаг высокотехнологичных компаний (Informatica Corporation, Integrated Silicon Solution, Apple, Microsoft Corporation, Qualstar Corporation, Sony Corporation и Sparton Corporation). Рассматриваются два основных подхода: метод главных компонент и канонический факторный анализ. И в том и другом случае исходят из предположения, что каждый из исходных признаков, может быть представлен в виде суммы линейной комбинации небольшого числа общих факторов и характерного фактора.

$\vec{\xi} = \vec{\alpha}^{(1)} f^{(1)} + \vec{\alpha}^{(2)} f^{(2)} + \dots + \vec{\alpha}^{(m)} f^{(m)} + \vec{\varepsilon} = \alpha \vec{f} + \vec{\varepsilon}$ , где:  $\vec{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k)$  - вектор исходных факторов;  $\vec{f} = (f^{(1)}, f^{(2)}, \dots, f^{(m)})$  - вектор обобщенных факторов,  $m < k$ ;  $\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}, \dots, \alpha^{(m)}$  - векторы факторных нагрузок;  $\alpha = (\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}, \dots, \alpha^{(m)})$  - матрица факторных нагрузок;  $\vec{\varepsilon} = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k)$  - вектор характерных факторов.

В ходе факторного анализа необходимо оценить минимальное число факторов, определить векторы факторных нагрузок и значения факторов для каждого исходного наблюдения.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В методе главных компонент, при определении обобщенных факторов исходят из того, что обобщенные факторы должны выделять большую часть суммарной дисперсии исходных факторов. В каноническом факторном анализе обобщенные факторы должны полностью воспроизводить ковариации между исходными признаками.

В качестве исходных данных были использованы цены закрытия акций вышеперечисленных компаний за период с 02 января 2014 года по 15 октября 2014 года с периодичность 1 день (всего  $n=199$  значений). Предварительно была проверена гипотеза о целесообразности применения факторного анализа, используя критерий отношения правдоподобия для проверки гипотезы о независимости компонент многомерного вектора. Отношение правдоподобия для данной гипотезы в случае многомерного нормального распределения будет иметь вид:

$$W = |\bar{A}|^{n/2} \left( \prod_{i=1}^k d_i^{n/2} \right)^{-1},$$

где:  $\bar{A}$  – выборочная матрица ковариаций исходных признаков, построенная по выборке объема  $n$ ,  $d_i$  – выборочная дисперсия  $i$ -го признака. При условии независимости компонент статистика  $\eta = -2\rho \ln W$ , где  $\rho = 1 - (2k + 11)/6n$ , асимптотически имеет распределение  $\chi^2$  с  $\nu = k(k-1)/2$  степенями свободы. Полученное значение статистики  $\rho = 472,2$  соответствует уровню значимости  $\alpha \ll 10^{-10}$ , следовательно, с большой долей вероятности можно утверждать, что данные зависимы, и применение факторного анализа оправдано.

Согласно методу главных компонент, в качестве оценок векторов факторных нагрузок, выбираем собственные векторы выборочной матрицы ковариаций, соответствующие собственным значениям, упорядоченным по убыванию [2,3]. При этом собственные значения характеризуют долю дисперсии, объясняемую обобщенным фактором. В таблице 1 приведены величины дисперсий объясняемых каждым из факторов и суммой факторов, а на рисунке приведен график зависимости собственных значений от номера фактора (рис.1).

Таблица 1

Извлеченная дисперсия для метода главных компонент

Фактор	1	2	3	4	5	6	7
Дисперсия	3,686	1,207	0,978	0,754	0,241	0,240	0,044
Доля накопленной дисперсии	0,527	0,699	0,838	0,932	0,965	0,995	1,000

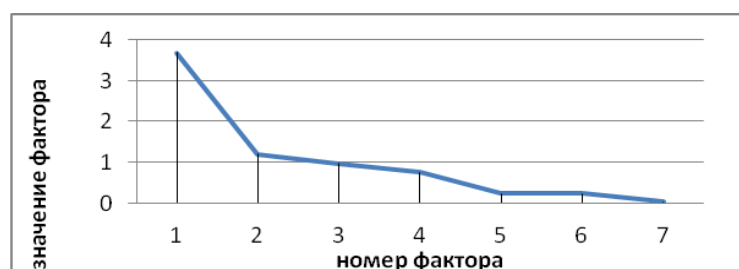


Рис.1. График собственных значений

Для определения числа главных компонент воспользуемся критерием Кэттелла (каменистой осыпи) [4]. Согласно данному критерию, логично либо построение однофакторной модели, либо четырехфакторной модели. Достоинство однофакторной модели простота, однако, она объясняет лишь

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

52,7% общей дисперсии исходных признаков. Четырехфакторная модель более сложная, но зато она объясняет 93,2 % всей дисперсии.

Для построения канонической модели факторного анализа был использован метод максимального правдоподобия, согласно которому в качестве оценок матрицы факторных нагрузок  $\alpha$  (при заданном числе факторов  $m$ ) следует взять решение системы:

$$\begin{cases} \alpha^T = J^{-1} \alpha^T \Sigma^{-1} (\bar{A} - \Sigma) \\ \bar{A} = \alpha \alpha^T + \Sigma \end{cases}.$$

Поиск решения системы осуществлялся на основе численной итерационной процедуры. Для проверки значимости полученной модели использовалось отношение правдоподобия:

$$W = \left| \hat{\alpha} \hat{\alpha}^T + \hat{\Sigma} \right|^{\frac{n}{2}} \left| \bar{A} \right|^{\frac{n}{2}} \exp \left[ -\frac{n}{2} \left( \text{Sp} \left( \bar{A} (\hat{\alpha} \hat{\alpha}^T + \hat{\Sigma})^{-1} \right) + k \right) \right]$$

При истинности  $H_0$ : допустимо представление исходных признаков в виде  $m$ - факторной модели, статистика  $\eta = -2 \ln W$  асимптотически имеет распределение  $\chi^2$  с числом степеней свободы  $\nu = ((k - m)^2 - (k + m)) / 2$ . В таблице 2 представлены полученные результаты факторного анализа.

Таблица 2

Результаты канонического факторного анализа

Количество факторов	1	2	3
Извлеченная дисперсия	0,494	0,660	0,742
Значение статистики $\chi^2$	245,1	147,9	60,5
Уровень значимости	$2,9 \times 10^{-44}$	$5,5 \times 10^{-28}$	$4,6 \times 10^{-13}$

Видим, что ни одна из построенных моделей не является значимой. Модели канонического факторного анализа с числом факторов больше 3 для числа признаков  $k=7$  имеют отрицательное число степеней свободы, то есть в принципе не могут быть статистически значимы. Таким образом, построение модели канонического факторного анализа в данном случае невозможно.

**Выводы.** В результате проделанной работы подтверждена возможность построения факторной модели для рынка ценных бумаг высокотехнологичных компаний на основе метода главных компонент. В ходе анализа определена целесообразность построения либо однофакторной, либо четырехфакторной модели. Выбор той или иной модели требует дополнительного исследования в зависимости от характера решаемой задачи. В то же время в ходе работы показана невозможность построения для данной совокупности данных канонической модели факторного анализа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сошникова Л.А., Тамашевич В.Н., Уебе Г., Шефер М. Многомерный статистический анализ в экономике. М.: ЮНИТИ-ДАНА, 1999— 598 с.
2. StatSoft Электронный учебник по статистике [электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.statsoft.ru/home/textbook/modules/stfacan.html#factor>.
3. Дубров А.М. Многомерные статистические методы для экономистов и менеджеров. М.: Финансы и статистика, 1998. — 350 с.
4. Иберла К. Факторный анализ. М.: Статистика, 1980— 398с.

**УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЕДИНСТВЕННОГО СИЛЬНОГО РЕШЕНИЯ  
СТОХАСТИЧЕСКОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ С  
НЕДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ**

А.С. Лысикова

Научный руководитель: ст. преподаватель Т.В. Емельянова

Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Asya\_lysikova@mail.ru

**LIVING CONDITIONS OF THE UNIQUE STRONG SOLUTION OF THE STOCHASTIC  
DIFFERENTIAL EQUATION WITH NOT DIFFERENTIABLE COEFFICIENTS**

A.S. Lysikova

Scientific Supervisor: Senior Lecturer T. V. Emelyanova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Asya\_lysikova@mail.ru

***Annotation.** Questions of existence and uniqueness of the strong solution of the stochastic differential equation (SDE) at violation of conditions of Lipschitz are studied. Existence of the only thing is proved the strong decision for SDE describing Cox-Ingersoll-Rossa's model. The numerical modeling confirming theoretical results is carried out.*

Теория стохастических дифференциальных уравнений в последнее время активно развивается и вопрос существования как сильных, так и слабых решений привлекает внимание многих математиков. В отличие от обычных дифференциальных уравнений [1], в стохастическом случае аппроксимации представляют собой случайные процессы. Поэтому встает вопрос об изучении сходимости с вероятностью 1, что требует получения эффективных оценок для вероятности уклонения двух последовательных приближений в равномерной метрике. Это делается с помощью техники неравенства Гронуолла. Такая техника существенно опирается на тот факт, что коэффициенты, удовлетворяют условиям Липшица и линейного роста. К сожалению, эти условия не всегда выполняются для некоторых важных математических моделей, используемых, например, в теории финансовых рынков для облигаций, нарушается условие Липшица [2].

В качестве основного примера в статье изучается модель Кокса-Ингерсолла-Росса (1) [3], используемая в финансовой математике для описания динамики процентных ставок облигаций.

$$dX(t) = a(\omega, t, X_t) + b(\omega, t, X_t)dW_t, \quad (1)$$

где  $a(\omega, t, X_t) = (m - \alpha X(t))$ ,  $b(\omega, t, X_t) = \sqrt{X(t)}$ .

Сильным решением уравнения (1) на отрезке  $[0, T]$  называется процесс  $X = X_t, t \in [0, T]$ , имеющий п.н. непрерывные траектории, согласованный с фильтрацией  $\mathbf{F}$  и такой, что при подстановке его в левую и правую часть (1) при каждом  $t \in [0, T]$  получается равенство с вероятностью 1 [1].



**ТЕОРЕМА:** Обозначим  $U_n = \{ |x| \geq \frac{1}{n}, n \rightarrow \infty \}$ . Пусть на  $U_n$  выполнены условия Липшица для (2), т.е. и пусть существует функция для (1). Тогда СДУ

$$dX_t = a(\omega, t, X_t)dt + b(\omega, t, X_t)dW_t,$$

имеет единственное сильное решение.

Схему доказательства возьмем из [4]. Введем последовательность функций

$$\begin{aligned} a_n(\omega, t, x) &:= a(\omega, t, x)I_{U_n}(x) + a\left(\omega, t, \frac{x}{n|x|}\right)I_{U_n^c}(x), \\ b_n(\omega, t, x) &:= b(\omega, t, x)I_{U_n}(x) + b\left(\omega, t, \frac{x}{n|x|}\right)I_{U_n^c}(x). \end{aligned}$$

Будем искать решение (1) в виде функции Ляпунова.

Пусть  $V(t, y)$  – функция Ляпунова. Результат применения к ней оператора Ляпунова  $\mathcal{L}$ , имеет вид

$$\mathcal{L}V(t, y) = \frac{\partial}{\partial t}V(t, y) + a(\omega, t, y)\frac{\partial V}{\partial y}(t, y) + \frac{1}{2}b^2(\omega, t, y)\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}(t, y). \quad (2)$$

Теперь применим этот оператор (2) к решению уравнения (1). Воспользуемся свойством Липшица[3], получим:

$$\frac{\partial}{\partial t}V(t, y) + [m - \alpha y]\frac{\partial V}{\partial y}(t, y) + 0,5 y \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}(t, y) \leq \gamma V(t, y). \quad (3)$$

Введем класс функций Ляпунова  $V(t, y) = y^\beta, \beta < 0$ . Подставим в (3), сделаем элементарные преобразования, получим ограничение на  $\beta$ :

$$1 - 2m \leq \beta < 0.$$

Таким образом, функция Ляпунова  $V(t, x) = x^\beta$  существует для  $1 - 2m \leq \beta < 0$ , это возможно при  $m > 0,5$ .

Другими словами, мы получили, что для уравнения Кокса-Ингерсолла-Росса единственное сильное решение существует при  $m > 0,5$ , вопрос существования единственного сильного решения при  $m \leq 0,5$  остается открытым.

**Численное моделирование.** Будем моделировать (1) на  $[0, T]$ .

Разобьём отрезок  $[0, T]$  на интервалы  $[t_{j-1}, t_j]$ , для  $1 \leq j \leq n$  и

$$t_j = \frac{jT}{n}.$$

Сначала моделируем процесс (1) в точках (4), полагая  $X(0) = x_0 > 0$  и для  $1 \leq j \leq n$ :

$$X(t_j) = X(t_{j-1}) + (m - X(t_{j-1}))\Delta + \sqrt{X(t_{j-1})} (Z_n(t_j) - Z_n(t_{j-1})), \quad (4)$$

где  $\Delta = \frac{T}{n}$ ,  $Z_n(t)$  – задается программой. Далее для любого  $t_{j-1} < t < t_j$  полагаем

$$X(t) = X(t_{j-1}) + (m - X(t_{j-1}))(t - t_{j-1}) + \sqrt{X(t_{j-1})} (Z_n(t_j) - Z_n(t_{j-1})).$$

Реализация численного моделирования проведена в пакете “MATLAB R2014a”.

Для случая  $m > 0,5$  построено решение СДУ(1). На рис.1 можно видеть усредненную траекторию.

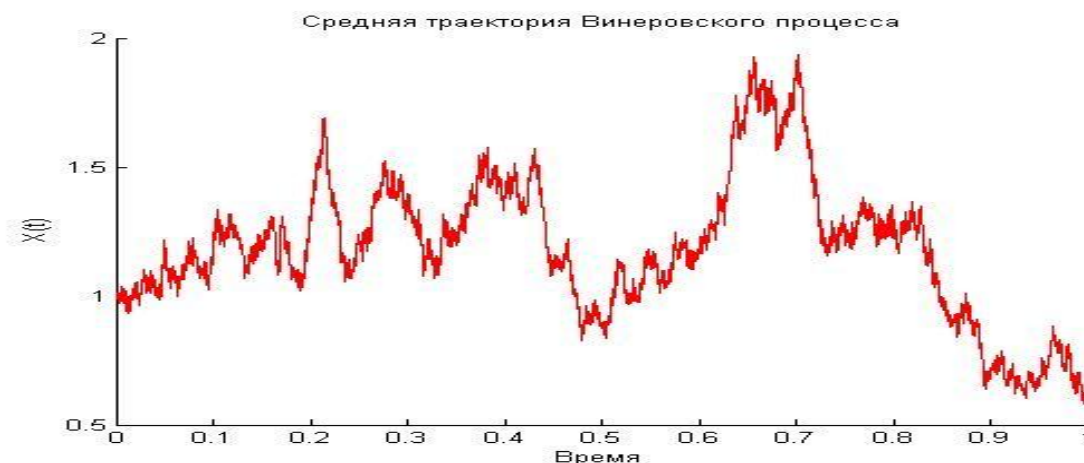


Рис. 2. Усредненная траектория решения СДУ (1)

В случае  $m \leq 0,5$  вопрос существования единственного решения остается открытым. Об этом свидетельствуют следующие результаты рис.2 и рис.3. Программа выдает ошибку, отрицательный результат, что свидетельствует об отсутствии единственного сильного решения СДУ(1).

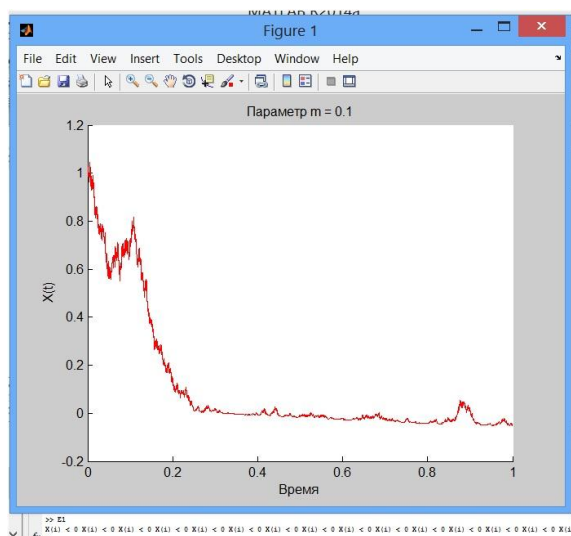


Рис. 3.Скриншот ошибки программы при  $m=0,1$

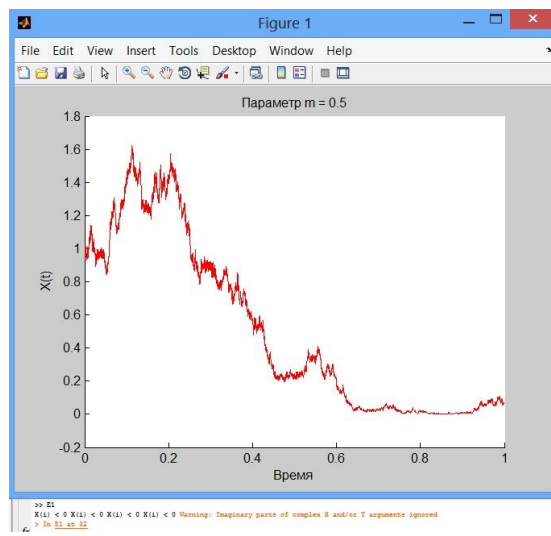


Рис. 3.Скриншот ошибки программы при  $m=0,5$

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Липцер Р. Ш., Ширяев А.Н. Теория случайных процессов. – М.: Наука, 1986. – 512 с.
2. Damien Lambertson et Bernard Lapeyre. Introduction au Calcul Stochastique appliqué à la finance. – Editions Ellipses, 1997. – 2ème.
3. J.C.Cox, J.E. Ingersoll, Jr and S A. Ross. A Theory of the Term Structure of Interest Rates. –Econometric a, vol.53, NO.2-March, 1985. – 385-407 с.
4. Yuri Kabanov, Sergei Pergamenshchikov :Two-scale Stochastic Systems. – Springer, 2003.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЖИГАНИЯ СМЕСЕВОГО ТОПЛИВА ГОРЯЧЕЙ  
ЧАСТИЦЕЙ ПРИ НЕИДЕАЛЬНОМ ТЕПЛОВОМ КОНТАКТЕ

Д.О. Глушков, К.Ю. Вершинина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [dmitriyog@tpu.ru](mailto:dmitriyog@tpu.ru)

NUMERICAL INVESTIGATION OF A COMPOSITE PROPELLANT IGNITION BY A HOT  
PARTICLE UNDER IMPERFECT THERMAL CONTACT CONDITIONS

D.O. Glushkov, K.Yu. Vershinina

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

E-mail: [dmitriyog@tpu.ru](mailto:dmitriyog@tpu.ru)

**Annotation.** *The mathematical model of the solid-phase condensed substance ignition by a metal particle heated to high temperatures in disk-shape was developed under the imperfect thermal contact conditions on the particle – composite propellant border, caused by a natural roughness of a composite propellant surface. The results of numerical research allowed to determine the ranges of energy source initial temperature and parameter characterizing a roughness of composite propellant surface at which radiative transfer in the field of a gas gap between a particle and solid propellant significantly (up to 25 %) influences values of the main integral characteristic of process – an ignition delay time.*

Исследование физико-химических закономерностей и интегральных характеристик процесса зажигания твердого конденсированного вещества (перхлорат аммония + 14 % бутилкаучук + 6 % хиноловый эфир) выполнено на примере системы «горячая частица – смесевое топливо – инертный газ» (рис. 1). В качестве локального источника ограниченной энергоемкости рассматривалась нагретая до высоких температур ( $T_p=800\div1500$  К) стальная частица в форме диска.

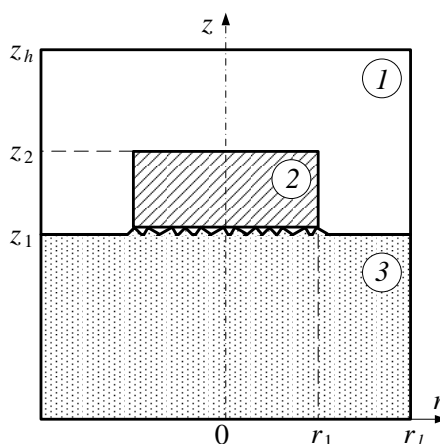


Рис. 1. Схема области решения задачи зажигания:

1 – инертный газ, 2 – «горячая» частица, 3 – смесевое твердое топливо

Для численного решения задачи зажигания смесового твердого топлива локальным источником нагрева (рис. 1) разработана математическая модель аналогичная [1], учитывающая взаимосвязанные физико-химические процессы теплопроводности в «горячей» частице, топливе и газе, кондуктивно-лучистого теплообмена на границе источника энергии с внешней средой, а также экзотермического реагирования в приповерхностном слое конденсированного вещества. Оценка адекватности результатов численного исследования выполнена проверкой консервативности используемой разностной схемы аналогично методике, разработанной авторами [2].

Математическое моделирование выполнено при следующих параметрах: начальная температура смесового топлива и инертного газа  $T_0=293$  К, стальной частицы  $T_p=800\div 1500$  К; размеры частицы  $r_p=3\cdot 10^{-3}$  м,  $z_p=3\cdot 10^{-3}$  м; размеры области решения  $r_l=0,01$  м,  $z_h=0,01$  м; степень черноты частицы  $\varepsilon=0,55$ ; параметр, учитывающий шероховатость поверхности топлива  $\varphi=0,1\div 1$ . Теплофизические характеристики веществ (рис. 1) и кинетические параметры экзотермического процесса  $E_3=50\cdot 10^3$  Дж/моль,  $Q_3k_3^0=0,88\cdot 10^9$  Дж/(кг·с) аналогичны [1].

На рис. 2 приведены зависимости времени задержки зажигания ( $t_d$ ) смесового топлива от безразмерного параметра ( $\varphi$ ) для трех различных значений начальной температуры «горячей» частицы. В условиях идеального контакта источника энергии и конденсированного вещества теплота поступает в зону экзотермической реакции только за счет теплопроводности. Уменьшение площади контакта частицы и топлива ( $0<\varphi<1$ ) вследствие естественной шероховатости его поверхности (из-за частиц перхлората аммония) ведет к изменению условий теплообмена и значений основной интегральной характеристики процесса – времени задержки зажигания. Часть теплоты передается от источника в топливо теплопроводностью, а часть – за счет излучения (в областях газового зазора толщиной в единицы или десятки микрон).

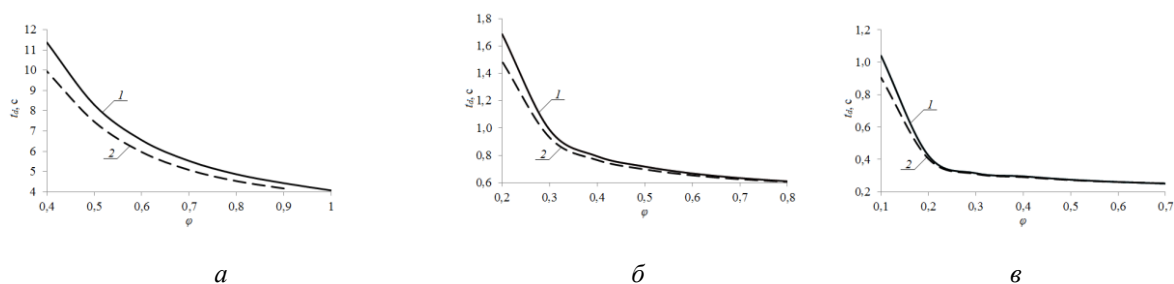


Рис. 2. Времена задержки зажигания в зависимости от безразмерного параметра, характеризующего степень шероховатости поверхности топлива, при  $T_p=800$  К (а),  $T_p=1100$  К (б),  $T_p=1400$  К (в) в условиях теплопередачи в зону экзотермической реакции: 1 – теплопроводностью (в окрестностях контакта и газового зазора), 2 – теплопроводностью и излучением (в окрестностях контакта и газового зазора соответственно)

Видно (рис. 2), что лучистый теплообмен на поверхности источника влияет на интенсивность процесса теплопередачи в зону экзотермической реакции. Времена задержки зажигания ( $t_d^{**}$ ) имеют меньшие значения (при  $\varphi=\text{const}$  и  $T_p=\text{const}$ ) по сравнению с аналогичной величиной ( $t_d^*$ ), установленной при кондуктивном теплообмене на границе «частица – топливо». Более интенсивный радиационно-кондуктивный теплообмен ведет к снижению длительности индукционного периода ( $t_d^{**}<t_d^*$ ).

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Установленная особенность, характеризуемая величиной  $\gamma$  ( $\gamma = (t_d^* - t_d^{**}) / t_d^* \cdot 100$  %), более явно выражена ( $\gamma = 5 \div 25$  %) при параметрах  $\varphi$  и  $T_p$  близких к предельным условиям зажигания смесового топлива. Например,  $\gamma = 15,4$  % при  $\varphi = 0,1$  и  $T_p = 1200$  К,  $\gamma = 19,2$  % при  $\varphi = 0,25$  и  $T_p = 960$  К,  $\gamma = 22,5$  % при  $\varphi = 0,3$  и  $T_p = 860$  К,  $\gamma = 24,8$  % при  $\varphi = 0,35$  и  $T_p = 800$  К. В области относительно высоких начальных температур источника  $T_p = 1300 \div 1500$  К при  $\varphi > 0,2$  отклонения времен задержки зажигания  $\gamma$  не превышают 2 %.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-2391.2014.8).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушков Д.О., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Твердофазное зажигание смесового топлива «горячей» частицей при свободно-конвективном теплоотводе во внешнюю среду // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 38–47.
2. Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Численное решение задачи воспламенения жидкого пожароопасного вещества одиночной «горячей» частицей // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45. № 5. С. 42–50.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОЦЕССА ЗАЖИГАНИЯ  
ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ГОРЯЧЕЙ ЧАСТИЦЕЙ

Д.О. Глушков, К.Ю. Вершинина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [dmitriyog@tpu.ru](mailto:dmitriyog@tpu.ru)

STABILITY OF POLYMERIC MATERIAL IGNITION BY HOT PARTICLE

D.O. Glushkov, K.Yu. Vershinina

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

E-mail: [dmitriyog@tpu.ru](mailto:dmitriyog@tpu.ru)

**Annotation.** As a result of the numerical investigation of a typical polymeric material ignition by a local energy source with limited heat content it has been determined three modes: gasification without ignition followed by pyrolysis stop, stable ignition, and unstable ignition. The mathematical model of the process takes in account conductive heat transfer and thermal decomposition in condensed phase, diffusion-convective heat and mass transfer and gaseous pyrolysis products oxidation of polymeric material in air.

Условная схема исследуемого процесса изображена на рис. 1. Размеры области решения ( $x=l$ ,  $y=h$ ) значительно превосходят размеры локального источника ( $x_p=x_1$ ,  $y_p=y_2-y_1$ ). Предполагалось, что в начальный момент времени одиночная, нагретая до высоких температур ( $T_p$ ), стальная частица в форме параллелепипеда малых размеров инерционно осажается на поверхность типичного термопластичного полимера – полиметилметакрилата (ПММА). Температура полимерного материала ( $T_0$ ) существенно ниже начальной температуры источника энергии. За счет тепла, аккумулированного частицей, в течение некоторого времени ( $t_r$ ) происходит инертный прогрев приповерхностного слоя ПММА.

При достижении температуры пиролиза вблизи границы контакта полимерного материала (ПМ) с локальным источником инициируется эндотермический процесс термической деструкции ПММА. Выделяющиеся газообразные продукты пиролиза полимера за счет диффузионно-конвективного массопереноса перемешиваются с воздухом. При достижении достаточных для воспламенения значений концентрации горючих компонентов и температуры газовой смеси реакция окисления принимает необратимый характер. В результате происходит газозафазное зажигание (в момент времени  $t_d$ ).

Процессы теплопереноса и термического разложения в конденсированной фазе, а также

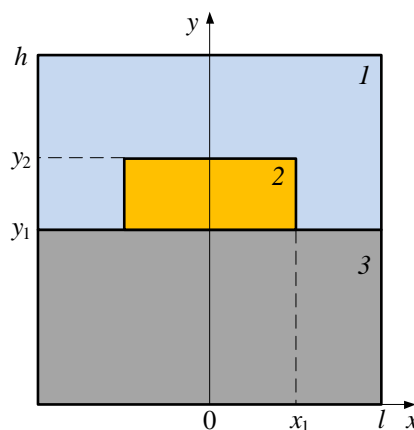


Рис. 1. Схема области решения задачи при  $t_r < t < t_d$ : 1 – газовая смесь, 2 – горячая частица, 3 – полимерный материал

тепломассопереноса и окисления в газовой среде описывает система нелинейных, нестационарных дифференциальных уравнений в частных производных, аналогичная модели [1].

**Результаты и их обсуждение.** Математическое моделирование процесса зажигания выполнено при теплофизических характеристиках и кинетических параметрах [2, 3], соответствующих термическому разложению ПММА и окислению продуктов деструкции полимера в газовой среде. Начальная температура воздуха и ПМ  $T_0=300$  К, источника энергии  $T_p=700\div 1500$  К; температура пиролиза ПММА  $T_r=500$  К; размеры «горячей» частицы  $x_p=2,5$  мм,  $y_p=2,5$  мм; размеры области решения  $l=10$  мм,  $h=11$  мм.

Известно [4], что стационарное горение ПМ типа полиметилметакрилата возможно при глубине «активного пиролиза» приповерхностного слоя не менее  $(1\div 2)\cdot 10^{-2}$  мм. Вполне обоснованно предположить, что размер зоны пиролиза ПМ  $\Delta y_r=10^{-2}$  мм в момент воспламенения можно принять в качестве первого приближения при выборе параметра, характеризующего устойчивость зажигания.

В таблице 1 приведены значения времени задержки зажигания ( $t_d$ ), глубин прогрева ( $y_w$ ) и пиролиза ( $y_r$ ) ПММА при изменении начальной температуры источника энергии ( $T_p$ ). Последняя характеризует энергетический запас «горячей» частицы [5] и, как следствие, развитие исследуемого процесса. При варьировании температуры источника установлены следующие режимы: газификация с последующим прекращением пиролиза ( $T_p<700$  К), устойчивое зажигание ( $700\text{ К}\leq T_p\leq 1500$  К), неустойчивое зажигание – вспышка ( $T_p>1500$  К).

Таблица 1

*Время задержки зажигания, глубины прогрева и пиролиза в момент зажигания ПММА  
при изменении начальной температуры источника энергии*

$T_p$ , К	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$t_d$ , с	0,0504	0,0167	0,0098	0,0075	0,0059	0,0049	0,0041	0,0032	0,0024
$y_w$ , мм	0,301	0,179	0,145	0,125	0,112	0,104	0,098	0,094	0,077
$y_r$ , мм	0,0209	0,0167	0,0152	0,0146	0,0140	0,0137	0,0135	0,0133	0,0126

Для первого из перечисленных режимов относительно длительная (более 0,2 с) стадия инертного прогрева ПМ сопровождается значительным отводом тепла от источника энергии вдоль продольной и поперечной координат. При выполнении условий газификации полимера энергии «горячей» частицы из-за снижения ее температуры недостаточно для увеличения скорости реакции термического разложения ПМ и соответственно интенсивности вдува горючих газов в среду окислителя. С течением времени происходит монотонное затухание процесса пиролиза.

При устойчивом зажигании ПМ в результате инертного прогрева приповерхностного слоя и его последующей газификации в окружающей среде (рис. 1) формируется смесь горючего и окислителя. Тепло, выделяющееся при окислении газообразных продуктов термического разложения полимера, обеспечивает непрерывный прогрев вещества в окрестности зоны активного пиролиза  $\Delta y_r$ , а также интенсивную газификацию ПМ. Эти процессы в совокупности обуславливают распространение пламени по поверхности материала.

Последний из установленных режимов соответствует неустойчивому зажиганию. При взаимодействии ПММА с источником энергии вблизи границы  $y=y_1$  (рис. 1) формируются высокие температурные градиенты. Скорость прогрева приповерхностного слоя ПМ до температуры пиролиза превосходит аналогичную величину для рассмотренных выше режимов. При этом глубина зоны активного пиролиза настолько мала ( $\Delta y_r<10^{-2}$  мм), что при выполнении условий зажигания происходит



быстрое сгорание смеси окислителя с продуктами термического разложения ПМ, а интенсивность вдува последних в газовую среду недостаточна для поддержания устойчивого процесса горения.

На рис. 2 представлены профили температуры системы «частица – ПМ – газ» на оси симметрии ( $x = 0$ ) в момент зажигания для трех значений  $T_p$  локального источника.

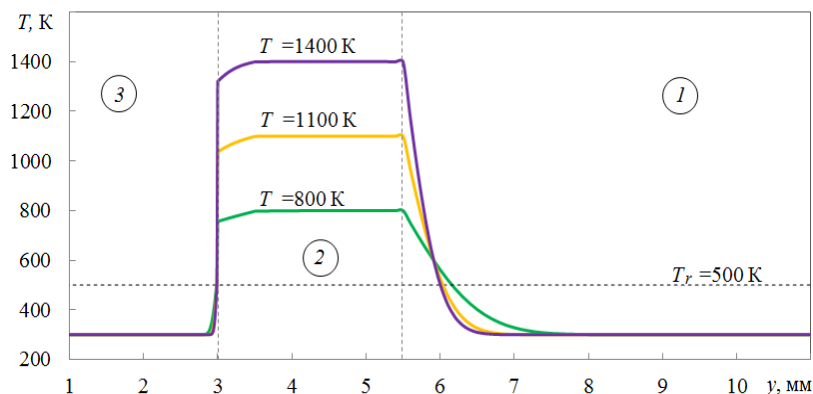


Рис. 2. Профили температуры системы «частица – ПМ – газ» при  $x = 0$  в момент зажигания  $t_d=0,0167$  с,  $T_p=800$  К,  $t_d=0,0059$  с,  $T_p=1100$  К,  $t_d=0,0032$  с,  $T_p=1400$  К: 1 – смесь газообразных продуктов пиролиза с окислителем, 2 – стальная частица, 3 – ПММА

Видно, что при повышении начальной температуры стальной частицы возрастает скорость прогрева приповерхностного слоя ПМ. Однако из-за значительного уменьшения длительности индукционного периода (на 95 %) при изменении  $T_p$  от 700 К до 1500 К глубина зоны термического разложения ПММА уменьшается. Следует отметить, что минимальное значение  $y_r=1,26 \cdot 10^{-2}$  мм в момент зажигания ПММА при  $T_p=1500$  К сопоставимо с глубиной зоны активного пиролиза  $\Delta y_r=(1 \div 2) \cdot 10^{-2}$  мм [4] при стационарном горении полимера. Это позволяет сделать вывод о возможности устойчивого зажигания ПММА в результате его локального нагрева источником ограниченной энергоемкости (рис. 1). Достаточно длительная стадия инертного прогрева приповерхностного слоя ПМ (до 85 % от  $t_d$ ) создает благоприятные условия (за счет формирования зон прогрева и пиролиза), необходимые для последующего распространения пламени по поверхности вещества.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-2391.2014.8).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glushkov D. O., Strizhak P. A. Heat and mass transfer at ignition of solid condensed substance with relatively low calorific power by a local energy source // Journal of Engineering Thermophysics. – 2012. Vol. 21, No. 1. – P. 69–77.
2. Bhattacharjee S., King M. D., Paolini C. Structure of downward spreading flames: a comparison of numerical simulation, experimental results and a simplified parabolic theory // Combustion Theory and Modelling. – 2004. – Vol. 8, No. 1. – P. 23–39.
3. Wu K. K., Fan W. F., Chen C. H., Liou T. M., Pan, I. J. Downward flame spread over a thick PMMA slab in an opposed flow environment: experiment and modeling // Combustion and Flame. – 2003. – Vol. 132, No. 4. – P. 697–707.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

4. Асеева Р. М., Зайков Г. Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
5. Vilyunov V. N., Zarko V. E. Ignition of Solids – Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989. – 442 p.

**ШУМОПОДАВЛЕНИЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ СЕЙСМОАКУСТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ  
В ЗАДАЧЕ СЕЙСМИЧЕСКОГО РАЙОНИРОВАНИЯ**

В.Н. Зайцев

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Т.В. Бурнышева

Новокузнецкий институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего профессионального образования «Кемеровский государственный  
университет», Россия, г. Новокузнецк, ул. Циолковского, 23, 654041

E-mail: [vn.zaytsev@yandex.ru](mailto:vn.zaytsev@yandex.ru)**NOISE REDUCTION IN PROCESSING OF SEISMIC ACOUSTIC SIGNALS  
IN THE PROBLEM OF SEISMIC ZONING**

V.N. Zaytsev

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Engineering, T.V. Burnysheva

Novokuznetsk institute (branch) of the federal state budgetary educational institution of higher education  
«Kemerovo State University», Russia, Novokuznetsk, Tsiolkovsky str., 23, 654041

E-mail: [vn.zaytsev@yandex.ru](mailto:vn.zaytsev@yandex.ru)

***Annotation.** The paper discusses the main problems encountered in the processing of seismic acoustic signals, provides an overview of the main methods of noise reduction and solve the problem of increasing the signal-to-noise ratio by using an algorithms of wavelet analysis.*

Сейсмическое районирование представляет собой очень важную задачу, решение которой осуществляется с учетом множества факторов: геофизические и геологические особенности района; типы горных пород, их состав и прочность; разрывные нарушения; трещинноватость и множество других параметров, включая уровень подземных вод и их влияние на свойства грунта. Совокупность этих факторов и параметров призвана ответить на один вопрос – какое максимальное расчетное землетрясение можно ожидать в данном конкретном районе. От ответа на этот вопрос зависит окончательный размер капиталовложений в сейсмостойкое строительство, ведь повышение сейсмической опасности всего на один балл сразу приведет к удорожанию объекта строительства [1].

Задачу сейсморайонирования можно условно разделить на два этапа: проведение эксперимента по сбору информации о геофизическом состоянии исследуемого района, и последующая обработка и анализ полученных экспериментальных данных. Из-за условий, в которых обычно проводится сбор данных, исходный сигнал содержит большое количество шумов и искажений, особенно если измерения производятся в городских условиях. Эти шумы оказывают значительное влияние на построение годографа и окончательную оценку сейсмостойкости. Ввиду этого, задача шумоподавления в исходном сейсмоакустическом сигнале представляется актуальной.

Сейсмоакустические методы исследования земной коры основаны на изучении особенностей распространения упругих волн в геологических породах. Зная время, за которое волна от источника

возбуждения достигает приемника, и скорости распространения упругих волн в различных средах, можно установить геологический разрез исследуемой местности [1].

Основным свойством полученного при проведении эксперимента сигнала является его нестационарность, что вызвано многослойностью исследуемой среды. Это свойство сигнала накладывает серьезные ограничения на методы, которыми его можно анализировать.

Распространенным методом шумоподавления является метод спектрального вычитания [2]. Его суть состоит в том, чтобы разложить сигнал с помощью кратковременного преобразования Фурье, построить спектр полученного разложения и найти участки с минимальной энергией в каждой частотной полосе, вычестить из спектра сигнала спектр шума и провести операцию обратного кратковременного преобразования Фурье. Данный алгоритм очень хорошо работает для стационарных сигналов, но при его применении к сейсмограммам результат шумоподавления оказывается неудовлетворительным.

Существуют и другие алгоритмы увеличения отношения сигнал/шум, основанные на оконном преобразовании Фурье, что позволяет применять их к нестационарным сигналам. Качество шумоподавления будет очень сильно зависеть от разрешающей способности используемого окна и, как и в дискретном преобразовании Фурье, одновременно обеспечить хорошее разрешение и по времени, и по частоте - невозможно [2]. Так как в сейсмограмме информация по частотам распределена неравномерно, то для решения задачи шумоподавления можно использовать методы вейвлет-анализа, в частности – дискретное вейвлет преобразование.

Вейвлет-анализ представляет эффективные инструменты цифровой обработки сигналов. Особенностью вейвлета является его способность давать четкую привязку спектральных характеристик сигнала ко времени. Исходя из этой особенности, вейвлет-преобразование, в отличие от преобразования Фурье, позволяет получить двумерное представление одномерного сигнала сейсмограммы, при этом время и частота рассматриваются как независимые переменные. Это позволяет получить качественно новую информацию о спектральных характеристиках сигнала и повысить информативность результатов обработки [2].

Для решения задачи шумоподавления в сейсмоакустическом сигнале применялся пакет прикладных программ MATLAB. В данном пакете был разработан алгоритм фильтрации сигнала от шума основанный дискретном вейвлет-преобразовании с использованием функции мягкого трешхолдинга. Было решено использовать материнские вейвлеты семейства Добеши, так как данный тип вейвлетов, начиная с пятого порядка, дает хорошее приближение к форме исследуемого сигнала, а также этот тип вейвлетов является хорошо изученным и удобным для вычислений.

На рисунке 1 представлено изображение исходного сигнала сеймотрассы. Легко заметить, что до момента возбуждения упругих волн имеется нерегулярный шум и искажения, которые могут повлиять на интерпретацию данного сигнала.

На первом этапе сигнал был разложен по базису вейвлет-функции Добеши седьмого порядка с десятью уровнями разложения. Далее была осуществлена пороговая обработка сигнала с использованием функции мягкого трешхолдинга (1). Данная процедура приводит к подавлению коэффициентов  $\gamma_i$ , которые, на практике, содержат лишь шумовую компоненту [3]. Однако произошло и уменьшение коэффициентов детализации в информативных коэффициентах

$$T_v = \text{sign}(\gamma_i) \cdot (|\gamma_i| - \tau). \quad (1)$$

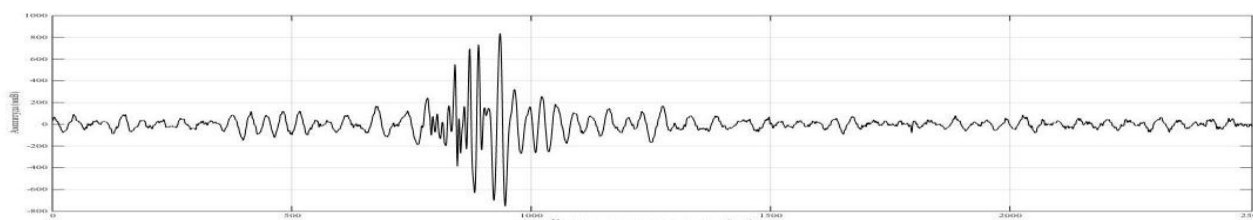


Рис. 1. Исходный сигнал. На оси X представлено количество отсчетов в сигнале (можно понимать как длительность записи сигнала при частоте дискретизации равной 2000 микросекунд). На оси Y указана амплитуда сигнала в микровольтах

Процедура шумоподавления осуществлялась исходя из предположения об отсутствии белого шума в исходном сигнале. Результат применения процедуры шумоподавления представлен на рис. 2.

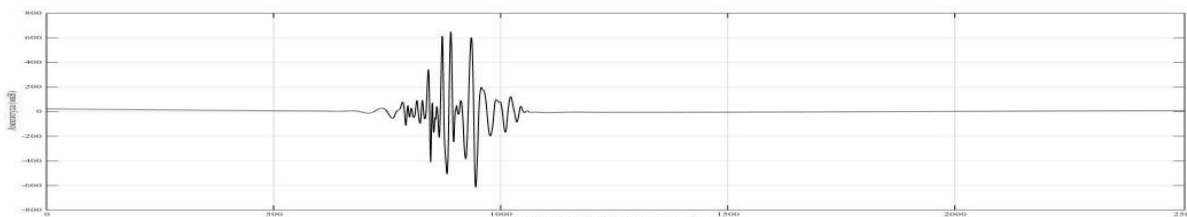


Рис. 2 Сигнал после процедуры шумоподавления. На оси X представлено количество отсчетов в сигнале (можно понимать как длительность записи сигнала при частоте дискретизации равной 2000 микросекунд). На оси Y указана амплитуда сигнала в микровольтах

Видно, что шум и искажения, имеющиеся в исходном сигнале – устранены. Однако также видно, что часть полезной информации сигнала была удалена, но в целом, на анализ и его интерпретацию это повлиять не должно.

Исходя из проведенного исследования можно заключить, что вейвлет-анализ и обработка сигналов, полученных сейсмоакустическими методами позволяет значительно уменьшить количество шумов, присутствующих в сигнале. Это позволяет точнее интерпритировать информацию и получать качественное изображение геологического разреза грунта.

В дальнейшем планируется провести исследование, направленное на улучшение характеристик процедуры шумоподавления. Также, планируется разработка собственного пакета прикладных программ для анализа и обработки сейсмоакустических сигналов, так как обработка больших объемов данных в пакете программ MATLAB представляется очень трудоемкой и не всегда удобной. Существующие специализированные пакеты программ для обработки сейсмических данных, например RadExPro, позволяющие эффективно анализировать информацию, имеют очень высокую стоимость. Система MATLAB также является очень дорогой, что не позволяет использовать эти программные продукты небольшим коммерческим предприятиям, занимающихся решением задач сейсморайонирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмелевской В.К. Геофизические методы исследования земной коры / В.К. Хмелевской. – Д.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», 1999. – 203 с.
2. Солонина А.И. Цифровая обработка сигналов. Моделирование в MATLAB: учеб. пособие / А.И. Солонина, С.М. Арбузов. – СПб.: БХВ-Петербург, 2008. – 816 с.
3. Donoho D.L. De-noising by soft-thresholding // IEEE Trans. on Inform. Theory, 1995, №3. – p. 613-627.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДАПТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ  
В ГУБЧАТОЙ КОСТНОЙ ТКАНИ**

А.А. Киченко

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Ю.И. Няшин

Пермский национально-исследовательский политехнический университет,

Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, 614990

E-mail: [kichenko.alex@inbox.ru](mailto:kichenko.alex@inbox.ru)

**MATHEMATICAL MODELLING OF ADAPTIVE PROCESSES  
IN THE CANCELLOUS BONE TISSUE**

A.A. Kichenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.I. Nyashin

Perm National Research Polytechnic University, Russia, Perm, Komsomolskiy Prospect, 29, 614990

E-mail: [kichenko.alex@inbox.ru](mailto:kichenko.alex@inbox.ru)

***Annotation.** Bone tissue is a heterogeneous, anisotropic material; structural features of cancellous bone tissue can be described by means of the fabric tensor. Biomechanical modelling tasks demand to study the history of the formation of bone structures in time under both physiological and pathological loadings. The solution of this problem allows us to trace changes in the stress-strain state at the cancellous structure formation according to Wolff's law.*

Губчатая костная ткань является неоднородным пористым анизотропным материалом, в котором непрерывно происходят различные адаптационные процессы. Механические свойства костной ткани в значительной мере определяются её внутренней архитектурой и подчиняются тем же принципам, что и несущие конструкции.

Известно, что адаптационные процессы, протекающие в костной ткани, подчиняются закону Вольфа (*Wolff's law*), который формулируется следующим образом: кость приспосабливает свою внешнюю форму и внутреннюю структуру к тем механическим силам, которые она должна выдержать [1, 2].

Для конкретизации закона Вольфа необходимо ввести величину, способную описать структурные особенности костной ткани. Показано [2], что такой величиной является симметричный положительно определенный тензор второго ранга – тензор структуры (*fabric tensor*). Данный тензор позволяет сформулировать соотношения, способные описывать упругие свойства материала с учётом его строения и адаптационные изменения костной микроструктуры.

Считается, что костный матрикс в губчатой кости (пористом упругом теле) изотропен [1, 2] и вся неоднородность губчатой кости связана с геометрией анизотропной микроструктуры губчатой костной ткани. В этом случае анизотропия губчатой кости описывается посредством тензора структуры, а тензор упругости и тензор структуры связаны некоторой функциональной зависимостью. При этом упругие свойства материала зависят от пористости губчатой кости и от ориентации трабекул. Таким образом, в

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

самом общем виде тензор напряжений  $\sigma$  является изотропной функцией тензора малых деформаций  $\epsilon$ , тензора структуры  $\mathbf{H}$  и доли твёрдого объёма кости  $v$ :

$$\sigma = \sigma(\epsilon, \mathbf{H}, v). \quad (1)$$

На основе существующих подходов [1–3] соотношение (1) может быть представлено как:

$$\sigma = (g_1 + g_2 e)(\text{tr } \epsilon) \mathbf{E} + (g_3 + g_4 e) \epsilon + g_5 (\epsilon \cdot \mathbf{K} + \mathbf{K} \cdot \epsilon) + g_6 (\text{tr}(\mathbf{K} \cdot \epsilon) \mathbf{E} + (\text{tr } \epsilon) \mathbf{K}). \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{K}$  – девиатор тензора структуры  $\mathbf{H}$ , нормированный таким образом, что  $\text{tr } \mathbf{K} = 0$ ,  $e$  – изменение доли твёрдого объёма кости относительно отсчётной величины  $v_0$ ,  $g_1$ – $g_6$  – константы, имеющие размерность [ГПа]. Закон Вольфа для костной ткани говорит о том, что архитектура губчатой кости в локальной области структурно приспосабливается к местному напряжённому состоянию костной ткани. При этом структурная адаптация в живой губчатой кости носит направленный характер и трабекулы располагаются закономерно, сообразно тому, какие внешние нагрузки испытывает данная кость [3, 4]. В частности, ориентация трабекул в рассматриваемой области губчатой кости должна совпадать с главными направлениями тензора напряжений в этой же области. Ниже приведены кинетические уравнения, описывающие адаптационные процессы в губчатой костной ткани, и представляющие закон Вольфа:

$$\frac{d\mathbf{K}}{dt} = (h_1 + h_3 e)(\hat{\epsilon} - \hat{\epsilon}^0) + h_4 \text{tr}(\epsilon - \epsilon^0) \mathbf{K} + h_2 \left( (\text{tr}(\mathbf{K} \cdot (\epsilon - \epsilon^0))) \mathbf{E} - \frac{3}{2} (\mathbf{K} \cdot (\epsilon - \epsilon^0) + (\epsilon - \epsilon^0) \cdot \mathbf{K}) \right), \quad (3)$$

$$\dot{e} = (f_1 + f_2 e)(\text{tr } \epsilon - \text{tr } \epsilon^0) + f_3 (\text{tr}(\mathbf{K} \cdot (\epsilon - \epsilon^0))), \quad (4)$$

где  $h_1$ – $h_4$  и  $f_1$ – $f_3$  – константы, имеющие размерность [сут<sup>-1</sup>] и определяемые так, чтобы перестройка костной ткани происходила за 160 дней [2, 3].

Для соотношений (2)–(4) осуществлена постановка начально-краевой задачи о перестройке губчатой костной ткани [4], разработан алгоритм её решения и на ряде примеров показана эволюция губчатой костной ткани при изменении напряжённо-деформированного состояния.

В частном случае перестройка губчатой кости может происходить при однократном достаточном изменении нагрузки. Данная ситуация может возникнуть, например, при вживлении в губчатую кость имплантата. Рассмотрена локальная область костной ткани, длительное время находящаяся в состоянии гомеостаза ( $t < 0$ ). В начальный момент времени ( $t = 0$ ) задаётся однократное изменение условий нагружения, приводящее к перестройке губчатой микроструктуры. Начальные тензоры  $\sigma^0$ ,  $\epsilon^0$  и  $\mathbf{K}^0$ , а также начальная доля твёрдого объёма кости  $e^0$  считаются известными (или могут быть определены).

Новое напряжённое состояние  $\sigma^1$  будет определено как:

$$\sigma^{1P(\sigma^0)} = \mathbf{Q} \cdot \sigma^{1P(\sigma^1)} \cdot \mathbf{Q}^T \quad (5)$$

где  $P(\sigma^0)$  и  $P(\sigma^1)$  – системы координат, связанные с главными осями тензоров  $\sigma^0$  и  $\sigma^1$ ,  $\mathbf{Q}$  – некоторое ортогональное преобразование, переводящее из главных осей  $\sigma^1$  к главным осям  $\sigma^0$ .

В качестве примера показана классическая задача [3], подробно разобранный в работе [4]. Рассматривается локальный, сжатый со всех сторон объем губчатой костной ткани. При этом



напряжённо-деформированное состояние структуры описывается как  $(\sigma^0, \epsilon^0)$ , архитектура костной ткани –  $(K^0, e^0)$ . Новое напряжённое состояние  $\sigma^1$  определяется согласно (5).

Результаты, полученные по истечении 160 суток, показаны на рис. 1. Видно, что в результате адаптационных процессов новому напряденно-деформированному состоянию соответствует новая костная микроструктура  $(K^1, e^1)$ . При этом трабекулы выстроились вдоль линий главных напряжений и главные оси тензоров  $\sigma^1$  и  $K^1$  вновь стали соосными.

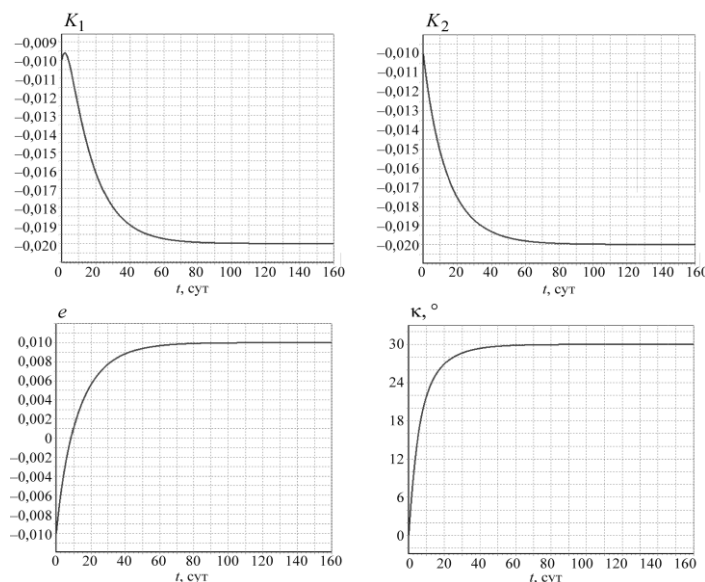


Рис. 1. Изменение структуры и угла между главными осями тензоров  $\sigma^0$  и  $K(t)$

В дальнейшем авторы планируют описать напряженно-деформированного состояния в зубочелюстной системе человека с учетом структурных особенностей, имеющих в нижней челюсти человека. Известно, что тело нижней челюсти имеет ярко выраженную структуру губчатой костной ткани, то же верно и для восходящей ветви челюсти. Решение подобной задачи необходимо для разработки индивидуального лечения различных стоматологических патологий, дефектов и прогнозирования отдаленные последствия такого врачебного вмешательства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-01-04884-а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cowin S.C. Bone Mechanics Handbook. – Second edition. – New York: CRC Press, 2001. – 1136 p.
2. Киченко А.А., Тверье В.М., Няшин Ю.И., Осипенко М.А., Лохов В.А. Постановка начально-краевой задачи о перестройке трабекулярной костной ткани // Российский журнал биомеханики. – 2012. – Т. 16, № 4. – С. 36–52.
3. Cowin S.C. An evolutionary Wolff's law for trabecular architecture // J. Biomech. Engng. – 1992. – Vol. 114. – P. 129–136.
4. Киченко А.А., Тверье В.М., Няшин Ю.И., Осипенко М.А., Лохов В.А. О приложении теории перестройки трабекулярной костной ткани // Российский журнал биомеханики. – 2012. – Т. 16, № 4. – С. 53–72.

**БИОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ КОРРЕКЦИИ ПРИКУСА ЗУБОЧЕЛЮСТНОЙ  
СИСТЕМЫ ЧЕЛОВЕКА**

В.Н. Никитин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Ю.И. Няшин  
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, 614990  
E-mail: [vnikitin@pstu.ru](mailto:vnikitin@pstu.ru)

**BIOMECHANICAL PLANNING OF OCCLUSAL REHABILITATION OF THE HUMAN  
DENTOFACIAL SYSTEM**

V.N. Nikitin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.I. Nyashin  
Perm National Research Polytechnic University, Russia, Perm, Komsomolskiy prospect, 29, 614990  
E-mail: [vnikitin@pstu.ru](mailto:vnikitin@pstu.ru)

***Annotation.** The changes of the dentofacial system influence the human organism as a whole. One of the main parameters responsible for the state of the dentofacial system is the occlusion. Stomatologist corrects occlusion according to the method based on performing of geometric calculations and approaching of the measured parameters to the normal ranges. There are pathological processes after the correction of in some cases. This is due to the fact that the method does not include quantitative assessments of the state of the mandible and the temporomandibular joint disc. In this paper, the stress-strain state of the mandible and the temporomandibular joint disc is proposed to take into account analysis of processes of resorption and overload.*

Изменения зубочелюстной системы связаны с процессами питания, дыхания, глотания и речи, но они влияют и на весь организм человека. Зачастую не строятся взаимосвязи между патологическими процессами, происходящими в зубочелюстной системе и других системах, которые, на первый взгляд, не имеют ярко выраженных взаимосвязей [1]. Основным из параметров, определяющих состояние зубочелюстной системы, является прикус (взаимное расположение верхней и нижней челюстей).

При коррекции прикуса зубочелюстной системы, связанной с потерей зубов, повышенной стираемостью зубов, травмами и переломами челюстей, стоматологи опираются на свой опыт и используют методики, основанные на оценке взаимного положения верхней и нижней челюстей на основе геометрических расчетов, производимых в результате диагностики пациентов. Стоматолог, опираясь на диапазоны нормальных значений параметров, определенных в процессе диагностики [2], корректирует прикус, изменяя высоту и характер смыкания зубов верхней и нижней челюстей применением различных ортопедических конструкций. В ходе процедуры коррекции прикуса стоматолога устраивает случай попадания параметров, определяющих состояние прикуса (рис. 1), в диапазон нормальных значений [2]. Стоматолог выбирает ортопедическую конструкцию, руководствуясь своим опытом. Таким образом, при коррекции прикуса оцениваются только геометрические параметры его состояния, которые только косвенно могут сказать какие усилия возникают в элементах зубочелюстной системы, и косвенно, исходя из опыта стоматолога, оценивается сможет ли применяемая ортопедическая конструкция нести нагрузку, которая возникает в ней, у конкретного пациента.

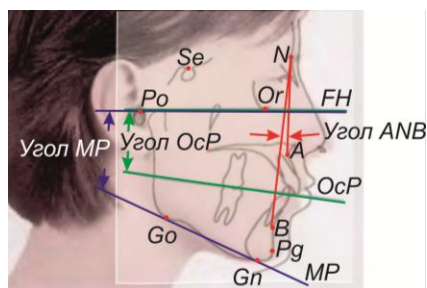


Рис. 1. Основные параметры, определяющие состояние прикуса (Po, Se, N, Or, A, B, Pg, Gn, Go – реперные точки, FH – франкфуртская горизонталь, OcP – окклюзионная плоскость, MP – плоскость нижней челюсти, угол ANB – угол, определяющий положение нижней челюсти, относительно черепа, угол OcP – угол наклона окклюзионной плоскости к франкфуртской горизонтальной, угол MP – угол наклона плоскости нижней челюсти к франкфуртской горизонтальной)

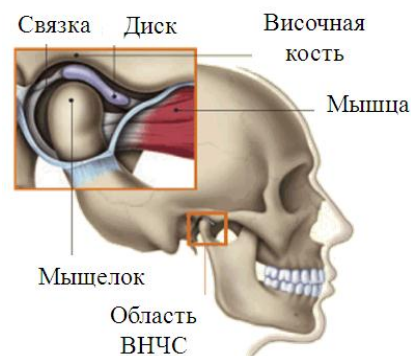


Рис. 2. Область височно-нижнечелюстного сустава (ВНЧС)

Для анализа усилий в зубочелюстной системе человека ставится задача о том, что интенсивности напряжений в мышечке нижней челюсти и диске височно-нижнечелюстного сустава (рис. 2) не должны превышать заданных пределов. Рассматривая напряженно-деформированное состояние нижней челюсти и диска височно-нижнечелюстного сустава (рис. 3, 4), необходимо обратить внимание на несколько моментов: 1) геометрия нижней челюсти и диска височно-нижнечелюстного сустава; 2) точки прикрепления жевательных мышц к черепу и нижней челюсти; 3) точка приложения реакции височно-нижнечелюстного сустава (кратчайшее расстояние между суставными поверхностями мышечка нижней челюсти и височной кости); 4) граничные условия (усилия мышц и реакция височно-нижнечелюстного сустава, величины которых заранее не известны).

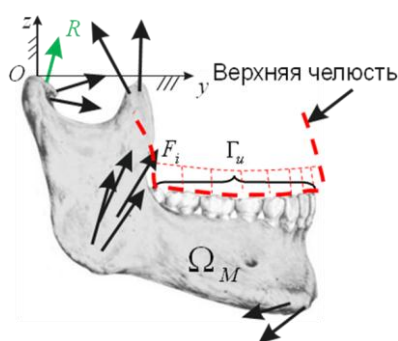


Рис. 3. Напряженно-деформированное состояние нижней челюсти

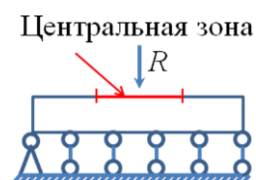


Рис. 4. Напряженно-деформированное состояние диска височно-нижнечелюстного сустава (R – реакция височно-нижнечелюстного сустава)

Для определения геометрии нижней челюсти и диска височно-нижнечелюстного сустава предлагается использовать магнитно-резонансную томографию, которая, на данный момент, не всегда назначается. Она позволит также определить точки прикрепления жевательных мышц и точку приложения реакции височно-нижнечелюстного сустава. Для определения величин усилий мышц и реакций височно-нижнечелюстных суставов ставится задача о статическом равновесии нижней челюсти под действием максимальной силы сжатия челюстей. Количество неизвестных величин усилий мышц и реакций височно-нижнечелюстных суставов больше числа уравнений, описывающих равновесие нижней

челюсти. Дальнейшее решение задачи связано с применением критерия оптимизации [4–6] и симплекс-метода в пакете *Mathematica* 4.1. Найденные усилия мышц и реакции височно-нижнечелюстного сустава позволяют решить задачи напряженно-деформированного состояния нижней челюсти и диска височно-нижнечелюстного в пакете *Ansys* 9.0 (рис. 5, 6).

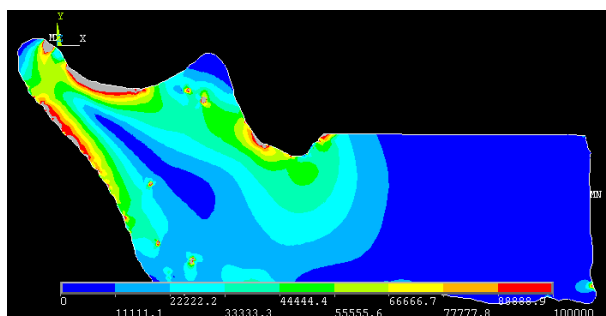


Рис. 5. Интенсивность напряжений в нижней челюсти (кПа)

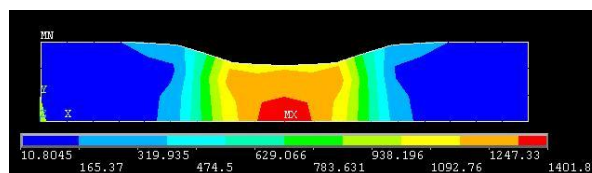


Рис. 6. Интенсивность напряжений в диске височно-нижнечелюстного сустава (кПа)

В ходе изменения прикуса стоматологи одной из возможных коррекций является изменение высоты прикуса. Эта коррекция связана с определением центра вращения нижней челюсти, т.е. точки, относительно которой при малых углах открывания нижней челюсти происходит чистое вращение. При этом повороте нижняя челюсть и диск височно-нижнечелюстного сустава поворачиваются как одно целое. При этом изменяются координаты точек крепления жевательных мышц, что приводит к изменению углов наклона мышц, а также точка приложения реакции височно-нижнечелюстного сустава.

Решение задачи уточнения значений параметров, которые характеризуют состояние прикуса и которые стоматологом приближаются к нормальным диапазонам, на основе определения напряженно-деформированного состояния нижней челюсти и диска височно-нижнечелюстного сустава, а также ортопедической конструкции позволит уменьшить число повторных коррекций прикуса и предотвратить появления патологических процессов в зубочелюстной системе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Няшин Ю.И., Еловикова А.Н., Коркодинов Я.А., Никитин В.Н., Тотьянина А.В. Взаимодействие зубочелюстной системы с другими системами человеческого организма в рамках концепции виртуального физиологического человека // Российский журнал биомеханики. – 2011. – Т. 15, № 3. – С. 8–26.
2. Slavicek R. The masticatory organ: functions and dysfunction. – Klosterneuburg: GAMMA Medizinisch-wissenschaftliche Fortbildung-AG, 2002. – 544 p.
3. Дорошенко С.И., Кульгинский Е.А. Основы телерентгенографии. – Киев: Здоров'я, 2007. – 74 с.
4. Никитин В.Н., Тверье В.М., Няшин Ю.И., Оборин Л.Ф. Реакция височно-нижнечелюстного сустава и усилия жевательных мышц // Российский журнал биомеханики. – 2014. – Т. 18, № 2. – С. 194–207.
5. Pedotti A., Krishnan V.V., Stark L. Optimization of muscle-force sequencing in human locomotion // Mathematical Biosciences. – 1978. – Vol. 38, No. 1/2. – P. 57–76.
6. Koolstra J.H., van Eijden T.M.G.J., Weijs W.A., Naeije M. A three-dimensional mathematical model of the human masticatory system predicting maximum possible bite forces // Journal of Biomechanics. – 1988. – Vol. 21, No. 7. – P. 563–576.

**ПОДДЕРЖКА ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ  
ДЛЯ СЕМЕЙСТВА ПРОГРАММ «ЭВОЛЮЦИОННЫЙ КОНСТРУКТОР»**

Р.К. Зудин

Научный руководитель: с.н.с, к.б.н. С.А. Лашин

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

E-mail: [rockalocular@gmail.com](mailto:rockalocular@gmail.com)

**HIGH-PERFORMANCE COMPUTATIONS SUPPORT FOR «EVOLUTIONARY  
CONSTRUCTOR» SOFTWARE FAMILY**

R.K. Zudin

Scientific Supervisor: Ph. D. S.A. Lashin

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090

E-mail: [rockalocular@gmail.com](mailto:rockalocular@gmail.com)

***Annotation.** Modelling of population dynamics and evolutionary-genetic processes is an important problem of modern mathematical biology. To solve this problem, a family of programs «Evolutionary Constructor» has been developed in ICG SB RAS. This family includes such software packages, as «Haploid Evolutionary Constructor» (hereinafter - HEC) and «Diploid Evolutionary Constructor» (hereinafter – DEC). DEC allows simulating evolutionary processes with participation of complex diploid organisms. Populations of these organisms reach hundreds of thousands of individuals. HEC provides an opportunity to simulate the functioning and evolution of prokaryotic communities, considering the following factors: the influence of environment, trophic relationships between populations and speciation. The number of communities can be as high as  $10^{20}$  cells. Biological objects are complex, hierarchically organized systems and their models are complex correspondingly. At the same time, the interaction between these biological objects, taking into account the spatial distribution, combined with the large number of populations and individuals within them, promotes increasing complexity of a computational problem. As a result, calculations of such models require a large amount of time. Therefore, time required for calculations should be reduced without losing the accuracy and adequacy of simulation results. The aim of this work is the organization of high-performance computing for the family of programs «Evolutionary Constructor». We have developed several high-performance versions for both HEC and DEC. Parallelization efficiency was obtained up to 80% while acceleration was obtained up to 50 times.*

Моделирование популяционной динамики и эволюционно-генетических процессов является актуальной задачей современной математической биологии. Для решения данной задачи моделирования в ИЦиГ СО РАН было разработано семейство программ «Эволюционный конструктор» [1]. В это семейство входят такие программные комплексы, как «Гаплоидный эволюционный конструктор» (далее в тексте – ГЭК) и «Диплоидный эволюционный конструктор» (далее в тексте - ДЭК).

ДЭК позволяет моделировать эволюционные процессы с участием сложноорганизованных организмов, численность популяций которых достигает сотни тысяч особей.

ГЭК предоставляет возможность моделировать функционирование и эволюцию сообществ прокариот, учитывая такие факторы, как влияние среды, трофические взаимоотношения между популяциями и видообразование. Численность сообщества при этом может достигать  $10^{20}$  клеток.

Моделирование в ГЭК осуществляется с учетом пространственной организации микробных сообществ. С точки зрения эволюции пространственное распределение видов является важной частью при рассмотрении локальной микробной кооперации и конкуренции. Миграционные процессы и различные эволюционные факторы совместно могут оказывать существенное влияние на изменение генетического разнообразия сообщества. Изменение окружающей среды в процессе жизнедеятельности микробных сообществ также является важным элементом исследования. Таким образом, программные средства с возможностью исследования эволюции и функционирования микробных сообществ в средах со сложной пространственной организацией представляют собой существенную значимость.

Так как биологические объекты представляют собой сложные, иерархически организованные системы, то при попытке их описания возникают достаточно сложные модели. При этом, взаимодействие этих биологических объектов с учетом пространственного распределения, сопряженное с большим количеством популяций и входящих в них особей, способствует увеличению сложности вычислительной задачи и, как следствие, большим временным затратам при расчетах различных моделей. В связи с этим возникает потребность в уменьшении временных затрат на вычисление, при этом без потери точности и адекватности получаемых на выходе данных.

Целью данной работы является организация высокопроизводительных вычислений для семейства программ «Эволюционный конструктор». Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- проведение анализа алгоритмов вычислений в семействе программ «Эволюционный конструктор» с целью выявления требующих оптимизации мест;
- разработка высокопроизводительных модулей с учетом анализа алгоритмов вычислений из предыдущего пункта;
- тестирование полученных в ходе работы алгоритмов.

В программном комплексе ГЭК моделируемое окружение рассматривается в виде сети «точечных сред» – конечного набора ячеек небольшого объема, связанных при помощи общего непрерывного протока, которые используются для моделирования пространственного распределения в ГЭК.

Моделирование в ГЭК состоит из конечного набора стандартных итераций, каждая из которых включает в себя следующие два этапа: (1) вычисление новых состояний для всех ячеек среды (которые являются независимыми и могут вычисляться одновременно), включая моделирование таких процессов, как производство и потребление субстратов, размножение, мутация и горизонтальный перенос генов; (2) пространственное распределение клеток и веществ в моделируемой системе, с учетом протока, диффузии и хемотаксиса.

Пусть среда описывается серией матриц  $E_t^s = \begin{pmatrix} e_{11} & \cdots & e_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ e_{m1} & \cdots & e_{mn} \end{pmatrix}$ , где  $e_{ij}$  - количество вещества  $s$  в ячейке

(i,j) на  $t$ -ой итерации. Для того чтобы определить пространственное распределение вещества на



следующем шаге, т.е. посчитать  $E_{t+1}^s$ , необходимо учесть действие протока и диффузии. Т.е. следует представить матрицу распределения вещества следующим образом:  $E_{t+1}^s = E_t^s + F(E_t^s) + D(E_t^s)$ , где  $F(E_t^s)$  и  $D(E_t^s)$  - матрицы, задающие изменение количества в ячейке (i,j) в результате действия протока и диффузии соответственно. Перемещение клеток микроорганизмов, помимо действия на них диффузии и протока, происходит также посредством хемотаксиса.

В результате работы было выполнено:

- оптимизация работы программного комплекса ГЭК с использованием технологий MPI, Boost.MPI и OpenMP;
- проведение тестирования оптимизированных версий программы с использованием реальных и нагрузочных данных;
- анализ результатов, полученных при тестировании, который показал прирост в скорости работы относительно исходной версии программы до 50 раз (в случае одномерного распределения клеток и веществ), до 10 раз (в случае двухмерного и трехмерного распределения клеток и веществ);
- анализ эффективности распараллеливания, который показал коэффициент 7% при максимальном количестве потоков и 80% при минимальном (в случае одномерного распределения клеток и веществ); 8% при максимальном количестве потоков и 76% при минимальном (в случае двухмерного распределения клеток и веществ); 4% при максимальном количестве потоков и 55% при минимальном (в случае трехмерного распределения клеток и веществ);

Все расчеты проводились на кластере ИВМиМГ на 6-ядерных процессорах X5670 2.93 GHz (Westmere), блейд-сервера HP BL2x220c G7 [2]. Последовательная версия рассчитывалась на одном ядре вычислительного кластера. При расчетах параллельной версии на 1 процессор приходилось 5 процессов.

Для расчета коэффициента ускорения использовалась следующая формула:

$$S = \frac{T_1}{T_p},$$

где  $T_1$  – время выполнения последовательной версии программы,  $T_p$  – время выполнения параллельной версии программы.

Для расчета коэффициента эффективности использовалась следующая формула:

$$E = \frac{S}{P} \times 100\%,$$

где  $S$  – коэффициент ускорения,  $P$  – количество используемых потоков.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evolutionary Constructor [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://evol-constructor.bionet.nsc.ru/>, (дата обращения: 23.02.2015).
2. ЦКП «Биоинформатика» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://bioinformatics.bionet.nsc.ru/>, (дата обращения: 08.03.2015).



**ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ГЕНЕРАЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ  
МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА  
«ГАПЛОИДНЫЙ ЭВОЛЮЦИОННЫЙ КОНСТРУКТОР»**

А. Д. Чеканцев

Научный руководитель: с.н.с., к.б.н. С. А. Лашин

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г.Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

E-mail: [ant\\_chekan@mail.ru](mailto:ant_chekan@mail.ru)

**SOFTWARE GENERATION MODULES OF MATHEMATICAL MODELS OF MOLECULAR  
GENETIC SYSTEMS FOR THE SOFTWARE PACKAGE «HAPLOID EVOLUTIONARY  
CONSTRUCTOR»**

A.D. Chekantsev

Scientific Supervisor: Ph. D. S.A. Lashin

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090

E-mail: [ant\\_chekan@mail.ru](mailto:ant_chekan@mail.ru)

***Annotation.** Modeling of the evolution of bacterial communities is an important task of modern mathematical biology. In the ICG SB RAS, a novel modeling approach and software package «Haploid Evolutionary Constructor» (HEC) have been developed to provide simulations of microbial communities' evolution and functioning. The HEC allows users to simulate the interaction between bacteria and environment along with the variety of evolutionary and population genetic processes such as horizontal gene transfer loss of genes and mutations. Since HEC is a software automatizing research, and the most part of information people perceive visually, it is important to present information in a clear view. Results obtained by using HEC should be clear and understandable to the end user, promote efficient data analysis. Computer model of prokaryotic communities has many customizable settings, so it is important to provide interactive work of HEC with advanced management tools to achieve better flexibility in the software package. The aim of this work is to create a new 3D GUI version of the HEC for visualization necessary model parameters and variables, as well as for providing necessary controls for parameters of the modeling process and setting the various options of the HEC. Furthermore, the additional module that allows importing models of gene regulatory networks from existing databases (Biomodels, CellML) directly to the HEC is presented.*

Исследование биологической эволюции является одной из актуальных задач современной науки. Однако тот факт, что большинство эволюционных процессов протекают на продолжительных временных интервалах, серьезно затрудняет их экспериментальное исследование. Поэтому математическое и компьютерное моделирование становится важным инструментом исследования эволюции.

В программе «Гаплоидный эволюционный конструктор» [1] реализован многоуровневый подход к моделированию эволюции бактериальных сообществ, в котором учитываются различные уровни их организации: генетический, метаболический, популяционный и экологический. Поскольку исследуемые

объекты представляют собой сложные иерархические структуры, при их описании возникают сложные составные модели.

Для качественного моделирования эволюции микробных сообществ необходимо программное средство, позволяющее строить и исследовать модели сообществ высокой численности со сложной структурой. В ИЦиГ СО РАН был создан программный комплекс «Гаплоидный эволюционный конструктор» (далее в тексте – ГЭК) с учётом данных требований. ГЭК позволяет моделировать функционирование и эволюцию микробных сообществ. В ГЭК моделируется проточная среда обитания некоторого объема, содержащая несколько микробных популяций и метаболиты (вещества, обеспечивающие жизнедеятельность популяции, которые в т.ч. производятся самими клетками). Субстраты, производимые одной популяцией, могут оказывать ингибирующее или активирующее воздействие на другие популяции. Потребление и синтез субстратов описываются с помощью моделей генных сетей (ГС). Модели ГС являются ключевыми подмоделями полной модели ГЭК, т.к. определяют стратегию функционирования и эволюции той или иной микробной популяции. Отметим, что на сегодняшний день существует множество уже готовых моделей ГС, созданных исследователями из разных стран.

Целью данной работы является расширение и доработка ГЭК, включая развитие интерфейса 3D версии (рис. 1), а также создание дополнительного модуля для ГЭК (который в дальнейшем мог бы использоваться для всего семейства программ «Эволюционный конструктор», включающего, помимо гаплоидной, ещё и диплоидную версию), позволяющего импортировать модели ГС из существующих баз данных (Biomodels, CellML) непосредственно в сам ГЭК.

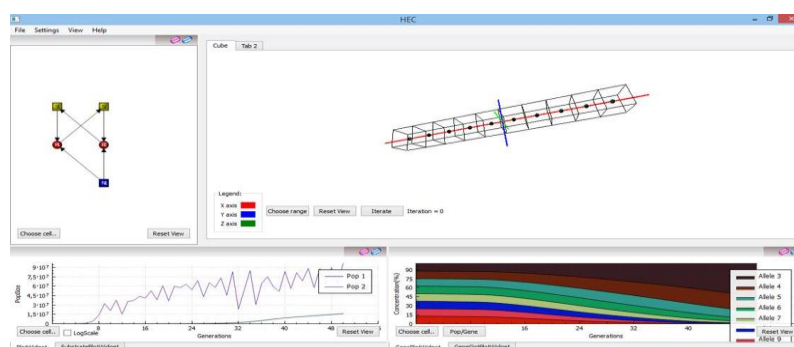


Рис.1. Интерфейс приложения

Большинство моделей, хранящихся в биологических базах данных, описаны с помощью специального языка разметки SBML. Это формат представления данных, основанный на XML, предназначенный для коммуникаций и хранения вычислительных моделей биологических процессов [2]. SBML позволяет представлять широкий спектр классов биологических явлений, в том числе метаболических сетей, клеточных сигнальных путей, регулирующих сетей и инфекционных заболеваний. Фактически, это стандарт для представления вычислительных моделей в системной биологии.

В качестве отправной точки исследований, был взят пример модели из базы данных BioModels [3]. BioModels DataBase – это репозиторий для вычислительных моделей биологических процессов. Он содержит модели, описанные в специальной научной литературе и модели, автоматически сгенерированные из специальных ресурсов. Огромное количество моделей, собранных из литературы, курируются вручную и обогащаются ссылками на внешние источники (публикации, базы данных,

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

онтологии и т.д.). Ресурс позволяет научному сообществу хранить, искать и извлекать математические модели, которые их интересуют [4]. Для разбора и извлечения параметров из загруженной модели, использовалась библиотека libSBML [5]. LibSBML является программной библиотекой с открытым исходным кодом, которая обеспечивает интерфейс программирования моделей в SBML формате. Библиотека libSBML может быть встроена в программное обеспечение для поддержки чтения, записи и манипулирования SBML документами и потоками данных.

Для достижения цели была проделана следующая работа:

- разработано архитектурное решение для надстройки системы управления и визуализации над ядром программного комплекса;
- создана архитектура подсистемы управления и визуализации ГЭК;
- реализован графический пользовательский интерфейс для ГЭК, позволяющий настраивать параметры компьютерной модели и визуализировать различные данные в виде графиков, гистограмм, графов и 3D объектов;
- реализованы компоненты управления, обладающие всеми необходимыми функциями, указанными в требованиях к системе;
- проанализированы формат и структура данных, хранящихся в биологических базах. В результате анализа определены технологии обработки и методы извлечения данных;
- реализован программный модуль с помощью библиотеки libSBML, позволивший извлечь значения параметров и формулы реакций из модели, загруженной из репозитория BioModels. Выполнена проверка на корректность полученных данных по сравнению с исходными данными модели.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Evolutionary Constructor [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://evol-constructor.bionet.nsc.ru/> (дата обращения: 15.02.2015).
2. Michael Hucka, Stefan Hoops Virginia, Sarah M. Keating, Nicolas Le Nov`ere, Sven Sahle, Darren J. Wilkinson (2003). Systems Biology Markup Language (SBML) Level 2: Structures and Facilities for Model Definitions – Режим доступа: <http://sbml.org/Special/specifications/sbml-level-2/version-4/release-1/sbml-level-2-version-4-rel-1.pdf> (дата обращения: 15.02.2015).
3. BioModels Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ebi.ac.uk/biomodels-main/> (дата обращения: 15.02.2015).
4. Wimalaratne S, Grenon P, Hermjakob H, Le Novère N, Laibe C. Biomodels Linked Dataset. *BMC Syst Biol* Volume 8, 2014, 91 с.
5. Programming Library Systems Biology Markup Language (libSBML) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sbml.org/Software/libSBML> (дата обращения: 16.02.2015).

### СУПЕРПОЗИЦИЯ СЕТ-РЕГРЕССИЙ

А.И. Иванова

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент Д.В. Семенова

Сибирский федеральный университет, Институт математики и фундаментальной информатики

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041

E-mail: [nastya-18.1@mail.ru](mailto:nastya-18.1@mail.ru)

### SUPERPOSITION OF A SET-REGRESSION

A.I. Ivanova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. D.V. Semenova

Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny str., 79, 660041

E-mail: [nastya-18.1@mail.ru](mailto:nastya-18.1@mail.ru)

**Annotation.** The paper deals with the problem of constructing a set function that describes the relationship of a random set of events from another random set as a superposition of a set-regressions.

Рассмотрим вероятностное пространство  $(\Omega, F, \mathbf{P})$ . Пусть  $U \subset F$  конечное множество событий выбранных из алгебры  $F$  этого пространства. Обозначим  $N = |U|$ .

**Определение 1.** Случайное множество событий  $K$  на конечном множестве событий  $U \subset F$  определяется как отображение  $K: \Omega \rightarrow 2^U$ , измеримое относительно пары алгебр  $(F, 2^{2^U})$  в том смысле, что для всякого  $X \in 2^{2^U}$  существует прообраз  $K^{-1}(X) \in F$ , такой что  $\mathbf{P}(X) = \mathbf{P}(K^{-1}(X))$ .

Выражение  $K(\omega) = \{x \in U : \omega \in x\}$  может быть истолковано, как “случайное множество наступивших событий”, поскольку элементарному исходу эксперимента  $\omega \in \Omega$  ставится в соответствие некоторое подмножество событий  $X \subseteq U$ , которое содержит все те события, которые наступили в данном испытании.

Случайное множество событий  $K$ , заданное на конечном множестве событий  $U$ , определяется своим дискретным вероятностным распределением. Если мощность рассматриваемого множества событий  $|U| = N < \infty$ , то имеется  $2^N$  видов вероятностных зависимостей между событиями этого множества, т.е. ровно столько, сколько у этого множества подмножеств.

**Определение 2.** Дискретное вероятностное распределение (далее просто вероятностное распределение) случайного множества событий  $K$ , заданного на конечном множестве избранных событий  $U \subset F$  есть это набор  $2^N$  значений вероятностной меры  $\mathbf{P}$  на событиях из  $2^U$ . Как известно, такое распределение можно задать шестью эквивалентными способами [1]. В настоящей работе рассматриваются только два из них:

P I. Вероятностное распределение I-го рода случайного множества событий  $K$  на  $U$  – это набор

$$\{p(X), X \subseteq U\} \quad \text{из} \quad 2^N \quad \text{вероятностей} \quad \text{вида} \quad p(X) = \mathbf{P}(K = X) = \mathbf{P}\left(\bigcap_{x \in X} x \cap \bigcap_{x \in X^c} x^c\right),$$

$X^c = U \setminus X$ ,  $x^c = \Omega \setminus x$ . Вероятностное распределение I-го рода всегда легитимно и удовлетворяет следующим условиям:  $0 \leq p(X) \leq 1$ ,  $X \subseteq U$ , и  $\sum_{X \subseteq U} p(X) = 1$ .

Р II. Вероятностное распределение II-го рода случайного множества событий  $K$  на  $U$  – это набор из  $2^N$  вероятностей вида  $\{p_X, X \subseteq U\}$ , где  $p_X = \mathbf{P}(K \supseteq X) = \mathbf{P}\left(\bigcap_{x \in X} x\right)$ , которые удовлетворяют системе неравенств Фреше-Хёвдинга:  $0 \leq \max\left\{0, 1 - \sum_{x \in X} (1 - \mathbf{P}(x))\right\} \leq p_X \leq \min_{x \in X} \mathbf{P}(x) \leq 1$ .

Вероятностные распределения I-го и II-го рода связаны взаимно-обратными формулами обращения Мёбиуса [1]:  $p_X = \sum_{Y \in 2^U: X \subseteq Y} p(Y)$ ,  $p(X) = \sum_{Y \in 2^U: X \subseteq Y} (-1)^{|Y|-|X|} p_Y$ , для всех  $X \in 2^U$ .

Если дано совместное распределение двух случайных множеств событий  $K$  и  $L$ , значения которых содержатся в конечных множествах  $U$  и  $W$  соответственно, то регрессией  $K$  на  $L$  называется любой оператор  $\varphi$ , приближенно представляющий статистическую зависимость  $K$  от  $L$  [1–3]. Для определения зависимости между двумя случайными множествами событий в [1–3] было предложено использовать сет-регрессию, которая устанавливает вид средней сет функциональной зависимости между этими двумя случайными множествами событий.

**Задача сет-регрессии.** Пусть задано случайное множество событий  $K$  на конечном множестве  $U \subset F$  и задано случайное множество событий  $L$  на  $W \subset F$ . Известно совместное распределение случайных множеств событий  $K$  и  $L$  на  $V = U + W \subset F$ ,  $U \cap W = \emptyset$ :  $\{p(Z), Z \subseteq V\}$ , где  $p(Z) = \mathbf{P}(K = X, L = Y)$ ,  $X \subseteq U, Y \subseteq W$ . Пусть  $\rho: 2^W \rightarrow 2^W$  — некоторая метрика в  $W$ . Необходимо найти сет-функцию  $\varphi: 2^U \rightarrow 2^W$ , которая доставляет минимум функционалу  $E\rho(Y, \varphi(X))$ , где  $E$  — оператор математического ожидания.

Решение задачи сет-регрессии можно искать в виде [2, 3]

- условного сет-квантиля порядка  $\alpha$ :  $Q_\alpha(L = Y | K = X) = \{y \in W : \mathbf{P}(Y | \text{ter}(X)) \geq \alpha\}$ ,
- условной сет-медианы  $\text{Med}(L = Y | K = X) = \{y \in W : \mathbf{P}(Y | \text{ter}(X)) \geq 1/2\}$ ,
- условной сет-моды  $\text{Mod}(L = Y | K = X) = \{Y \subseteq W : \mathbf{P}(Y | X) = \max_{X' \subseteq U} \mathbf{P}(Y | X')\}$ ,

где  $\text{ter}(X) = \left(\bigcap_{x \in X} x\right) \cap \left(\bigcap_{x \in X^c} x^c\right)$ .

В работе решается следующая задача, имеющая практическое приложение [4].

**Постановка задачи.** Пусть заданы случайное множество событий  $K$  на конечном множестве  $U \subset F$ , случайное множество событий  $L$  на конечном множестве  $W \subset F$  и случайное множество событий  $M$  на конечном множестве  $S \subset F$ ,  $U \cap W \cap S = \emptyset$ . Известны совместное распределение  $\{p(X, Y), X \subseteq U, Y \subseteq W\}$  случайных множеств событий  $K$  и  $L$ , где  $p(X, Y) = \mathbf{P}(K = X, L = Y)$ , и

совместное распределение  $\{p(Y, Z), Y \subseteq W, Z \subseteq S\}$  случайных множеств событий  $L$  и  $M$ , где  $p(Y, Z) = \mathbf{P}(L=Y, M=Z)$ . Необходимо найти сет-функцию  $\Psi: 2^U \rightarrow 2^S$ , которая устанавливает зависимость между случайными множествами  $K$  и  $M$ .

**Решение задачи** будем искать в виде суперпозиции сет-регрессий.

1. На первом этапе необходимо найти решение задачи сет-регрессии для множеств  $K$  и  $L$  в виде некоторого сет-среднего:  $\theta(L=Y|K=X), X \subseteq U, Y \subseteq W$ .

2. На втором этапе необходимо найти решение задачи сет-регрессии для множеств  $L$  и  $M$  в виде некоторого сет-среднего  $\delta(M=Z|L=Y), Y \subseteq W, M \subseteq S$ .

3. Решение задачи определяется как суперпозиция  $\Psi(X) = \delta(M=Z|\theta(L=Y|K=X))$ .

На рис. 1 дано графическое представление решения рассматриваемой задачи для  $U = \{x, y, z, w\}$ ,  $W = \{a, b, c, d\}$ ,  $S = \{\alpha, \beta, \gamma, \eta\}$ , известных совместных распределений  $\{p(X, Y), X \subseteq U, Y \subseteq W\}$  и  $\{p(Y, Z), Y \subseteq W, Z \subseteq S\}$ . Решение задач сет-регрессий для первого и второго этапа искали в виде условного сет-квантиля порядка  $2/5$ .

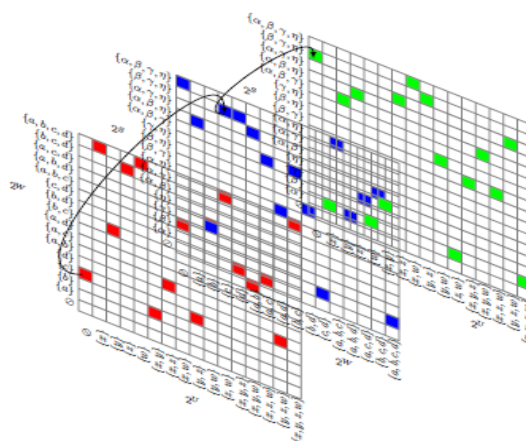


Рис.1. Суперпозиция сет-регрессий  $\Psi(X) = \delta(M=Z|\theta(L=Y|K=X))$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев О.Ю. Эвентология. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2007. 435 с.
2. Воробьев О.Ю. Сет-регрессионный анализ зависимостей событий в статистических системах: учеб.пособие // О.Ю. Воробьев, А.Ю. Фомин - Красноярск: ИВМ СО РАНб КрасГУ, 2004. 116 с.
3. Тарасова О.Ю. Сеточные и регрессионные алгоритмы аппроксимации сложных систем событий: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. н.(151301) / Ольга Юрьевна Тарасова; - Красноярск, 2007. – С. 14-16
4. Семенова Д.В., Иванова А.И. Нечеткая и сет-регрессионная модели распределения потребительских предпочтений между фирмами. Труды XIII ФАМЭМС'2014 конференции (под ред. О.Ю. Воробьева). --- Красноярск: СФУ, 2014 – С. 222-227.

СИСТЕМА ЭЙНШТЕЙНА-ЭРЕНФЕСТА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ФОККЕРА-ПЛАНКА

Д.А. Иванов<sup>1</sup>

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. А.Ю. Трифонов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: [ivanovda@tpu.ru](mailto:ivanovda@tpu.ru)

THE SISTEM OF EINSTEIN-ERENFEST FOR FOKKER-PLANK EQUATION

D.A. Ivanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.Yu. Trifonov

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [ivanovda@tpu.ru](mailto:ivanovda@tpu.ru)

**Annotation.** For solutions of the nonlocal Fokker-Plank equation the system of Einstein-Erenfest has been obtained in the class of semiclassically concentrated on  $k$ -dimensional manifold in  $n$ -dimensional space function. The solution of the referred integro-differential equation has been reduced to the solution of the corresponding differential equation in the case of quadric linear potential.

Нелокальное уравнение Фоккера-Планка описывает эволюцию функции плотности вероятности координат и импульсов частиц в процессах, где важна стохастическая природа явления [1].

Запишем многомерное уравнение Фоккера-Планка с нелокальной нелинейностью и постоянным тензором диффузии:

$$D \frac{\partial u(\vec{x}, t)}{\partial t} = \langle D \frac{\partial}{\partial \vec{x}}, T D \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \rangle + \langle D \frac{\partial}{\partial \vec{x}}, \left[ V_{\vec{x}}(\vec{x}, t) u(\vec{x}, t) + \lambda u(\vec{x}, t) \int_{R^n} W_{\vec{x}}(\vec{x}, \vec{y}, t) u(\vec{y}, t) d\vec{y} \right] \rangle, \quad (1)$$

где  $T$  - некоторая постоянная матрица переноса,  $D$  - малый параметр,  $\langle \cdot, \cdot \rangle$  - скалярное произведение,  $\vec{x}, \vec{y} \in \mathbb{R}^n$ ,  $V_{\vec{x}}(\vec{x}, t), W_{\vec{x}}(\vec{x}, \vec{y}, t)$  - коэффициенты дрейфа, представляющее собой бесконечно гладкие функции, растущее при  $|\vec{x}|, |\vec{y}| \rightarrow \infty$  не быстрее чем полином.

Решения уравнения (1), будем называть квазиклассически сосредоточенными на многообразии  $\Lambda_t^k$  [2]:

$$\Lambda_t^k = \{ \vec{X}(\tau, t) \mid \tau \in Y \subset R^k, t \in [0, T], T > 0 \},$$

где  $\tau = (\tau_1, \dots, \tau_k)$  - параметры многообразия. Вещественная функция  $u(\vec{x}, t)$  принадлежит классу квазиклассически сосредоточенных класса (k), если для нее существуют обобщенные пределы

$$\lim_{D \rightarrow 0} u(\vec{x}, t) = \int_Y \delta(\vec{x} - \vec{X}(\tau, t)) \rho(\tau) d\tau.$$



Здесь  $\rho(\tau)d\tau$  мера на  $\Lambda_t^k$ ,  $\int_{\Gamma} \rho(\tau)d\tau = 1$ .

Если функция  $u(\vec{x}, t)$  является квазиклассически сосредоточенным решением уравнения (1), то  $\vec{X}(\tau, t)$  удовлетворяет уравнению [2]:

$$\frac{d\vec{X}(\tau, t)}{dt} = -V_{\vec{x}}(\vec{X}(\tau, t), t) - \lambda \int_{\Gamma} W_{\vec{x}}(\vec{X}(\tau, t), \vec{X}(s, t), t) \rho(s) ds. \quad (2)$$

Уравнения (2) называются системой Эйнштейна-Эренфеста  $k$ -го порядка.

Особый интерес представляют собой случай симметричной функции  $W(\vec{x}, \vec{y})$ , а именно:

$$W(\vec{x}, \vec{y}) = W(\vec{y}, \vec{x}) = W(\vec{x} - \vec{y}) \quad (3)$$

Если условие (3) выполнено, то вектор-функция  $\vec{X}_c(t)$ , описывающая динамику центра масс, удовлетворяет следующей задаче Коши

$$\begin{cases} \frac{d\vec{X}_c}{dt} = -V_{\vec{x}}(\vec{X}_c(t)), \\ \vec{X}_c(0) = \int_{\Gamma} \vec{X}(\tau, 0) \rho(\tau) d\tau. \end{cases} \quad (4)$$

Отсюда видно, что динамика центра масс системы определяется системой Эйнштейна-Эренфеста  $0$ -го порядка.

Рассмотрим случай квадратичного потенциала  $V(\vec{x})$

$$V(\vec{x}) = \langle \vec{x}, A\vec{x} \rangle + \langle \vec{b}, \vec{x} \rangle + C, \quad (5)$$

где  $A$ ,  $\vec{b}$  и  $C$  не зависят от  $\vec{x}$ . При выполнении условий (3) и (5) решение можно записать в виде:

$$\vec{X}(\tau, t) = \int_{\Gamma} \delta\vec{x}(\tau, s, t) \rho(s) ds + \vec{X}_c(t),$$

где функция  $\delta\vec{x}(\tau, s, t)$  решение следующей задачи Коши:

$$\begin{cases} \frac{d(\delta\vec{x})}{dt} = -V_{\vec{x}}(\delta\vec{x}) - \lambda W_{\vec{x}}(\delta\vec{x}), \\ \delta\vec{x}(\tau, s, 0) = \vec{X}(\tau, 0) - \vec{X}(s, 0). \end{cases}$$

В качестве примера рассмотрим систему с  $V(\vec{x}) = k \frac{\vec{x}^2}{2}$ ,  $W(\vec{x}, \vec{y}) = \exp\left(-\frac{(\vec{x} - \vec{y})^2}{2}\right)$  и начальным

условием  $\vec{X}(\tau, 0) = (\cos(\tau), \sin(\tau))$ . Будем изучать функцию  $r(\tau, s, t) = \delta x^2(\tau, s, t) + \delta y^2(\tau, s, t)$ .

Она удовлетворяет уравнению:

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = -2kr + 2\lambda \exp\left(-\frac{r}{2}\right), \\ r(\tau, s, 0) = (\cos(\tau) - \cos(s))^2 + (\sin(\tau) - \sin(s))^2. \end{cases} \quad (6)$$

Система (6) допускает два стационарных решения  $r_1 = 0, r_2 = -2 \ln \frac{k}{\lambda}$ . Решение  $r_1$  устойчиво

$$\begin{cases} \frac{k}{\lambda} > 1 \text{ и } k > 0, \lambda > 0, \\ \frac{k}{\lambda} < 1 \text{ и } k > 0, \lambda < 0. \end{cases}$$

Решение  $r_2$  устойчиво, если

$$0 < \frac{k}{\lambda} < 1 \text{ и } k > 0, \lambda > 0$$

Условия на устойчивость стационарных решений системы (6) совпадают с условиями для исходной системы это показано на графиках (рис. 1, 2)

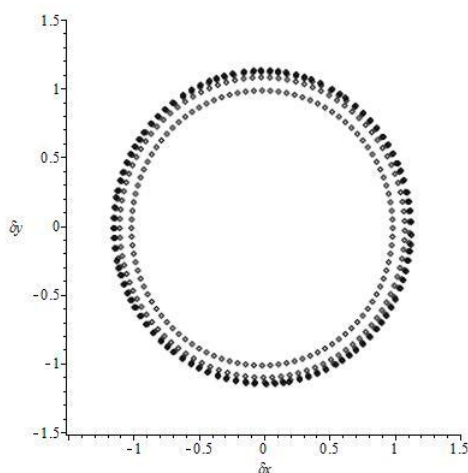


Рис. 1. Эволюция решения при  $k=1$  и  $\lambda=5$  с  $\Delta t=0.4$

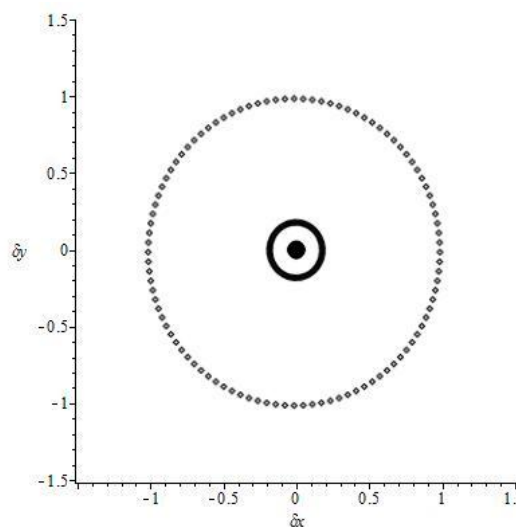


Рис. 2. Эволюция решения при  $k=5$  и  $\lambda=1$  с  $\Delta t=0.4$

Квазиклассически сосредоточенные решения, уравнения Фоккера-Планка удовлетворяют системе интегро-дифференциальных уравнений (2) Эйнштейна-Эренфеста. Показано, что при выполнении условий (5) и (3), система интегро-дифференциальных уравнений (Эйнштейна-Эренфеста) сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений.

*Работа частично поддержана программой «Наука», контракт № 1.676.2014/ К; грантом РФФИ № 15-06-05418.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank T.D. Nonlinear Fokker-Plank equations. – Springer, Berlin, 2004. – 1-17 с.
2. Лямкин В.А., Резаев Р.О., Трифонов А.Ю., Шаповалов А.В. Система Эйнштейна-Эренфеста типа  $(k, 1)$  для нелинейного уравнения Фоккера-Планка // Вест. Адыгейского гос.универ. Серия "Естественно-математические и технические науки". 2009. Вып. 2 (44). С. 25-37.

АСИМПТОТИКИ И НЕВЯЗКА УРАВНЕНИЯ ФИШЕРА-КОЛМОГОРОВА-ПЕТРОВСКОГО-  
ПISKУНОВА С АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИЕЙ

А.А. Прозоров

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Ю. Трифонов, ассистент, к.ф.-м.н. Е.А. Левченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: aap51@tpu.ru

ASYMPTOTICS AND RESIDUAL FOR FISHER-KOLMOGOROV-PETROVSKII-PISKUNOV  
EQUATION WITH ANOMALOUS DIFFUSION

A.A. Prozorov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.Yu.Trifonov, Assistant Professor, PhD. E.A. Levchenko

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

E-mail: aap51@tpu.ru

**Annotation.** Asymptotic solutions to the nonlocal one-dimensional Fisher–Kolmogorov–Petrovskii–Piskunov equation with fractional derivatives in the diffusion operator are constructed. Fractional derivative is determined in accordance with the Weil, Grunwald–Letnikov and Liouville approaches. Asymptotic solutions in a class of functions that are perturbations of a quasi-steady-state exact solution are found. The asymptotics constructed tend to this quasi-steady-state solution at large times. It is shown that the fractional derivatives lead to drift of the mass center of the system and break the symmetry of the initial distribution

Нелокальное обобщенное уравнение Фишера–Колмогорова–Петрова–Пискунова (ФКПП) [1, 2] с аномальной диффузией [3] можно записать в виде:

$$u_t(x, t) = Du_\alpha(x, t) + au(x, t) - u(x, t) \int_{-l}^l b_\gamma(x, y) u(y, t) dy. \quad (1)$$

Здесь и далее дробная производная понимается в смысле производной Вейля для периодических функций [3]. Функция влияния  $b_\gamma(x, y) = b_\gamma(x - y)$  предполагается чётной,  $b_\gamma(x) = b_\gamma(-x)$ , и разложимой в ряд Фурье:

$$b_\gamma(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} b_m e^{i\omega_m x}, \quad b_m = \frac{1}{2l} \int_{-l}^l b(z) e^{-i\omega_m z} dz, \quad (2)$$

где  $\omega_m = \pi m / l$ . Будем искать решение уравнения (1) в виде разложения в ряд Фурье

$$u(x, t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \beta_m(t) e^{i\omega_m x}, \quad \beta_m(t) = \frac{1}{2l} \int_{-l}^l u(z, t) e^{-i\omega_m z} dz. \quad (3)$$

Подставим разложения Фурье (2), (3) в уравнение (1). Для этого вычислим дробную производную  $u_\alpha(x, t)$  с помощью разложения (3) в соответствии с правилом вычисления дробной производной по Вейлю [3]:

$$u_{\alpha}(x, t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (i \omega_m)^{\alpha} \beta_m(t) e^{i \omega_m x}. \quad (4)$$

Здесь под  $i^{\alpha}$  понимается главная ветвь корня  $i^{\alpha} = e^{i \frac{\pi \alpha}{2}}$ . Продифференцируем соотношение (3) по времени, воспользовавшись уравнением (1) и разложениями (2) и (3) для коэффициентов  $\beta_k(t)$  (3) получим систему дифференциальных уравнений

$$\dot{\beta}_k = \bar{a}_k \beta_k - \sum_{j=-\infty}^{\infty} \beta_{k-j} b_{k-j} \beta_j, \quad k = \overline{-\infty, \infty}. \quad (5)$$

где  $\bar{a}_k = D(i \omega_k)^{\alpha} + a$ . Система (5) допускает решение вида

$$\beta_k(t) = \beta_0(t) \delta_{k0}, \quad \beta_0(t) = \frac{\beta_{00} e^{at}}{1 + \frac{b_0 \beta_{00}}{a} (e^{at} - 1)} \quad \beta_k|_{t=0} = \beta_{00} \delta_{k0}. \quad (6)$$

Сделаем в системе уравнений (5) замену переменных  $t = T\tau$  ( $T$  – характерное время эволюции системы).

Тогда для правой части системы (5) запишем  $\dot{\beta}_k = \frac{1}{T} \frac{d\beta_k}{d\tau}$ . Будем искать асимптотические решения  $\beta_k$  получившейся системы при  $T \rightarrow \infty$  в виде

$$\beta_k(t) = \beta_k^{(0)}(\theta, \tau) + \frac{1}{T} \beta_k^{(1)}(\theta, \tau) + \dots, \quad (7)$$

где функции  $\beta_k^{(m)}(\theta, \tau)$  подлежат определению. Переменную  $\tau$  можно интерпретировать как «медленное время», а переменную  $\theta = \varphi(\tau)T$  как «быструю» переменную. С учетом правил дифференцирования сложной функции получим

$$\left[ \varphi_{\tau} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \tau} \right] \left( \beta_k^{(0)} + \frac{1}{T} \beta_k^{(1)} + \dots \right) = \bar{a}_k \left( \beta_k^{(0)} + \frac{1}{T} \beta_k^{(1)} + \dots \right) - \sum_{p=-\infty}^{\infty} b_p \left( \beta_{k-p}^{(0)} + \frac{1}{T} \beta_{k-p}^{(1)} + \dots \right) \left( \beta_p^{(0)} + \frac{1}{T} \beta_p^{(1)} + \dots \right).$$

Приравняв слагаемые при одинаковых степенях  $1/T$  и решив полученные уравнения, запишем

$$\beta_k^{(0)}(\theta, \tau) = \beta_0^{(0)}(\theta, \tau) \delta_{k0}, \quad \beta_0^{(0)}(\theta, \tau) = \frac{\beta_{00} e^{\theta}}{1 + \frac{b_0 \beta_{00}}{a} (e^{\theta} - 1)} = \frac{\beta_{00} e^{at}}{1 + \frac{b_0 \beta_{00}}{a} (e^{at} - 1)}. \quad (8)$$

$$\beta_j^{(1)}(\theta, \tau) = \frac{\beta_{0j}^{(1)} e^{\bar{a}_j \theta / a}}{\left( 1 + \frac{b_0 \beta_{00}^{(0)}}{a} (e^{\theta} - 1) \right)^{(b_j + b_0)/b_0}} = \frac{\beta_{0j}^{(1)} e^{\bar{a}_j t}}{\left( 1 + \frac{b_0 \beta_{00}^{(0)}}{a} (e^{at} - 1) \right)^{(b_j + b_0)/b_0}}.$$

Здесь  $\varphi(\tau) = a\tau$ ,  $\theta = \varphi(\tau)T = at$ . Разложение (7) в силу (3) индуцирует разложение решения:

$$u(x, t) = u^{(0)}(x, t) + \frac{1}{T} u^{(1)}(x, t), \quad (9)$$

где  $u^{(0)}(x, t)$  определено в (8), а  $u^{(1)}(x, t)$  вещественна и определена выражением

$$u^{(1)}(x, t) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \frac{\beta_{0j}^{(1)} e^{\bar{a}_j t} e^{i \omega_j x}}{\left( 1 + \frac{b_0 \beta_{00}^{(0)}}{a} (e^{at} - 1) \right)^{(b_j + b_0)/b_0}} = \frac{\beta_{00}^{(1)} e^{at}}{\left[ 1 + \frac{b_0 \beta_{00}^{(0)}}{a} (e^{at} - 1) \right]^2} + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\beta_{0j}^{(1)} e^{\tilde{\Omega}_j^{(a)} t} \cos[\Omega_j^{(a)} t + \omega_j x]}{\left[ 1 + \frac{b_0 \beta_{00}^{(0)}}{a} (e^{at} - 1) \right]^{(b_j + b_0)/b_0}}. \quad (10)$$

Здесь  $\Omega_j^{(a)} = D \left| \frac{j\pi}{l} \right|^{\alpha} \sin \left( \frac{\pi}{2} \alpha \right) \text{sign}(j)$ . Поставим для уравнения (1) задачу Коши, положив

$$u(x, t)|_{t=0} = \phi(x) = \beta_{00} + \frac{1}{T} \exp(-x^2), \quad b_{\gamma}(x, y) = b_0 \exp\{-(x-y)^2\}, \quad a = 0,5, \quad T = 20, \quad D = 0,01, \quad b_0 = 1.$$

Графіки функції  $u(x, t)$  для різних  $\alpha$  приведені на рис. 1.

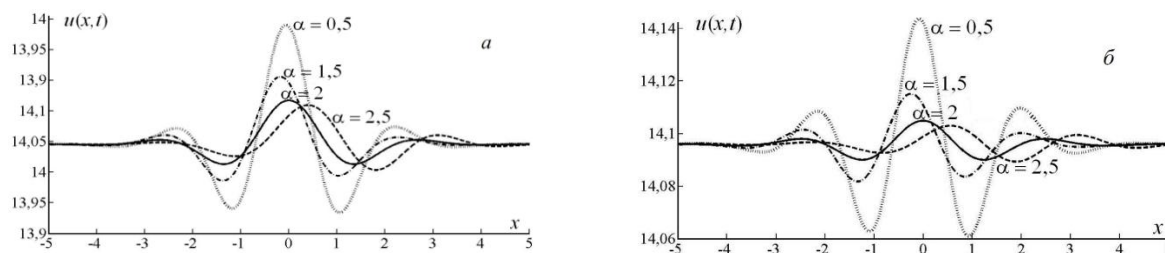


Рис. 1. Плотность распределения  $u(x, t)$  в моменты времени  $t = 15$  (а),  $t = 20$  (б) для различных  $\alpha$

Как видно из рис. 1, из начального симметричного распределения гауссовского типа с одним пиком в процессе эволюции, как и в случае обычной диффузии [2], формируется распределение с дополнительными пиками, поведение которых зависит от порядка дробной производной. Высота этих пиков увеличивается по сравнению с высотой пиков при обычной диффузии ( $\alpha = 2$ ), и распределение перестает быть симметричным. Чем ниже порядок дробной производной, тем больше смещение графика по сравнению с обычной диффузией и сильнее отклонение от стационарного состояния. [4]

Подставим функцию  $u(x, t)$  в уравнение (1) и получим

$$u_t(x, t) - Du_{\alpha}(x, t) - au(x, t) + u(x, t) \int_{-l}^l b_{\gamma}(x-y)u(y, t)dy = g(x, t)$$

Функция  $g(x, t)$  называется невязкой уравнения и имеет вид: 
$$g(x, t) = \frac{1}{T^2} \sum_{j,k=-\infty}^{\infty} \frac{\beta_{0k}^{(1)} \beta_{0j}^{(1)} e^{(\bar{a}_j + \bar{a}_k)t + i(\omega_k + \omega_j)x} b_j}{\left[1 + \frac{b_0 \beta_{00}^{(0)}}{a} (e^{at} - 1)\right]^{2 + \frac{(b_j + b_k)}{b_0}}}.$$

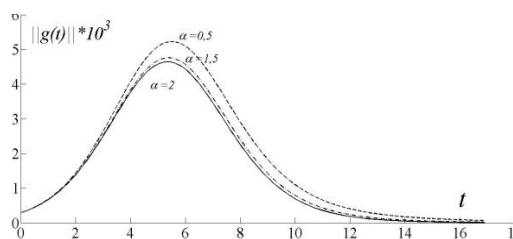


Рис.2. График нормы функции  $g(x, t)$

На рис.2 изображена норма  $\|g(x, t)\|$  – в пространстве  $L_1[-l, l]$ . Нетрудно заметить, что норма невязки стремится к нулю, а следовательно приближенное решение стремится к точному

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Fisher R.A. The wave of advance of advantageous genes // Annual Eugenics, 1937. V.7. P. 255.
2. Колмогоров А.Н., Петровский Н.Г., Пискунов Н.С. Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием вещества, и его применение к одной биологической проблеме // Бюл. МГУ. Сер. А.
3. Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. – Минск: Наука и техника, 1987. С. 38.
4. Прозоров А.А., Трифонов А.Ю., Шаповалов А.В. Асимптотики одномерного нелокального уравнения Фишера-Колмогорова-Петровского-Пискунова с аномальной диффузией // Известия вузов физика.- 2015.- Т.7.- (в печати).

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ РЕШЕНИЯ БИСИНГУЛЯРНО ВОЗМУЩЕННОГО  
ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ В КОЛЬЦЕ С ОСОБЫМИ ГРАНИЦАМИ

У.З. Эркебаев<sup>1</sup>

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Д.А. Турсунов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ошский государственный университет, Кыргызстан, г. Ош, ул. Ленина, 331, 723500

<sup>2</sup> Уральский государственный педагогический университет, Россия, г. Екатеринбург,  
ул. Карла Либкнехта 9, 620151, [d\\_osh@rambler.ru](mailto:d_osh@rambler.ru)

ASYMPTOTIC EXPANSIONS OF SOLUTIONS OF BISINGULAR PERTURBED ELLIPTIC  
EQUATION FOR A RING WITH A SPECIAL BOUNDARY

U.Z. Erkebaev<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Associated Prof. Dr. D.A. Tursunov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Osh state university, Kyrgyzstan, Osh, Lenin st. 331, 723500, [uluk3188@mail.ru](mailto:uluk3188@mail.ru)

<sup>2</sup> Ural State Pedagogical University, Russia, 620151, Yekaterinburg,  
Karl Liebknecht st., 9, [d\\_osh@rambler.ru](mailto:d_osh@rambler.ru)

**Annotation.** The aim of the study is to develop the asymptotic method of boundary functions for bisingularly perturbed problems. The author has proposed to modify the method of boundary functions that makes possible the construction of the asymptotic solutions of bisingularly perturbed of second order elliptic equation with two independent variables in the ring domain. Constructed asymptotic series is a series of Puuyzo.

**Введение.** Многочисленности и разнообразию приложений задача Дирихле для эллиптических уравнений с малым параметром при старших производных занимает исключительное место в математике. К ней непосредственно сводятся: основная задача в гидродинамике – задача обтекания; задачи кручения и изгиба в теории упругости и др. Явное решение этих задач построить в общем случае не удастся, поэтому используют разные асимптотические и численные методы. Особенность в бисингулярно возмущенных задачах состоит в том, что одна особенность связана с сингулярной зависимостью решения от малого параметра, а другая – с не гладкостью членов асимптотики. В данной работе для построения асимптотического разложения решения задачи (1)-(2) будем применять обобщенный метод погранфункции [1-2].

**Постановка задачи.** Исследуем задачу Дирихле для бисингулярно возмущенного дифференциального уравнения эллиптического типа в кольце, т.е.

$$\varepsilon \Delta u(\rho, \varphi, \varepsilon) - (b - \rho)(\rho - a)u(\rho, \varphi, \varepsilon) = f(\rho, \varphi, \varepsilon), (\rho, \varphi) \in D, \quad (1)$$

$$u(a, \varphi, \varepsilon) = \psi_1(\varphi, \varepsilon), \quad u(b, \varphi, \varepsilon) = \psi_2(\varphi, \varepsilon), \quad (2)$$

где  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$  – оператор Лапласа,  $D = \{(\rho, \varphi) | a < \rho < b, 0 < \varphi \leq 2\pi\}$ ,  $0 < a < b = \text{const}$ ,

$$0 < \varepsilon \ll 1 - \text{малый параметр}, \quad \psi_j(\varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k \psi_{j,k}(\varphi), \quad f(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k f_k(\rho, \varphi), \quad \psi_{j,k}(\varphi),$$

$f_k(\rho, \varphi) \in C^{(\infty)}(D \cup \Gamma)$ ,  $\Gamma$  – граница области  $D$ .

Решение задачи Дирихле (1)-(2) существует и единственно, при  $0 < \varepsilon = \text{const}$ . Требуется построить равномерное асимптотическое разложение решения задачи (1)-(2) при  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

Построение формального асимптотического разложения. Решение задачи (1)-(2) будем искать в виде:

$$u(\rho, \varphi, \varepsilon) = V(\rho, \varphi, \varepsilon) + W(\tau, \varphi, \mu) + Q(\eta, \varphi, \mu), \quad (3)$$

где  $V(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k v_k(\rho, \varphi)$  – регулярное внешнее решение;  $W(\tau, \varphi, \mu) = \sum_{k=-1}^{\infty} \mu^k w_k(\tau, \varphi)$ ,

$Q(\eta, \varphi, \mu) = \sum_{k=-1}^{\infty} \mu^k q_k(\eta, \varphi)$  – обобщенные пограничные функции, где  $\tau = (\rho - a)/\mu$ ,  $\eta = (b - \rho)/\mu$ ,  $\varepsilon = \mu^3$ .

Учитывая граничное условие (2) имеем:

$$W(0, \varphi, \mu) = \psi_1(\varphi, \mu^3) - V(a, \varphi, \mu^3), \quad W(\tau, \varphi, \mu) \rightarrow 0, \quad \text{при } \tau \rightarrow +\infty; \quad (4)$$

$$Q(0, \varphi, \mu) = \psi_2(\varphi, \mu^3) - V(b, \varphi, \mu^3), \quad Q(\eta, \varphi, \mu) \rightarrow 0, \quad \text{при } \eta \rightarrow +\infty. \quad (5)$$

Подставляя (3) в (1) получим:

$$\varepsilon \Delta V(\rho, \varphi, \varepsilon) - (b - \rho)(\rho - a)V(\rho, \varphi, \varepsilon) = f(\rho, \varphi, \varepsilon) - H(\rho, \varphi, \varepsilon), \quad (\rho, \varphi) \in D, \quad (6)$$

$$\mu \left( \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \mu \frac{\partial}{(a + \tau\mu)\partial \tau} + \mu^2 \frac{\partial^2}{(a + \tau\mu)^2 \partial \varphi^2} \right) W - \tau\mu(b - a - \tau\mu)W = h_1(\tau\mu + a, \varphi, \mu^3), \quad (\tau, \varphi) \in D_1, \quad (7)$$

$$\mu \left( \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \mu \frac{\partial}{(b - \eta\mu)\partial \eta} + \mu^2 \frac{\partial^2}{(b - \eta\mu)^2 \partial \varphi^2} \right) Q - \eta\mu(b - a - \eta\mu)Q = h_2(b - \eta\mu, \varphi, \mu^3), \quad (\eta, \varphi) \in D_2, \quad (8)$$

где  $D_1 = \{(\tau, \varphi) | 0 < \tau < +\infty, 0 < \varphi \leq 2\pi\}$ ,  $D_2 = \{(\eta, \varphi) | 0 < \eta < +\infty, 0 < \varphi \leq 2\pi\}$ .

По идее метода, мы в правую часть последнего равенства прибавили и убавили одну и ту же функцию

$$H(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k H_k(\rho, \varphi), \quad H(\rho, \varphi, \varepsilon) = h_1(\rho, \varphi, \varepsilon) + h_2(\rho, \varphi, \varepsilon), \quad h_j(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k h_{j,k}(\rho, \varphi),$$

которую определим ниже, при построении регулярного внешнего решения.

Регулярное внешнее решение. Из (6) для функции  $v_k(\rho, \varphi)$  имеем:

$$v_0(\rho, \varphi) = -(f_0(\rho, \varphi) - H_0(\rho, \varphi))/(b - \rho)(\rho - a), \quad v_k(\rho, \varphi) = -(f_k(\rho, \varphi) - H_k(\rho, \varphi) - \Delta v_{k-1}(\rho, \varphi))/(b - \rho)(\rho - a).$$

Пусть  $g_k(\rho, \varphi) = f_k(\rho, \varphi) - \Delta v_{k-1}(\rho, \varphi)$ ,  $k=0, 1, \dots$ ,  $v_{-1}(\rho, \varphi) \equiv 0$ , тогда  $v_k(\rho, \varphi) \in C^{(\infty)}(\overline{D})$ ,  $k=0, 1, \dots$ , при  $H_k(\rho, \varphi) = h_{1,k}(\rho, \varphi) + h_{2,k}(\rho, \varphi)$ , где  $h_{1,k}(\rho, \varphi) = (b - \rho)g_k(a, \varphi)/(b - a)$ ,  $h_{2,k}(\rho, \varphi) = (\rho - a)g_k(b, \varphi)/(b - a)$ .

Обобщенные пограничные функции. Из (4) и (7) для функции  $w_k(\tau, \varphi)$  имеем:

$$\sum_{k=-1}^{\infty} \mu^{k+1} \left( \frac{\partial^2 w_k(\tau, \varphi)}{\partial \tau^2} - (b - a)\tau w_n(\tau, \varphi) \right) = - \sum_{k=-1}^{\infty} \mu^{k+1} \left( \mu \tau^2 w_k + \mu \frac{\partial w_k(\tau, \varphi)}{\partial \tau} + \mu^2 \frac{\partial^2 w_k(\tau, \varphi)}{\partial \varphi^2} \right) + \\ + \sum_{k=0}^{\infty} \left( 1 - \frac{\tau}{b - a} \mu \right) g_k(a, \varphi) \mu^{3k},$$

$w_{3k-1}(0, \varphi) = 0$ ,  $w_{3k}(0, \varphi) = \psi_{1,k}(\varphi) - v_k(a, \varphi)$ ,  $w_{3k+1}(0, \varphi) = 0$ ,  $w_{k-1}(\tau, \varphi) \rightarrow 0$ , при  $\tau \rightarrow +\infty$ ,  $k=0, 1, \dots$

Отсюда имеем:

$$Lw_{-1} \equiv \frac{\partial^2 w_{-1}(\tau, \varphi)}{\partial \tau^2} - \tau(b - a)w_{-1}(\tau, \varphi) = g_0(a, \varphi), \quad w_{-1}(0, \varphi) = 0, \quad w_{-1}(\tau, \varphi) \rightarrow 0, \quad \text{при } \tau \rightarrow +\infty.$$

$$Lw_{3k-1} = -\Phi_{3k-1}(\tau, \varphi) + g_k(a, \varphi), \quad w_{3k-1}(0, \varphi) = 0, \quad w_{3k-1}(\tau, \varphi) \rightarrow 0, \quad \text{при } \tau \rightarrow +\infty, \quad k=1, 2, \dots$$



$$Lw_{3k} = -\Phi_{3k}(\tau, \varphi) - \frac{\tau}{b-a} g_k(a, \varphi), \quad w_{3k}(0, \varphi) = \psi_{1,k}(\varphi) - v_k(a, \varphi), \quad w_{3k}(\tau, \varphi) \rightarrow 0, \text{ при } \tau \rightarrow +\infty, \quad k=0, 1, \dots$$

$$Lw_{3k+1} = -\Phi_{3k+1}(\tau, \varphi), \quad w_{3k+1}(0, \varphi) = 0, \quad w_{3k+1}(\tau, \varphi) \rightarrow 0, \text{ при } \tau \rightarrow +\infty, \quad k=0, 1, \dots$$

$$\text{где } \Phi_s(\tau, \varphi) = \tau^2 w_{s-1} + \frac{\partial w_{s-1}(\tau, \varphi)}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 w_{s-2}(\tau, \varphi)}{\partial \varphi^2}.$$

Все эти задачи имеют единственные решения, удовлетворяющие заданным граничным условиям:

$$w_{-1}(\tau, \varphi) = -\pi g_0(a, \varphi) \left( z_2(\tau) \int_{\tau}^{+\infty} z_1(s) ds + z_1(\tau) \left( \int_0^{\tau} z_2(s) ds - \sqrt{3} \int_0^{+\infty} z_1(s) ds \right) \right),$$

$$w_{3k-1}(\tau, \varphi) = -\pi g_k(a, \varphi) \left( z_2(\tau) \int_{\tau}^{+\infty} z_1(s) ds + z_1(\tau) \left( \int_0^{\tau} z_2(s) ds - \sqrt{3} \int_0^{+\infty} z_1(s) ds \right) \right) + \Omega_{3k-1}(\tau, \varphi), \quad k \in \mathbb{N};$$

$$w_{3k}(\tau, \varphi) = \frac{\pi g_k(a, \varphi)}{b-a} \left( z_2(\tau) \int_{\tau}^{+\infty} s z_1(s) ds + z_1(\tau) \left( \int_0^{\tau} s z_2(s) ds - \sqrt{3} \int_0^{+\infty} s z_1(s) ds \right) \right) + \Omega_{3k}(\tau, \varphi) + \frac{\psi_{1,k}(\varphi) - v_k(a, \varphi)}{z_1(0)} z_1(\tau); \quad w_{3k+1}(\tau, \varphi) = \Omega_{3k+1}(\tau, \varphi), \quad k=0, 1, \dots,$$

$$\text{где } \Omega_s(\tau, \varphi) = \pi \left( z_2(\tau) \int_{\tau}^{+\infty} \Phi_s(s, \varphi) z_1(s) ds + z_1(\tau) \left( \int_0^{\tau} \Phi_s(s, \varphi) z_2(s) ds - \sqrt{3} \int_0^{+\infty} \Phi_s(s, \varphi) z_1(s) ds \right) \right).$$

При  $\tau \rightarrow +\infty$ , мы для функции  $w_j(\tau, \varphi)$  получим:  $w_{3k-1}(\tau, \varphi) = O(1/\tau)$ ,  $w_{3k}(\tau, \varphi) = O(1/\tau^3)$ ,  $w_{3k+1}(\tau, \varphi) = O(1/\tau^2)$ ,  $k=0, 1, \dots$  т.е.  $\forall k, w_k(\tau, \varphi) \rightarrow 0$  при  $\tau \rightarrow +\infty, k=-1, 0, \dots$  Аналогично исследуется задача (8)-(5).

**Оценка остаточного члена.** Пусть  $R(\rho, \varphi, \varepsilon) = u(\rho, \varphi, \varepsilon) - u_s(\rho, \varphi, \varepsilon)$ , где  $R(\rho, \varphi, \varepsilon)$  – остаточный член,

$$u_s(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^s \varepsilon^k v_k(\rho, \varphi) + \sum_{k=1}^{3s+2} \mu^k (q_k(\eta, \varphi) + w_k(\tau, \varphi)). \text{ Тогда для } R(\rho, \varphi, \varepsilon) \text{ получим задачу:}$$

$$\varepsilon \Delta R - (b-\rho)(\rho-a)R = O(\varepsilon^{s+1}), \quad (\rho, \varphi) \in D, \quad R(a, \varphi, \varepsilon) = O(\varepsilon^{s+1}), \quad R(b, \varphi, \varepsilon) = O(\varepsilon^{s+1}).$$

Из принципа максимума следует справедливость оценки  $R = O(\varepsilon^{s+1})$ , в области  $D \cup \Gamma$ .

Следовательно, справедлива следующая теорема.

**Теорема.** Если  $f(a, \varphi, 0) \neq 0$  и  $f(b, \varphi, 0) \neq 0$ , то для решения задачи (1)-(2) справедливо равномерное асимптотическое разложение

$$u(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k v_k(\rho, \varphi) + \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^{k/3} \left( q_k \left( \frac{b-\rho}{\sqrt[3]{\varepsilon}}, \varphi \right) + w_k \left( \frac{\rho-a}{\sqrt[3]{\varepsilon}}, \varphi \right) \right), \text{ при } \varepsilon \rightarrow 0.$$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турсунов Д.А. Асимптотическое разложение решения бисингулярно возмущенного эллиптического уравнения // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2013. № 6(26). – С. 37–44.
2. Турсунов Д.А. Асимптотика решения бисингулярно возмущенного эллиптического уравнения. Случай особой точки на границе // Известия Томского Политехнического Университета. – 2014. – Т. 324. – № 2. – С. 31–35.

АСИМПТОТИКА РЕШЕНИЯ  
ОДНОЙ БИСИНГУЛЯРНО ВОЗМУЩЕННОЙ ЗАДАЧИ ДИРИХЛЕ

У.З. Эркебаев<sup>1</sup>

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Д.А. Турсунов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ошский государственный университет, Кыргызстан, г. Ош, ул. Ленина, 331, 723500

<sup>2</sup> Уральский государственный педагогический университет, Россия, г. Екатеринбург,  
ул. Карла Либкнехта 9, 620151, [d\\_osh@rambler.ru](mailto:d_osh@rambler.ru)

ASYMPTOTICS OF SOLUTIONS OF BISINGULAR PERTURBED OF DIRICHLET PROBLEM

U.Z. Erkebaev<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Associated Prof. Dr. D.A. Tursunov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Osh state university, Kyrgyzstan, Osh, Lenin st. 331, 723500, [uluk3188@mail.ru](mailto:uluk3188@mail.ru)

<sup>2</sup> Ural State Pedagogical University, Russia, 620151, Yekaterinburg,  
Karl Liebknecht st., 9, [d\\_osh@rambler.ru](mailto:d_osh@rambler.ru)

**Annotation.** We construct a uniform asymptotic expansion of the solution of the Dirichlet problem for bisingular perturbed elliptic equation. Moreover, this equation of second order with two independent variables. The asymptotic solution of the Dirichlet problem for the ring is constructed. An estimate of the remainder term. Limiting equation is a differential equation and has a singularity at the boundary of the ring.

Рассмотрим задачу Дирихле для бисингулярно возмущенного дифференциального уравнения эллиптического типа в кольце, т.е.

$$\varepsilon \Delta u(\rho, \varphi, \varepsilon) + (\rho - a)^m u_\rho(\rho, \varphi, \varepsilon) = f(\rho, \varphi, \varepsilon), \quad (\rho, \varphi) \in D, \quad (1)$$

$$u(a, \varphi, \varepsilon) = \psi_1(\varphi, \varepsilon), \quad u(b, \varphi, \varepsilon) = \psi_2(\varphi, \varepsilon), \quad (2)$$

где  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$  – оператор Лапласа,  $D = \{(\rho, \varphi) | a < \rho < b, 0 < \varphi \leq 2\pi\}$ ,  $0 < a < b - \text{const}$ ,  $0 < \varepsilon < 1$

– малый параметр,  $\psi_j(\varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k \psi_{j,k}(\varphi)$ ,  $f(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k f_k(\rho, \varphi)$ ,  $\psi_{j,k}(\varphi)$ ,  $1 \leq m \in \mathbb{N}$ ,

$f_k(\rho, \varphi) \in C^{(\infty)}(D \cup \Gamma)$ ,  $\Gamma$  – граница области  $D$ .

Исследуем асимптотическое поведение решения задачи (1)-(2) при  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Решение задачи (1)-(2) будем искать в виде:

$$u(\rho, \varphi, \varepsilon) = V(\rho, \varphi, \varepsilon) + W(\tau, \varphi, \mu), \quad (3)$$

где  $V(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k v_k(\rho, \varphi)$  – регулярное внешнее решение;  $W(\tau, \varphi, \mu) = \sum_{k=-m+1}^{\infty} \mu^k w_k(\tau, \varphi)$  –

обобщенные пограничные функции, где  $\tau = (\rho - a)/\mu$ ,  $\varepsilon = \mu^{m+1}$ . Учитывая граничное условие (2) имеем:

$$V(b, \varphi, \varepsilon) = \psi_2(\varphi, \varepsilon), \quad (4)$$

$$W(0, \varphi, \mu) = \psi_1(\varphi, \mu^{m+1}) - V(a, \varphi, \mu^{m+1}), \quad W(\tau, \varphi, \mu) \rightarrow 0, \quad \text{при } \tau \rightarrow +\infty. \quad (5)$$

Подставляя (3) в (1) получим:

$$\varepsilon \Delta V(\rho, \varphi, \varepsilon) + (\rho - a)^m V_\rho(\rho, \varphi, \varepsilon) = f(\rho, \varphi, \varepsilon) - h(\rho, \varphi, \varepsilon), \quad (\rho, \varphi) \in D, \quad (6)$$

$$\mu^{m-1} \left( \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \mu \frac{\partial}{(a + \tau \mu) \partial \tau} + \mu^2 \frac{\partial^2}{(a + \tau \mu)^2 \partial \varphi^2} + \tau^m \frac{\partial}{\partial \tau} \right) W = \sum_{k=0}^{\infty} \mu^{k(m+1)} \sum_{j=0}^{m-1} g_{k,j}(\varphi) (\mu \tau)^j, \quad (\tau, \varphi) \in D_1, \quad (7)$$

где  $D_1 = \{(\tau, \varphi) | 0 < \tau < +\infty, 0 < \varphi \leq 2\pi\}$ .

По идее метода [1-3] мы в правую часть выражения (7) прибавили и вычли одну и ту же функцию

$$h(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k h_k(\rho, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k \sum_{j=0}^{m-1} g_{k,j}(\varphi) (\rho - a)^j,$$

которую определим ниже, при построении регулярного внешнего решения.

Регулярное внешнее решение. Из (6) для функции  $v_k(\rho, \varphi)$  имеем:

$$v_0(\rho, \varphi) = \int_b^\rho \frac{f_0(s, \varphi) - h_0(s, \varphi)}{(s - a)^m} ds + \psi_{2,0}(\varphi),$$

$$v_k(\rho, \varphi) = \int_b^\rho \frac{f_k(s, \varphi) - \Delta v_{k-1}(s, \varphi) - h_k(s, \varphi)}{(s - a)^m} ds + \psi_{2,k}(\varphi), \quad k \in \mathbb{N}.$$

Пусть  $g_k(\rho, \varphi) = f_k(\rho, \varphi) - \Delta v_{k-1}(\rho, \varphi)$ ,  $k=0, 1, \dots$ ,  $v_{-1}(\rho, \varphi) \equiv 0$ , тогда  $v_k(\rho, \varphi) \in C^\infty(D \cup \Gamma)$ ,  $k=0, 1, \dots$ , при  $h_k(\rho, \varphi) = g_{k,0}(\varphi) + g_{k,1}(\varphi)(\rho - a) + \dots + g_{k,m-1}(\varphi)(\rho - a)^{m-1}$ , где  $g_{k,j}(\varphi) = \partial^j g_k(a, \varphi) / (j! \partial \rho^j)$ ,  $j=0, 1, \dots, m-1$ .

Теперь приступим к построению функции  $W(\tau, \varphi, \mu)$ . Из (5) и (7) для функции  $w_k(\tau, \varphi)$  имеем:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left( \left( \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \mu \frac{\partial}{(a + \tau \mu) \partial \tau} + \mu^2 \frac{\partial^2}{(a + \tau \mu)^2 \partial \varphi^2} + \tau^m \frac{\partial}{\partial \tau} \right) \mu^k w_{k-m+1} - \mu^{k(m+1)} \sum_{j=0}^{m-1} g_{k,j}(\varphi) (\mu \tau)^j \right) = 0$$

$w_{k(m+1)}(0, \varphi) = \psi_{1,k}(\varphi) - v_k(a, \varphi)$ ,  $w_s(0, \varphi) = 0$ ,  $s \neq k(m+1)$ ,  $k=0, 1, \dots$ ,  $w_s(\tau, \varphi) \rightarrow 0$ , при  $\tau \rightarrow +\infty$ ,  $s = -m+1, -m+2, \dots$

Отсюда имеем:

$$L w_{(k-1)(m+1)+2+j} = g_{k,j}(\varphi) \tau^j - \Phi_{(k-1)(m+1)+2+j}(\tau, \varphi), \quad k=0, 1, \dots; j=0, 1, \dots, m-1. \quad (8)$$

$$L w_{k(m+1)+1} = -\Phi_{k(m+1)+1}(\tau, \varphi), \quad w_{k(m+1)+1}(0, \varphi) = 0, \quad w_{k(m+1)+1}(\tau, \varphi) \rightarrow 0, \quad \text{при } \tau \rightarrow +\infty, \quad k=0, 1, \dots \quad (9)$$

$$\text{где } L = \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \tau^m \frac{\partial}{\partial \tau}, \quad \Phi_s(\tau, \varphi) = \frac{\partial w_{s-1}(\tau, \varphi)}{\partial \tau} + \frac{\partial^2 w_{s-2}(\tau, \varphi)}{\partial \varphi^2}.$$

Лемма 1. Задача

$$y''(x) + x^m y'(x) = f(x), \quad x \in (a, +\infty); \quad (10)$$

$$y(a) = y^0, \quad y(+\infty) = 0, \quad a > 0, \quad 1 < m \in \mathbb{N}, \quad (11)$$

имеет единственное решение, представимое в виде

$$y(x) = \int_{+\infty}^x E(\tau) \int_{+\infty}^{\tau} f(s) E^{-1}(s) ds d\tau + \left( y^0 - \int_{+\infty}^a E(\tau) \int_{+\infty}^{\tau} f(s) E^{-1}(s) ds d\tau \right) E_1(x) E_1^{-1}(a),$$

где  $E(x) = \exp\left(-\frac{x^{m+1}}{m+1}\right)$ ,  $E_1(x) = \int_{+\infty}^x E(s) ds$ ,  $f(x) = \sum_{k=0}^{m-1} f_k x^k$ .

Лемма 2. Пусть  $f(x) = O(x^j)$  при  $x \rightarrow +\infty$ ,  $j=0, 1, \dots, m-1$ . Тогда существует решения уравнения (10) которое разлагается в асимптотический ряд и справедливы оценки

$$y'(x) = x^{-m+j} \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{-k(m+1)}, \quad \text{при } x \rightarrow +\infty,$$

$$y(x) = x^{-m+j+1} \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{c}_k x^{-k(m+1)}, j=0,1,\dots, m-2; y(x) = \ln x + \sum_{k=1}^{\infty} \bar{c}_k x^{-k(m+1)} \text{ при } x \rightarrow +\infty, j=m-1. \quad (12)$$

При этом эти ряды многократно почленно дифференцируемы и (12) является формальным асимптотическим решением уравнения (10).

Из леммы 1 следует существование и единственность решения задач (8) и (9). А из леммы 2 вытекает асимптотические оценки для решения задач (8) и (9):

$$w_{-m+1}(\tau, \varphi) = O(1/\tau^{m-1}), w_{-m+j}(\tau, \varphi) = O(1/\tau^{-m+j}), j=0,1,\dots, m-1; \\ w_0(\tau, \varphi) = O(\ln \tau), w_1(\tau, \varphi) = O(1/\tau^m), w_2(\tau, \varphi) = O(\tau^{1-m} \ln \tau), \dots$$

Оценка остаточного члена. Пусть  $R(\rho, \varphi, \varepsilon) = u(\rho, \varphi, \varepsilon) - u_s(\rho, \varphi, \varepsilon)$ , где  $R(\rho, \varphi, \varepsilon)$  – остаточный член,

$$u_s(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^s \varepsilon^k v_k(\rho, \varphi) + \sum_{k=-m+1}^{(m+1)s+m} \mu^k w_k(\tau, \varphi).$$

Тогда для  $R(\rho, \varphi, \varepsilon)$  получим задачу:

$$\varepsilon \Delta R + (\rho - a)^m u_{\rho}(\rho, \varphi, \varepsilon) = O(\varepsilon^{s+1}), (\rho, \varphi) \in D, \\ R(a, \varphi, \varepsilon) = O(\varepsilon^{s+1}), R(b, \varphi, \varepsilon) = O(\varepsilon^{s+1}).$$

Из принципа максимума следует справедливость оценки  $R = O(\varepsilon^{s+1})$ , в области  $D \cup \Gamma$ .

Следовательно, справедлива следующая теорема.

**Теорема.** Если  $f(a, \varphi, 0) \neq 0$ , то для решения задачи (1)-(2) справедливо равномерное асимптотическое разложение

$$u(\rho, \varphi, \varepsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k v_k(\rho, \varphi) + \sum_{k=-m+1}^{\infty} \varepsilon^{k/(m+1)} w_k\left(\frac{\rho-a}{\sqrt[m+1]{\varepsilon}}, \varphi\right), \text{ при } \varepsilon \rightarrow 0.$$

Заключение. Отметим, что ранее для построения асимптотики решения бисингулярно возмущенных задач в основном применялся метод сращивания, а метод пограничных функций не использовался напрямую. Предложенная модификация метода пограничных функций, дает возможность построить асимптотику решения задачи Дирихле для бисингулярно возмущенного эллиптического уравнения. Построенный асимптотический ряд представляет собой ряд Пуайзо. Исследованную задачу можно обобщить на  $n$  мерный случай. Также предложенный метод можно применять для построения асимптотических разложений решения бисингулярно возмущенных систем обыкновенных дифференциальных, параболических и гиперболических уравнений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alymkulov K. Method of Boundary Layer Function to Solve the Boundary Value Problem for a Singularly Perturbed Differential Equation of the Order Two with a Turning Point // Universal J. of Applied Mathematics. – 2014. – V. 2. – № 3. – P. 119–124.
2. Турсунов Д.А. Асимптотическое разложение решения бисингулярно возмущенного эллиптического уравнения // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2013. № 6(26). – С. 37–44.
3. Турсунов Д.А. Асимптотика решения бисингулярно возмущенного эллиптического уравнения. Случай особой точки на границе // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 2. – С. 31–35.

**ДВУХШАГОВЫЙ ЧЕТЫРЕХТОЧЕЧНЫЙ БЛОЧНЫЙ МЕТОД ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЖЕСТКИХ  
ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ**

Т.С. Бочарова, Т.А. Крутакова

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Д.А. Турсунов

Уральский государственный педагогический университет,

Россия, 620151, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта 9

**TWO-STEP FOUR-POINT BLOCK METHOD  
FOR SOLVING STIFF OF ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS**

T.S. Bocharova, T.A. Krutakova

Scientific Supervisor: Associated Prof. Dr. D.A. Tursunov

Ural State Pedagogical University, Russia, 620151, Yekaterinburg, Karl Liebknecht st., 9

**Annotation.** Research is devoted to the development of the theory of numerical methods in terms of constructing a linear implicit  $n$ -step  $k$ -points block methods for solving stiff of ordinary differential equations. The example of the two-step linear implicit four points block method in the form of backward differentiation formulas was written. Coefficients of the presented method were defined with the collocation technique. The conditions for consistency coefficients, the region of stability, the error constants, the convergence and the order accuracy of the method were defined. Numerical experiments of solving ODEs had been carried out with a MatLAB program.

**Введение.** Дифференциальные уравнения являются математическими моделями многих задач естествознания, социологии, экологии, техники и др. В практике большинстве случаев построить явные решения не удастся. Учеными-исследователями проведено множество исследований, посвященных разработке методов, с помощью которых можно получить приближенное решение дифференциальных уравнений. При этом основное место занимает исследования, направленные на разработку численных методов интегрирования жестких обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ). Это связано с тем, что жесткие задачи очень распространены во многих областях прикладных исследований: управление, биология, химико-технологические процессы, электротехника, динамика жидкостей, акустика, пластическая деформация и т.д. Например, уравнение Ван-Дер-Поля. При этом использование классических численных методов решения задачи Коши для жестких ОДУ требуют значительного времени вычислений за счет накладывания определенных ограничений на величину шага интегрирования. Данное ограничение продиктовано необходимостью получения решения с определенной точностью.

Наше исследование посвящено развитию двухшаговых четырехточечных блочных методов.

В работе [1] разработан алгоритм для решения подобных задач. Используя этот алгоритм, мы решаем следующие задачи: 1) определяем коэффициенты уравнений для блоков, включающих 4 точек; 2) проведем проверку полученных коэффициентов метода на согласованность; 3) определяем порядок точности (аппроксимации) и область устойчивости предлагаемого метода; 4) устанавливаем сходимость

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

метода; и наконец 5) провести тестирование, т.е. численные эксперименты с использованием двухшаговых четырехточечных блочных методов на задачах различной степени жесткости и сравнить результаты с результатами, полученными с использованием существующих методов.

**Коэффициенты блочного метода.** Запишем задачу Коши для ОДУ первого порядка в виде

$$y' = f(x, y), \quad (1)$$

где  $0 < x \leq b$  и задано начальное условие  $y(0) = y_0$ .

Для определения коэффициентов линейного неявного двухшагового блочного метода, включающего четыре точек в одном блоке, будем использовать *методы коллокаций* и *дифференциального исчисления*. Для записи двухшагового четырехточечного блочного метода в виде ФДН будем использовать: вычисленные значения искомой функции  $Y_m = (y_{n+1}, \dots, y_{n+i}, \dots, y_{n+4})^T$ ,  $Y_{m-1} = (y_{n-4+1}, y_{n-4+2}, \dots, y_n)^T$ , и производные  $F_m = (f_{n+1}, \dots, f_{n+i}, \dots, f_{n+4})^T$  в блоке равноотстоящих расчетных точек  $x_{n+1}, \dots, x_{n+i}, \dots, x_{n+4}$ . Здесь  $m = 1, 2, \dots$  номер текущего блока,  $n + i = 4 \cdot (m - 1) + i$  – номер текущей точки в блоке,  $x_{n+1}$  – начало блока,  $x_{n+i}$ ,  $i = 2, 3$ , – точки внутри блока,  $x_{n+4}$  – конец блока. Обозначим через  $h = x_{n+i} - x_{n+i-1}$  размер шага интегрирования, тогда размер блока равен  $3 \cdot h$ .

В общем случае  $n$ -шаговый  $k$ -точечный блочный метод с учетом ранее введенных обозначений можно записать [1,2]:

$$Y_m = \sum_{i=1}^n A^{(i)} Y_{m-i} + h \sum_{i=0}^n B^{(i)} F_{m-i}. \quad (2)$$

Здесь  $k \times k$  (в нашем случае  $k=4$ ) матрицы коэффициентов  $A^{(i)}$  и  $B^{(i)}$ ,  $i = 0, 1, \dots, n$ , явный вид которых необходимо определить. Применение формулы (2) генерирует новый блок, включающий  $k=4$  новых значений  $Y_m = (y_{n+1}, \dots, y_{n+i}, \dots, y_{n+4})^T$  в блоке из  $k=4$  равноотстоящих точек. Предположим, что точное решение  $y(x)$  локально представлено на интервале  $[x_0, x_0 + 3 \cdot h]$  непрерывным решением  $Y(x)$  вида

$$Y(x) = \sum_{j=0}^3 b_j \phi_j(x), \quad (3)$$

где  $b_j$  неизвестные коэффициенты, которые необходимо определить и  $\phi_j(x)$  некоторые полиномы степени  $j=0, 1, \dots, 3$ . Мы предлагаем конструировать двухшаговый четырехточечный блочный метод в виде ФДН, выбирая  $\phi_j(x) = x^j$  и используя следующие коллокационные соотношения

$$Y(x_{n+j}) = y_{n+j}, \quad j = 0, 1, \dots, 3 \quad \text{и} \quad Y'(x_{n+4}) = f_{n+4}, \quad (4)$$

где  $y_{n+j}$  является приближением для точного решения  $y(x_{n+j})$ ,  $f_{n+k} = f(x_{n+k}, y_{n+k})$ .

Окончательно в явном виде можно записать коэффициенты двухшагового четырехточечного метода в форме ФДН:

$$y_{n+4} = 12y_{n-1}/137 - 75y_n/137 + 200y_{n+1}/137 - 300y_{n+2}/137 + 300y_{n+3}/137 + 60hf_{n+4}/137, \quad (5)$$

$$f_{n+1} = 2f_{n+4}/137 + (29y_{n-1}/548 - 71y_n/137 - 39y_{n+1}/137 + 127y_{n+2}/137 - 97y_{n+3}/548)/h, \quad (6)$$

$$f_{n+2} = -3f_{n+4}/137 + (-31y_{n-1}/822 + 38y_n/137 - 147y_{n+1}/137 + 182y_{n+2}/411 + 107y_{n+3}/274)/h, \quad (7)$$

$$f_{n+3} = 12f_{n+4}/137 + (37y_{n-1}/548 - 182y_n/411 + 177y_{n+1}/137 - 334y_{n+2}/137 + 2501y_{n+3}/1644)/h, \quad (8)$$

Проверено согласованность коэффициентов и порядок точности.

**Область устойчивости и сходимости.** В качестве основы определения области устойчивости блочных методов будем использовать метод характеристического полинома. Для этого рассмотрим тестовую задачу

$$y' = \lambda y, \quad \lambda < 0.$$

Запишем выражение (2) для двухшагового ( $n = 2$ ) блочного метода

$$Y_{m+1} = (I - zB)^{-1}A Y_m,$$

где  $z = \lambda h$ ,  $z \in \mathbb{C}$  в общем случае комплексное переменное,  $I$  – единичная матрица. Явный вид  $4 \times 4$  матриц  $A$ ,  $B$  может быть получен нормализацией  $A^{(1)}$ ,  $B^{(0)}$  и  $B^{(1)}$ , определенных в (5)-(8). Доминирующее собственное значение матрицы  $(I - zB)^{-1}A$  будет определять рациональную функцию  $R(z)$ , определяющую область устойчивости метода (5)-(8) на комплексной плоскости

$$R_i(z) = R_{i1}(z)/R_{i2}(z), i=1,2;$$

где  $R_{11}(z) = 1694z - 16\sqrt{2}(432z^6 + 2106z^5 + 5661z^4 + 9326z^3 + 9882z^2 + 6120z + 1800)^{1/2} + 1149z^2 + 468z^3 + 941$ ;

$$R_{12}(z) = 720z^4 - 2424z^3 + 4301z^2 - 4278z + 1901.$$

$$R_{21}(z) = 1694z + 16\sqrt{2}(432z^6 + 2106z^5 + 5661z^4 + 9326z^3 + 9882z^2 + 6120z + 1800)^{1/2} + 1149z^2 + 468z^3 + 941;$$

$$R_{22}(z) = 720z^4 - 2424z^3 + 4301z^2 - 4278z + 1901.$$

Блочный метод (2) обладает нуль-устойчивостью (устойчивостью по Далквисту), если корни его характеристического полинома

$$\rho(R) = \det \left( \sum_{i=0}^k A^{(i)} R^{k-i} \right) = 0 \quad (9)$$

лежат внутри единичной окружности  $|R_j| \leq 1$ , а корни, принадлежащие единичной окружности  $|R_j| = 1$  – простые,  $j=1, 2, \dots, k$ .

Рассмотрим блочный метод при  $h \rightarrow 0$ , в этом случае будем иметь  $Y_m - A^{(1)}Y_{m+1} = 0$  и характеристический полином (9):  $\rho(R) = \det(R \cdot I - A^{(1)}) = -1901R^4/1644 + 941R^3/822 + 19R^2/1644 = 0$ .

Заметим, что  $\rho(R) = 0$  имеет двукратный корень 0, и -0,01 внутри круга, а простой корень 1 на границе. Выполнение условий согласованности коэффициентов и устойчивости по Далквисту позволяет сделать вывод, что наш метод является сходящимся.

**Результаты численных расчетов.** Для проведения тестирования предложенного блочного метода разработан алгоритм численного решения уравнений и систем ОДУ. Данный алгоритм программно реализован в системе MatLAB. Результаты численного эксперимента приведены в табл. Задачи 1, 2 и их решения, приводятся по публикации [3]. Однако, в отличие от одношагового  $k$  точечного блочного метода, здесь в начале расчета требуется ввести две начальные точки  $y(0)$  и  $y(-1)$ .

Задача 1. Жесткая система автономных линейных однородных ОДУ:

$$\begin{cases} y_1' = -100y_1 + 9.901y_2, & y_1(0) = 1, \quad 0 \leq x \leq 10. \\ y_2' = 0.1y_1 - y_2, & y_2(0) = 10, \end{cases} \quad \text{Аналитическое решение } y_1 = \exp(-0.99x), y_2 = 10 \exp(-0.99x).$$

Задача 2. Автономное нелинейное ОДУ:  $y' = 50/y - 50y$ ,  $y(0) = \sqrt{2}$ . Аналитическое решение  $y = (1 + e^{-100x})^{1/2}$ .

$h$	Задача 1		Задача 2	
	$MaxE$	$MaxE$ [3]	$MaxE$	$MaxE$ [3]
$10^{-2}$	7.4746e-11	8.35359e-02	1.1355e-007	1.83156e-02
$10^{-3}$	3.8323e-12	9.10218e-03	7.0044e-013	3.45336e-02
$10^{-4}$	5.6244e-12	9.18073e-04	1.2623e-013	8.42901e-03
$10^{-5}$	5.2131e-13	9.18862e-05	5.6437e-014	2.26891e-04
$10^{-6}$	7.2410e-12	9.18939e-06	1.117e-014	2.27068e-05



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Semenov M.E, Tursunov D.A, Erkebaev U.Z. Design block methods for solving ordinary differential equations // Fifth Congress of the Turkic World Mathematicians, 5-7 June, 2014, Bula-Sogottu, Kyrgyzstan, Proceedings. Bishkek: Kyrgyz Mathematical Society, 2014. P. 159–163.
2. Турсунов Д.А., Семенов М.Е. Построение одношагового девятиточечного блочного метода для решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6; URL: [http://www. science-educati on.ru/ 113-11107](http://www.science-education.ru/113-11107) (дата обр: 13.12.2013)
3. Musa H., Suleiman M.B., Senu N. Fully Implicit 3-Point Block Extended Backward Differentiation Formula for Stiff Initial Value Problems // Applied Mathematical Sciences. 6 (85) (2012), 4211–4228.

**О РАЗВИТИИ ИНВАРИАНТНЫХ К ПРОБЛЕМНЫМ ОБЛАСТЯМ СРЕДСТВ  
КОГНИТИВНОЙ ГРАФИКИ, ИХ КРОССПЛАТФОРМЕННОЙ ПРОГРАММНОЙ  
РЕАЛИЗАЦИИ И ИХ ИНТЕГРАЦИИ В ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ (ЧАСТЬ 1)**

А.Е. Янковская<sup>1, 2, 3, 4</sup>, А.В. Ямшанов<sup>2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.Е. Янковская<sup>1, 2, 3, 4</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г.Томск, ул. Соляная, 2, 634003

<sup>2</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634034

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>4</sup> Сибирский государственный медицинский университет,  
Россия, г. Томск, Московский тр-т, 2, 634050

E-mail: [ayyankov@gmail.com](mailto:ayyankov@gmail.com), [yav@keva.tusur.ru](mailto:yav@keva.tusur.ru)

**ABOUT DEVELOPMENT OF COGNITIVE TOOLS WHICH IS INVARIANT TO PROBLEM  
AREAS, AND ABOUT THEIR CROSSPLATFORM PROGRAM REALIZATION AND  
INTEGRATION INTO INTELLIGENT SYSTEMS (PART 1)**

A.E. Yankovskaya<sup>1, 2, 3, 4</sup>, A.V. Yamshanov<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.E. Yankovskaya<sup>1, 2, 3, 4</sup>

<sup>1</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

<sup>2</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634034

<sup>3</sup> National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>4</sup> Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovskiy trakt, 2, 634050

E-mail: [ayyankov@gmail.com](mailto:ayyankov@gmail.com), [yav@keva.tusur.ru](mailto:yav@keva.tusur.ru)

**Annotation.** Urgency of applying and developing of cognitive graphic tools for using in intelligent system of data analyze, decision making and its substantiation is given. Most significant developed cognitive graphics tools based on *n*-simplex which is invariant to problem areas are presented. Most significant results are given and discussed. Future investigations are connected with data visualization tool development, cognitive features improving and expanding of *n*-simplex family.

Одной из наиболее важных и сложных задач при создании интеллектуальных систем (ИС) анализа данных и знаний, принятия диагностических и организационных управляющих решений является разработка модуля вывода результатов в комфортном и понятном для широкого круга пользователей виде. Одним из решений этой проблемы является применение когнитивных средств. Такие средства целесообразно применять в интеллектуальных системах (ИС) диагностики объектов, явлений, процессов для различных проблемных и междисциплинарных областей, например, в медицине; образовании; геологии; проектировании; радиоэлектронике; социологии; психологии; психиатрии; экобиомедицине;

экогеологии и др. Они весьма эффективны при интерпретации результатов анализа данных и знаний, а также принятия и обоснования принятых решений для пользователей, являющимися специалистами различных проблемных областей, но не знакомых с алгоритмами анализа данных и знаний и логическим выводом, используемых в ИС. Однако, разработка таких когнитивных средств для каждой проблемной области чрезвычайно трудоёмка и затратна. В связи с этим был разработан ряд когнитивных средств, инвариантных к проблемным областям [1-5].

Специфика программной реализации этих когнитивных средств заключается в том, что их реализация в конкретной ИС не ориентирована на конкретную проблемную или междисциплинарную область, а реализуется в инструментальном интеллектуальном средстве (ИИС) ИМСЛОГ [6], предназначенного для конструирования конкретных прикладных интеллектуальных систем, в виде отдельных модулей (плагинов) визуализации информационных структур, различного рода закономерностей, обоснования и принятия решений и т.д.

Среди всех разработанных средств визуализации наиболее значимым и востребованным является семейство когнитивных средств, основанное на  $n$ -симплексе и используемое как для принятия и обоснования решений в различных проблемных областях. На данный момент семейство этих средств включает в себя:

1. 2-симплекс, представляющий собой правильный треугольник, на котором отображен исследуемый объект среди объектов обучающей выборки относительно трех образов (классов).
2. 3-симплекс, представляющий собой правильный тетраэдр, на котором отображен исследуемый объект среди объектов обучающей выборки относительно четырех классов.
3. Развертка 3-симплекса, представляющая собой совокупность из трех или четырех 2-симплексов, на которой отображен исследуемый объект среди объектов обучающей выборки относительно четырех классов.

Разработанные когнитивные средства представлены на рис. 1. Номер на рисунке соответствует номеру в списке.

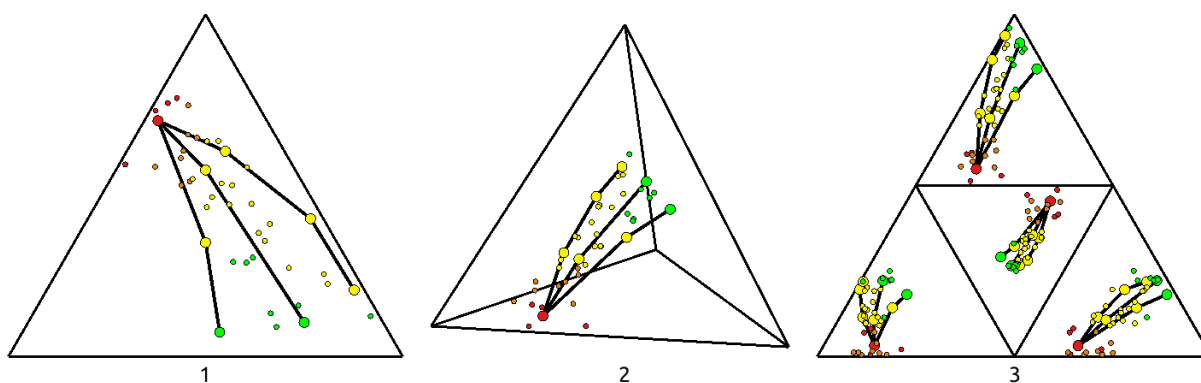


Рис. 1. Разработанные когнитивные средства семейства  $n$ -симплексов

Грани  $n$ -симплекса сопоставляются образам (классам), а круги разных радиусов – объектам обучающей выборки и исследуемым объектам. Круги большего радиуса – исследуемым объектам, круги меньшего радиуса – объектам обучающей выборки. При этом сохраняется свойство суммы расстояний от исследуемого объекта до образов (классов) и отношений между этими расстояниями [1]. Линии,

соединяющие точки, отображают динамику исследуемых процессов, например, в области обучения, где отображается выявленный уровень знаний респондентов в процессе обучения.

Таким образом, представлено развитие инвариантных к проблемным областям средств когнитивной графики, их программной реализации и их интеграции в интеллектуальные системы. Реализация некоторых ранее запланированных шагов, позволила значительно сократить временные и трудовые затраты на разработку таких средств и усовершенствовать человеко-машинный интерфейс.

В дальнейшем предполагается дальше исследовать когнитивные свойства различных средств визуализации, ориентированные на пользователей различной квалификации, развить интерактивные возможности и когнитивные свойства описанных когнитивных средств, расширить семейство п-симплексов.

В этих же трудах конференции приводится продолжение данной публикации в которой основное внимание уделено программной реализации когнитивных средств и обсуждению преимуществ её реализации по сравнению с ранее описанной в публикации [7].

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 13-07-00373а, №14-07-00673 и № 13-07-98037р\_сибирь-а) и гранта РГНФ (проект № 13-06-00709).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янковская А.Е. Логические тесты и средства когнитивной графики – Издательский Дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011– 87 с.
2. Yankovskaya A., Krivdyuk N. Cognitive Graphics Tool Based on 3-Simplex for Decision-Making and Substantiation of Decisions in Intelligent System // Proceedings of the IASTED International Conference Technology for Education and Learning (TEL 2013) – P. 463-469.
3. Yankovskaya A.E., Fuks I.L. Dementyev Y.N. Mixed Diagnostic Tests in Construction Technology of the Training and Testing Systems // IJEIT – Vol.3. – 2013. P.169 -174.
4. Yankovskaya A.E., Yamshanov A.V., Krivdyuk N.M. Application of Cognitive Graphics Tools in Intelligent Systems // IJEIT – Vol.3. – Issue 7, January 2014 – P. 58-65.
5. Янковская А.Е., Ямшанов А.В., Кривдюк Н.М. Средства когнитивной графики в интеллектуальных обучающе-тестирующих системах //Открытые семантические технологии проектирования интеллектуальных систем (OSTIS-2014): материалы IV междунар. науч.-техн. конф.– Минск, 2014 – С. 303-308.
6. Yankovskaya A. E., Gedike A. I., Ametov R. V., Bleikher A. M. IMSLOG-2002 Software Tool for Supporting Information Technologies of Test Pattern Recognition // Pattern Recognition and Image Analysis, 2003. Vol. 13. No. 4. – P. 650-657.
7. Ямшанов А.В., Кривдюк Н.М. Специфика программной реализации когнитивных средств в интеллектуальных диагностических и обучающих системах // Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]: труды XI Международной конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 22–25 апреля 2014 г. (ISBN 978-5-4387-0415-7), Режим доступа: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2014.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf)

**О РАЗВИТИИ ИНВАРИАНТНЫХ К ПРОБЛЕМНЫМ ОБЛАСТЯМ СРЕДСТВ  
КОГНИТИВНОЙ ГРАФИКИ, ИХ КРОССПЛАТФОРМЕННОЙ ПРОГРАММНОЙ  
РЕАЛИЗАЦИИ И ИХ ИНТЕГРАЦИИ В ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ (ЧАСТЬ 2)**

А.В. Ямшанов<sup>1</sup>, А.Е. Янковская<sup>1, 2, 3, 4</sup>

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.Е. Янковская<sup>1, 2, 3, 4</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 634034

<sup>2</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г.Томск, ул. Соляная, 2, 634003

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>4</sup> Сибирский государственный медицинский университет,  
Россия, г. Томск, Московский тр-т, 2, 634050

E-mail: [ayyankov@gmail.com](mailto:ayyankov@gmail.com), [yav@keva.tusur.ru](mailto:yav@keva.tusur.ru)

**ABOUT DEVELOPMENT OF COGNITIVE TOOLS WHICH IS INVARIANT TO PROBLEM  
AREAS, AND ABOUT THEIR CROSSPLATFORM PROGRAM REALIZATION AND  
INTEGRATION INTO INTELLIGENT SYSTEMS (PART 2)**

A.V. Yamshanov<sup>1</sup>, A.E. Yankovskaya<sup>1, 2, 3, 4</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.E. Yankovskaya<sup>1, 2, 3, 4</sup>

<sup>1</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634034

<sup>2</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

<sup>3</sup> National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

<sup>4</sup> Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovskiy trakt, 2, 634050

E-mail: [ayyankov@gmail.com](mailto:ayyankov@gmail.com), [yav@keva.tusur.ru](mailto:yav@keva.tusur.ru)

**Annotation.** *Specificity of program realization of cognitive graphics tools which is invariant to problem areas is described. Most significant results are given and discussed. Future investigations are connected with using of new approach to rendering, crossplatform realization, cognitive features improving and expanding of n-simplex family.*

Настоящая публикация является продолжением доклада «О развитии инвариантных к проблемным областям средств когнитивной графики, их кроссплатформенной программной реализации и их интеграции в интеллектуальные системы (часть 1)» в которой основное внимание уделяется программной реализации когнитивных средств. В публикации[1] предлагалась программная реализация когнитивных средств семейства n-симплекса. Предыдущая программная реализация имела множество недостатков: ошибки с сортировкой объектов по глубине, когда часть объектов отображалась поверх более близких; ошибки визуализации скрытых линий; неоптимальное нахождение позиции для визуализации подписей и другие. В данной публикации продолжается тема программной визуализации и

в ней представлен новый подход к программной реализации, ориентированный на исправление вышеупомянутых недостатков.

Прототипы данных средств реализованы с использованием языка C#. Исходной информацией для визуализации исследуемого объекта и объектов обучающей выборки является js-код, описывающий исследуемые объекты и объекты обучающей выборки, а также разные параметры необходимые для визуализации n-симплекса: размер n-симплекса, точку обзора, тип отображения и другие параметры. Далее будем называть эту исходную информацию листингом n-симплекса. Все описанные когнитивные средства реализованы в виде двух библиотек: для двухмерной визуализации и для трехмерной визуализации. При этом они обладают различными возможностями и параметрами визуализации, но на вход могут принимать один и тот же листинг. Поскольку все параметры визуализации имеют значения по умолчанию, то для любого листинга, описывающего только объекты и не описывающего параметры, будет успешно осуществлен грамматический разбор и визуализация в любой из библиотек. Если же необходимо задать какие-то определенные параметры отображения для конкретной библиотеки, но оставить листинг совместимым с другой библиотекой, необходимо использовать условные конструкции. Библиотека отображает только расположенный в оперативной памяти листинг. Функция отображения листинга, представленного в виде файла, была исключена, поскольку подобный функционал не поддерживается на некоторых платформах. В то же время реализация функционала считывания листинга и передачи его в библиотеку является тривиальной задачей, поэтому её было принято исключить из состава библиотеки и оставить на совести разработчика, выполняющего интеграцию в ИС. Разбор листинга осуществлен с помощью библиотеки Jint. Несмотря на смену языка листинга, он также остался простым для кодогенерации, но стал мощнее и нагляднее для возможности создания и редактирования n-симплексов пользователем. Результатом работы библиотеки является растровое изображение, визуализированное с применением библиотеки GDI+. Ниже приведён фрагмент листинга для задания простого 3-симплекса.

```
var size = 200,
    dashPattern = [1],
    color = "#000",
    colors = ["#E01B1B", "#E0841B", "#F7F307", "#07F70B"]
addTetraedron(color, 3, dashPattern, size);
addPath(color, 4, dashPattern, size, [
    [0, 10, 10, 10], [10, 0, 10, 10], [10, 10, 0, 10], [10, 10, 10, 0]
]);
addIJK(color, 2, dashPattern, size, [30, 30, 15, 60], colors);
addVector(color, 6, dashPattern, size, [30, 30, 15, 60]);
addPoint(color, 12, "Circle", size, [30, 30, 15, 60]);
```

Одни и те же алгоритмы для построения изображения лежат в основе обеих библиотек и описаны в статье [1].

В течение года предпринимались различные попытки улучшения библиотеки визуализации. Отметим наиболее значимые результаты:

1. Попытка отказа от растрового визуализатора в сторону векторного визуализатора, предлагаемого в статье[1] оказалась провальной. Разбиение объектов на более мелкие примитивы и их сортировка

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

оказалась чрезмерно трудоемкой задачей, как для разработки модуля, так и для визуализации в реальном времени, что необходимо для реализации интерактивных возможностей.

2. Отказ от собственного языка описания  $n$ -симплекса в сторону JavaScript. Это первый шаг к тому, чтобы сделать библиотеку кроссплатформенной и позволить встраивание разрабатываемых когнитивных средств в web-приложения.

3. Объединение большей части кода библиотек и вынесение их в отдельную библиотеку. В нее вошел код для представления графических примитивов, алгоритмы цветовых преобразований, разбор листинга и т.д. Выполнение этого шага упрощает поддержку разрабатываемой библиотеки и позволит упростить её перенос на язык JavaScript, что необходимо для встраивания в web-приложения.

4. Эксперименты с шейдерами, OpenGL ES и WebGL. Результаты экспериментов показали, что реализация всего функционала, который планировалось получить при использовании векторного визуализатора, возможно при применении шейдеров. При этом, поскольку код шейдера выполняется с применением аппаратного ускорения, визуализация происходит на порядок быстрее и позволяет реализовывать весь желательный функционал, не потеряв интерактивности отображения. Реализация всех запланированных идей позволит получить: полупрозрачные грани, интеллектуальное расставление подписей, определение объектов в указанной точке и др.

Единственным ограничением применения растрового визуализатора остается невозможность экспорта изображения в векторный формат, но отказ от этого позволит получить более богатую графику (цветовое, в плане компоновки изображения и др.) и реализовать интерактивные возможности. А наиболее значимое преимущество векторной графики, заключающееся в простоте масштабирования, решается визуализацией изображения непосредственно в необходимое для дальнейших целей разрешение.

Таким образом, представлена кроссплатформенная программная реализация и интеграция развитых предложенных ранее нами когнитивных средств из семейства  $n$ -симплекса в интеллектуальные системы. Реализация некоторых ранее запланированных шагов, позволила значительно сократить временные и трудовые затраты на разработку таких средств и усовершенствовать человеко-машинный интерфейс.

В дальнейшем предполагается полностью переписать растровый визуализатор с применением шейдеров, доработать кроссплатформенную реализацию способную встраиваться в web-, desktop- и mobile-приложения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 13-07-00373а, №14-07-00673 и № 13-07-98037р\_сибирь-а) и гранта РГНФ (проект № 13-06-00709).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ямшанов А.В., Кривдюк Н.М. Специфика программной реализации когнитивных средств в интеллектуальных диагностических и обучающих системах // Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]: труды XI Международной конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 22–25 апреля 2014 г. (ISBN 978-5-4387-0415-7), Режим доступа: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2014.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf)



КВАЗИЧАСТИЦЫ В КВАЗИКЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ДВУМЕРНОГО  
УРАВНЕНИЯ ТИПА ХАРТРИ

А.Е. Кулагин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Ю. Трифонов, ассистент, к.ф.-м.н. Е.А. Левченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [ae8@tpu.ru](mailto:ae8@tpu.ru)

QUASIPARTICLES IN THE SEMICLASSICAL APPROXIMATION  
OF THE 2D HARTREE TYPE EQUATION

A.E. Kulagin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.Yu. Trifonov, Assistant Professor, PhD. E.A. Levchenko

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

E-mail: [ae8@tpu.ru](mailto:ae8@tpu.ru)

**Abstract.** Semiclassical asymptotics have been constructed for the two-dimensional Hartree type equation. The dynamics of the initial state, which is the superposition of two wave packets, has been studied. The constructed solution has been interpreted as an interaction of two quasiparticles to the semiclassical approximation. Equations, describing the dynamics of quasiparticles, have been obtained.

Двумерное уравнение типа Хартри

$$\left\{ -i\hbar\partial_t - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{k_1x^2}{2} + \frac{k_2y^2}{2} + \lambda V_0 \int_{\mathbb{R}^2} W(\mathbf{x}, \mathbf{x}') |\Psi(\mathbf{x}', t)|^2 d\mathbf{x}' \right\} \Psi(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (1)$$

где  $W(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \exp \left[ -\frac{(x-x')^2}{\gamma_1^2} - \frac{(y-y')^2}{\gamma_2^2} \right]$ ,  $\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ ,  $\lambda V_0 < 0$ , используется для описания бозе-эйнштейновского конденсата в поле магнитной ловушки. Слагаемое  $k_1x^2/2 + k_2y^2/2$  описывает потенциал магнитной ловушки, а  $W(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$  – потенциал взаимодействия.

Обозначим  $\alpha^{k,l,m,n}$  центральные моменты волновой функции

$$\alpha^{k,l,m,n}(t)[\Psi] = \frac{1}{\|\Psi\|^2} \int_{\mathbb{R}^2} \Psi^*(x, y, t) \{ (\Delta x)^k (\Delta y)^l (\Delta \hat{p}_x)^m (\Delta \hat{p}_y)^n \} \Psi(x, y, t) dx \quad (2)$$

где  $\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{X}(t)$ ,  $\Delta \hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{p}} - \mathbf{P}(t)$ ,  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ , а  $\mathbf{X}(t)$  и  $\mathbf{P}(t)$  – первые начальные моменты волновой функции. Фигурными скобки обозначают упорядочивание по Вейлю (см. [1]). В работе [2] было показано, что на классе траекторно сосредоточенных функций справедливы оценки

$$\alpha^{k,l,m,n} = \hat{O}(\hbar^{(k+l+m+n)/2}), \quad (\Delta \mathbf{x})^v = \hat{O}(\hbar^{|v|/2}). \quad (2a)$$

Первые начальные моменты определяются стандартным образом:

$$\mathbf{X}(t)[\Psi] = \begin{pmatrix} X_x(t) \\ X_y(t) \end{pmatrix} = \int_{\mathbb{R}^2} \Psi^* \mathbf{x} \Psi d\mathbf{x}, \quad \mathbf{P}(t)[\Psi] = \begin{pmatrix} P_x(t) \\ P_y(t) \end{pmatrix} = \int_{\mathbb{R}^2} \Psi^* \hat{\mathbf{p}} \Psi d\mathbf{x}. \quad (3)$$

Продифференцировав выражения (3) с учетом уравнения (1) и коммутационного соотношения  $[\Delta x_j, \Delta \hat{p}_k] = i\hbar \delta_{jk}$  получим систему уравнений на первые начальные моменты

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{P}}(t) = -\mathbf{K} \cdot \mathbf{X}(t), \\ \dot{\mathbf{X}}(t) = \frac{1}{m} \mathbf{P}(t), \end{cases} \quad \mathbf{K} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Аналогично с точностью до моментов второго порядка получим уравнения на центральные моменты волновой функции

$$\begin{cases} \dot{\alpha}^{2,0} = 2H_{pp}\alpha^{1,1}, \\ \dot{\alpha}^{0,2} = -2H_{xx}\alpha^{1,1}, \\ \dot{\alpha}^{1,1} = H_{pp}\alpha^{0,2} - H_{xx}\alpha^{2,0}, \end{cases} \quad \alpha^{1,1} = \begin{pmatrix} \alpha^{1,0,1,0} \\ \alpha^{0,1,0,1} \end{pmatrix}, \quad \alpha^{2,0} = \begin{pmatrix} \alpha^{2,0,0,0} \\ \alpha^{0,2,0,0} \end{pmatrix}, \quad \alpha^{0,2} = \begin{pmatrix} \alpha^{0,0,2,0} \\ \alpha^{0,0,0,2} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Здесь обозначено  $H_{pp} = \text{diag}\left(\frac{1}{m}; \frac{1}{m}\right)$ ,  $H_{xx} = \text{diag}\left(k_1 - 2\|\Psi\|^2 \lambda V_0 \frac{1}{\gamma_1^2}; k_2 - 2\|\Psi\|^2 \lambda V_0 \frac{1}{\gamma_2^2}\right)$ .

Систему (4), (5) будем называть системой Гамильтона-Эренфеста 2-ого порядка.

С учетом оценок (2а) запишем

$$\begin{aligned} & \left\{ -i\hbar \partial_t + \hat{H}_0(t, \mathbf{C}) \right\} \Psi(\mathbf{x}, t) = O(\hbar^{3/2}), \\ & \hat{H}_0(t, \mathbf{C}) = \frac{\langle \Delta \hat{\mathbf{p}}, \Delta \hat{\mathbf{p}} \rangle + 2\langle \mathbf{P}(t), \Delta \hat{\mathbf{p}} \rangle + \langle \mathbf{P}(t), \mathbf{P}(t) \rangle}{2m} + \frac{k_1}{2} (\Delta x^2 + 2X_x(t)\Delta x + X_x^2(t)) \\ & + \frac{k_2}{2} (\Delta y^2 + 2X_y(t)\Delta y + X_y^2(t)) + \|\Psi\|^2 \lambda V_0 \left( 1 - \frac{1}{\gamma_1^2} \Delta x^2 - \frac{\alpha^{2,0,0,0}(t)}{\gamma_1^2} - \frac{1}{\gamma_2^2} \Delta y^2 - \frac{\alpha^{0,2,0,0}(t)}{\gamma_2^2} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\mathbf{C} = (\mathbf{P}_0, \mathbf{X}_0, \alpha_0^{2,0}, \alpha_0^{1,1}, \alpha_0^{0,2})$ .

Здесь моменты волновой функции заменены на решения уравнений (4) и (5) с начальными условиями, определяемыми начальным условием для волновой функции и соотношениями (2), (3). Квазиклассическая функция Грина уравнения (6)  $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t, s, \mathbf{C})$  находится стандартным способом (см. например [2]). Пусть  $\Psi(\mathbf{x}, t)|_{t=0} = \varphi(\mathbf{x})$ . Тогда функция

$$\Phi(\mathbf{x}, t, \mathbf{C}) = \int_{\mathbb{R}^2} \varphi(\mathbf{x}') G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t, 0, \mathbf{C}) d\mathbf{x}', \quad (7)$$

где  $\mathbf{C} = \mathbf{C}[\varphi]$ , будет являться асимптотическим решением уравнения (1). Точность этого решения исследовалась в работе [3]. Запишем начальное условие в виде

$$\varphi(\mathbf{x}) = A \sum_{k=1}^2 \varphi_k(\mathbf{x}), \quad \varphi_k(\mathbf{x}) = N_k \exp \left\{ -\frac{(x-x_k)^2}{2\sigma_{1,k}^2} - \frac{(y-y_k)^2}{2\sigma_{2,k}^2} \right\}.$$

Здесь  $N_k$ ,  $\sigma_{1,k}$ ,  $\sigma_{2,k}$ ,  $x_k$ ,  $y_k$  – постоянные параметры, причем  $\sigma_{i,k} = O(\sqrt{\hbar})$ ,  $|\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_m| = O(\sqrt{\hbar})$  для  $\forall i, k, m$ . Обозначим

$$\Phi_k(\mathbf{x}, t, \mathbf{C}[\varphi]) = \int_{\mathbb{R}^2} \varphi_k(\mathbf{x}') G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t, 0, \mathbf{C}[\varphi]) d\mathbf{x}'. \quad (8)$$

Уравнения на первые моменты функции (8) имеют вид

$$\begin{cases} \dot{P}[\Phi_k] = -H_{xx} \cdot (X[\Phi_k] - X(t, C[\varphi])) - K \cdot X(t, C[\varphi]), \\ \dot{X}[\Phi_k] = \frac{1}{m} P[\Phi_k]. \end{cases}$$

Визначимо  $\Delta x_k = x - X[\Phi_k](t, C[\varphi])$ ,  $\Delta p_k = p - P[\Phi_k](t, C[\varphi])$ . Тоді система рівнянь на вторі центральні моменти функції (8) буде ідентична рівнянням (5) за виключенням початкових умов.

Визначимо  $\|\Phi_k\|^2 = \mu_k$ ,  $\|\Phi\|^2 = A^2 \mu$ . Існують співвідношення

$$\mu = \sum_{k=1}^2 \mu_k + R_0[\varphi_1, \varphi_2], \quad \mu X(t, C[\varphi]) = \sum_{k=1}^2 \mu_k X[\Phi_k] + R_1[\varphi_1, \varphi_2], \quad \mu \frac{1}{m} P(t, C[\varphi]) = \sum_{k=1}^2 \mu_k \frac{1}{m} P[\Phi_k]. \quad (9)$$

Якщо виконується умова  $\left[ (x_1 - x_2)^2 / (\sigma_{1,1}^2 + \sigma_{1,2}^2) + (y_1 - y_2)^2 / (\sigma_{2,1}^2 + \sigma_{2,2}^2) \right] \ll 1$ , то функції  $R_0[\varphi_1, \varphi_2]$  і  $R_1[\varphi_1, \varphi_2]$  малі. Таким чином, співвідношення (9) будуть відповідати рівнянню центра мас двох класических частинок. Тому назовемо  $\mu_k$  масою  $k$ -ої квазічастинки,  $\mu$  – масою всієї системи,  $X[\Phi_k](t, C[\varphi])$  – координатою  $k$ -ої квазічастинки,  $X(t, C[\varphi])$  – координатою центра мас системи,  $(1/m)P[\Phi_k](t, C[\varphi])$  – швидкістю  $k$ -ої квазічастинки,  $(1/m)P(t, C[\varphi])$  – швидкістю центра мас системи.

На рис. 1 представлені графіки перерізу квадрата модуля хвильової функції площиною  $y=0$  в різні моменти часу в системі відліку, пов'язаній з «центром мас». На графіках видно поведінку хвильової функції, що відповідає притягуючому взаємодію квазічастинок, причому при наближенні квазічастинок один до одного спостерігається інтерференційна картина.

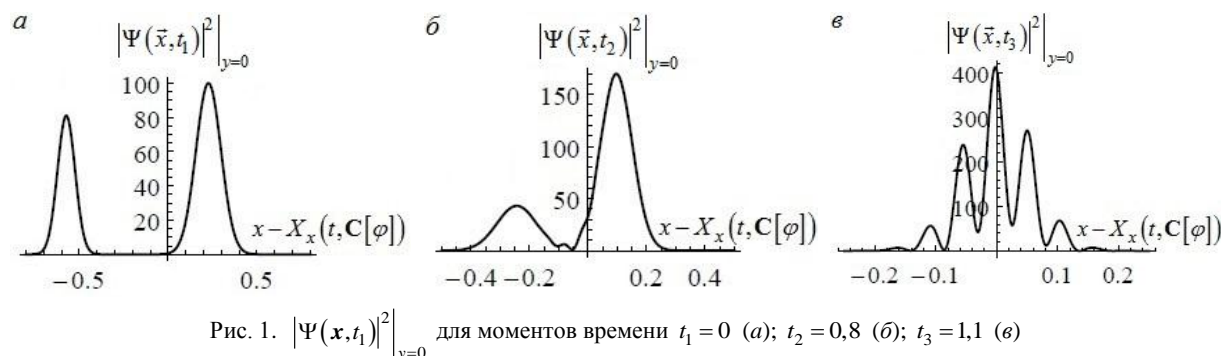


Рис. 1.  $|\Psi(x, t)|^2|_{y=0}$  для моментів часу  $t_1 = 0$  (а);  $t_2 = 0,8$  (б);  $t_3 = 1,1$  (в)

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Карасев М.В. О вейлевском и упорядоченном исчислении некоммутирующих операторов. // Матем. заметки. – 1979. – Т. 26. – № 6. – С. 885–907.
- Bagrov V.G., Belov V.V., Trifonov A.Yu. Semiclassical trajectory-coherent approximation in quantum mechanics: I. High order corrections to multidimensional time-dependent equations of Schrodinger type // Ann. of Phys. (NY). – 1996. – V. 246. – No 2. – P. 231–290.
- Кулагин А. Е. Двумерное уравнение типа Хартри: квазиклассические асимптотики и невязка // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2014. – С. 609–611.

## **СЕКЦИЯ БИОЛОГИЯ И МЕДИЦИНА:**

- физиология; зоология;
- цитология и генетика;
- ботаника и лекарственные средства;
- современные биотехнологии; почвоведение;
- биохимия; патология, системная биология, биоинформатика, молекулярная и клеточная биомедицина;
- новые материалы и изделия медицинского назначения;
- системы диагностики и визуализации в медицине;
- прогноз, планирование (форсайт)

## ЯЗЫК СПЕЦИФИКАЦИИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ГЕННЫХ СЕТЕЙ

Ф.В. Казанцев

Научный руководитель: доцент, д.б.н. В.А. Лихошвай

Институт цитологии и генетики СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 10, 630090

E-mail: kazfdr@bionet.nsc.ru

## SPECIFICATION LANGUAGE OF THE GENE NETWORK MATHEMATICAL MODELS

F.V. Kazantsev

Scientific Supervisor: Dr. V. A. Likhoshvai

Institute of cytology and genetics SB RAS, Russia, Novosibirsk, Prospekt Lavrentyeva, 10, 630090

E-mail: [kazfdr@bionet.nsc.ru](mailto:kazfdr@bionet.nsc.ru)

**Annotation.** *One of the main topic in the system biology is an exploration of the molecular-genetic mechanisms in the live systems. Such an analysis is impossible without mathematical modeling and computer simulation techniques. However, application of these techniques requires consideration of the nature of the object: its multi-compartmental organization; the reversible states of the proteins, which changes its functionality; or the fact, that the places of biochemical synthesis often are far away from the places of synthesized products influence. Consideration of these facts leads to the growth of a model scale. In this paper, we present SiBML, the specification language for the gene network mathematical modeling. The main idea in SiBML is a modular approach to the process of a mathematical model reconstruction. This approach has the «divide and rule» principle when the object of interest (e.g. a gene network) is divided into the series of independent subsystems. Next step is the mathematical model reconstruction for each subsystem, which can be done separately. Finally, these sub models are combined into the complex mathematical model. The SiBML is the tool that helps to develop very complex mathematical models for gene networks operating over multi-compartmental structures without losing the semantic of variables.*

Одной из центральных задач в области Системной биологии является выяснение молекулярно-генетических механизмов функционирования живых систем. Проведение этих исследований невозможно без применения методов математического и компьютерного моделирования, использование которых требует учета в моделях специфики строения молекулярно-генетических систем (МГС): мультикомпарментная организация; существование обратимых состояний белковых молекул, меняющих их свойства; явления полиаллельности генома; пространственное разделение процессов биохимического синтеза и мест влияния его продуктов. Это приводит к увеличению масштабов разрабатываемых моделей за счет комбинаторики. Например, введение дополнительной генетической конструкции, с которой происходит синтез уже существующего в модели белка (симуляция генно-инженерных экспериментов), приводит к дублированию всех процессов, в которых белок такой природы участвует. Если же этот белок образует комплексы, то порождаются новые объекты модели, являющиеся всеми возможными комбинациями белковых комплексов, для которых приходится дублировать все процессы, в которые вовлечен исходный комплекс.

Большинство опубликованных в профильных научных журналах математических моделей, созданных для исследования конкретных молекулярно-генетических (МГ) процессов и явлений, оформлены как монолитная структура (непрерывная система в виде СОДУ [1], Стохастическая [2] или гибридная модель [3]) на языках программирования высокого уровня (C++, Java, Python и др.), или языках одной из универсальных сред математического моделирования (Matlab, Scilab, Octave, Mathematica). Повторное использование таких моделей с целью более детального анализа, учета дополнительных экспериментальных данных или теоретического исследования еще не верифицированных молекулярно-генетических связей требует расширения или качественного изменения структуры исходной модели. Однако жесткая конструкция таких моделей, зачастую, не подразумевает таких манипуляций, или же это связано с большими трудозатратами.

Между тем, существует подход представления математических моделей комплексных систем как набора ее составляющих элементарных подсистем, т.е. рассмотрение организации молекулярно-генетических систем как совокупности модулей-блоков, выполняющих заданную биохимическую функцию. Такой блочно-модульный подход предоставляет определенные преимущества при реконструкции и анализе комплексных моделей МГС. Декомпозиция исследуемой системы на функциональные подсистемы, позволяет решать задачу реконструкции и исследование моделей подсистем распределённо. Реконструкция математических модели исходной системы происходит объединением подсистем, которые могут быть оформлены в виде базы функциональных моделей подсистем [4], как структурированного источника строительных блоков. Причем процесс композиции модели в таком виде может быть автоматизирован.

В данной работе представлен разработанный в ИЦиГ СО РАН язык спецификации математических моделей молекулярно-генетических систем и процессов *SiBML* (Siberian Biology Modeling Language), который является реализацией идеи блочно-модульного подхода моделирования. Язык спецификации моделей уже был успешно применён при исследовании растительных [1, 5–7] и бактериальных систем [8]. При исследовании МГС растений *SiBML* хорошо зарекомендовал себя при реконструкции математических моделей многокомпарментных систем, позволяя осуществлять внесение изменений математических моделей функциональных подсистем по всей структуре моделируемых компарментов в полуавтоматическом режиме. Например, модель, представленная в статье *Mironova et al. 2012*, описывает распределения гормона ауксина (Auxin) в меристеме корня растения с учетом активного транспорта через его белки-транспортёры Pin1-Pin3. В модели рассматривался синтез, деградация и распределение веществ (Auxin, Pin1, Pin2, Pin3) по клеточному ансамблю из 80 клеток. Итоговая модель этой системы состоит из 240 динамических переменных и 38 параметров, в которой полно было описано взаимодействие лишь в одной клетке, на базе которой была построена остальная структура в автоматическом режиме. *SiBML* дает преимущество уже в процессе создания модели, когда изменяется ее структура за счет увеличения/уменьшения количества и порядка переменных. Формат позволяет поддерживать контроль над семантикой переменных модели, что делает возможным создание сторонних средств визуальной репрезентации расчетов модели для выбранных ее элементов. В примере модели из работы *Mironova et al. 2012* помимо основной математической модели для проверки ряда гипотез было создано несколько ее модификаций. Именно представленный язык спецификации математических моделей МГС позволил создать варианты модели с минимальными трудозатратами, для которых были

использованы те же инструменты отображения результатов моделирования без внесения в них модификаций.

Для эффективного решения новых задач и в условиях роста технических возможностей язык спецификации *SiBML* постоянно развивается, внедряя механизмы экспорта моделей в форматы специализированных систем (Matlab, Mathematica и др.), кооперируясь со сторонними инструментами анализа данных [9] и адаптируясь к применению современных высокопроизводительных вычислительных ресурсов [10].

Данная работа была поддержана проектом фундаментальных исследований СО РАН VI.61.1.2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акбердин И.Р., Казанцев Ф.В., Лихошвай В.А., Омелянчук Н.А. Математическое моделирование метаболизма ауксина в клетке меристемы побега растения // Вестник ВОГиС. – 2009. – Т.13. – С. 170–175.
2. Акбердин И.Р., Иванисенко Н.В., Казанцев Ф.В., Ощепкова Е.А., Омелянчук Н.А., Матушкин Ю.Г., Афонников Д.А. Моделирование механизмов регуляции поддержания плюрипотентности эмбриональных стволовых клеток: кинетический и стохастический подходы // Математическая биология и биоинформатика. – 2014. – Т. 9. – № 11. – С. 504-517.
3. Karr J.R., Sanghvi J.C., Macklin D.N., Gutschow M.V., Jacobs J.M., Bolival B., Assad-Garcia N., Glass J.I., Covert M.W. A whole-cell computational model predicts phenotype from genotype // Cell. – 2012. – Vol. 150. – P. 389–401.
4. Kurata H., Maeda K., Onaka T., Takata T. BioFNet: biological functional network database for analysis and synthesis of biological systems // Brief Bioinform. – 2014. – Vol. 15. – P. 699–709.
5. Лихошвай В.А., Омелянчук Н.А., Миронова В.В., Казанцев Ф.В., Акбердин И.Р., Королев В.К., Фадеев С.И., Колчанов Н.А. Моделирование регуляции ауксином инициации латеральных органов у *Arabidopsis thaliana* L // Вестник ВОГиС. – 2009. – Т. 13. – С. 176–185.
6. Mironova V.V., Omelyanchuk N.A., Novoselova E.S., Doroshkov A.V., Kazantsev F.V., Kochetov A.V., Kolchanov N.A., Mjolsness E., Likhoshvai V.A. Combined in silico/in vivo analysis of mechanisms providing for root apical meristem self-organization and maintenance // Ann Bot. – 2012. – Vol. 110. – P. 349–360.
7. Novoselova E.S., Mironova V.V., Kazantsev F.V., Likhoshvai V.A. Mathematical Modeling of Auxin Transport in Protoxylem and Protophloem of *Arabidopsis Thaliana* Root Tips // J Bioinform Comput Biol. – 2013. – Vol. 11. – P. 1340010 (15 pages).
8. Akberdin I.R., Omelyanchuk N.A. Mathematical model of auxin metabolism in shoots of *Arabidopsis thaliana* L // BGRS2008 Proc. – Novosibirsk, 2008. – P. 23.
9. Kozlov K., Samsonov A. DEEP-differential evolution entirely parallel method for gene regulatory networks // J Supercomput. – 2011. – Vol. 57. – P. 172–178.
10. Казанцев Ф.В., Акбердин И.Р., Подкольный Н.Л., Лихошвай В.А. Новые возможности системы MGSmodeller // Вестник ВОГиС. – 2012. – Т. 16. – С. 799–804.



**PROPERTIES OF RF-MAGNETRON SPUTTER DEPOSITED SILVER-DOPED  
HYDROXYAPATITE-BASED COATINGS**

E.S. Melnikov, A.A. Ivanova, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. R.A. Surmenev

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

E-mail: [melnikov.evgeniy92@mail.ru](mailto:melnikov.evgeniy92@mail.ru)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ  
ГИДРОКСИАПАТИТА**

Е.С. Мельников, А.А. Иванова, М.А. Сурменева

Научный руководитель: Р.А. Сурменев, к.ф.-м.н., доцент каф. ТиЭФ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [melnikov.evgeniy92@mail.ru](mailto:melnikov.evgeniy92@mail.ru)

***Аннотация:** В настоящей работе приведены результаты исследования покрытий на основе серебросодержащего гидроксиапатита (Ag-ГА). Покрытия напыляли методом ВЧ-магнетронного распыления многокомпонентной мишени. Порошок Ag-ГА для производства мишени был изготовлен методом механохимического синтеза. В результате проведенного исследования сделаны выводы о том, что ВЧ-магнетронное распыление многокомпонентной мишени позволило создать Ag-ГА покрытия с высокой степенью кристалличности, что подтверждают методы ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали образование покрытия с островковой морфологией и столбчатой структурой в поперечном сечении. Наличие Ca, P, O и Ag в покрытии Ag-НА было подтверждено анализом рентгено-дисперсионным анализом. Отношение Ca / P сформированных покрытий составило 1,6.*

Surface modification is an important and predominant way to obtain a biofunction in metals for biomedical application. In this study, the biocompatible antibacterial coatings on the basis of Ag-doped hydroxyapatite (Ag-HA) prepared by radio frequency (RF) -magnetron sputtering were examined. It is known that HA is capable to connect structurally and functionally with human bone and increase biocompatibility and osteoinductivity of medical devices [1]. Silver has been known from ancient times for its antibacterial properties [2]. Silver was reported to possess broad spectrum of antibacterial activity [3]. As a material ensuring both bacterial inhibition and enhancement of osteoblast functions of implant materials Ag-HA composite coatings are of special interest of researchers worldwide. RF-magnetron sputtering is considered to be particularly useful for the deposition of coatings on the basis of calcium phosphates. The advantage of this method is the possibility to deposit coatings with variable properties, in particular to control the coating structure (amorphous or crystalline) and the Ca/P ratio by changing the deposition conditions [4]. Additionally, RF-magnetron sputtering is a rather simple method to produce HA coating doped with additional elements [5].

In this study, a target for sputtering was prepared from mechanochemically synthesized HA precursor-powder incorporated with silver ( $\text{Ca}_{10-x}\text{Ag}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}$ ,  $x=1.5$ ). The coating deposition was performed in a

vacuum chamber equipped with a RF-generator (13.56 MHz, COMDEL). The investigation of the biocomposite surface properties, microstructure and coating's composition was carried out by SEM, EDX, XRD, FTIR spectroscopy and spectroscopic ellipsometry.

Fig.1. shows X-ray patterns of the Ag-HA precursor-powder after annealing and Ag-HA coating. Two phases corresponding to crystalline HA and metallic silver were resolved on the XRD pattern of the powder. The lattice parameters and crystallite sizes of the HA and silver phases resolved on the XRD pattern of the annealed powder were calculated to be: lattice parameters for HA-  $a=b=9.423 \text{ \AA}$ ,  $c=6.822 \text{ \AA}$ ,  $V=529.2 \text{ \AA}^3$  and crystallite size = 89 nm; for Ag-  $a=b=4.089 \text{ \AA}$ ,  $c=4.089 \text{ \AA}$ ,  $V=68.38 \text{ \AA}^3$  and crystallite size = 63 nm. So, the applied target preparation approach allowed producing nanostructured source material with two phases: HA and metallic silver.

In comparison with powder XRD pattern of the developed Ag-HA coating contain only peaks corresponding to HA. No peaks of silver were observed. Meanwhile, the increase of the lattice parameters was detected comparing with the bulk HA ( $a = 9.502 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.903 \text{ \AA}$  and unit cell volume,  $v = 539.7 \text{ \AA}^3$ ). It was already reported that structure of HA was quite flexible and could incorporate various metallic ions (Ag, Mg, Sr, Pb etc.) [6]. In the presence of these elements, the lattice parameter of HA was estimated to be changed.

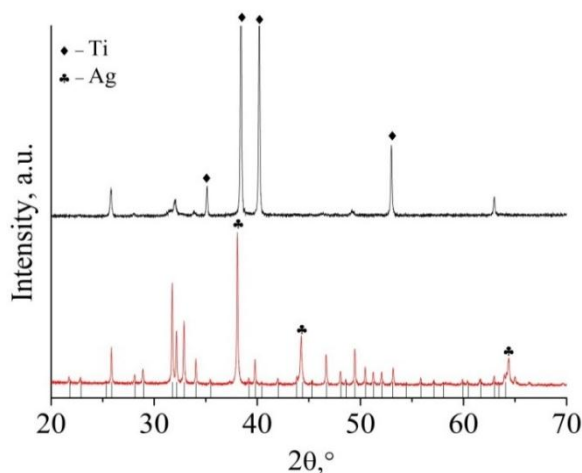


Fig.1. XRD patterns of the silver-containing HA powder-precursor after annealing (bottom) and deposited coating (top). Marked peaks correspond to the peak positions of metallic silver (♣) and titanium (♦), vertical lines show the positions of the HA patterns (ICDD).

The thickness of the deposited Ag-HA coatings is estimated by means of ellipsometry to be of  $500 \pm 30$  nm. The typical morphology and cross-section microstructure of the obtained thin films was studied by SEM. The average grain size was calculated by using SEM images to be of  $132 \pm 30$  nm. The coating cross-section possesses columnar structure which is well known for magnetron sputter deposition [7]. FTIR data obtained from the Ag-HA sintered powder-precursor and Ag-HA magnetron sputter deposited coating are depicted in Fig. 2. All the data revealed the presence of absorption bands at  $1028$  and  $598\text{--}566 \text{ cm}^{-1}$ , typical for stretching and bending vibrations of P-O-groups in HA. The broad asymmetric bands in the range of  $3431$  to  $3010 \text{ cm}^{-1}$  indicate the presence of adsorbed water molecules on the HA surface [8].

The absorption bands assigned to B-type  $\text{CO}_3^{2-}$  vibration are observed in the region of  $1411\text{--}1450 \text{ cm}^{-1}$ . It is noticed that the stretching and libration mode of O-H band appeared at  $3571$  and  $634 \text{ cm}^{-1}$ , respectively are observed in both cases and the O-H vibration peak is getting reduced for Ag-HA coating, compared to the initial

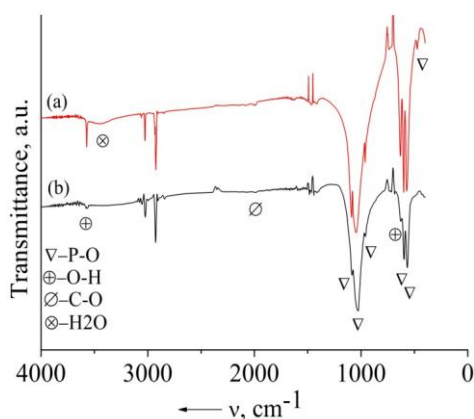


Fig.2. FTIR spectra of the sintered Ag-HA powder-precursor (a) and Ag-HA coating deposited on KBr (b)

precursor material. A number of researchers have reported on the investigation of HA loaded with additional elements and claimed that the reduction of O-H peak may be caused by substitution of Ca ions in the HA structure.

RF-magnetron sputtering of the nanostructured Ag-HA multicomponent source at applied process conditions allowed to deposit Ag-HA coating with high crystallinity, equiaxed morphology and columnar cross-section structure. According to the data obtained from XRD and FTIR measurements, it can be assumed that Ag ions substitution in HA lattice takes place during coating deposition by means of RF-magnetron sputtering.

## REFERENCES

1. Surmenev R.A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – № 206. – P. 2035-2056.
2. Ando Y., Miyamoto H., Noda I. Calcium phosphate coating silver shows high antibacterial activity and low cytotoxicity and inhibit bacterial adhesion // *Material Science and Engineering*. – 2010. – P. 175-180.
3. Greulich C. Uptake and intracellular distribution of silver nanoparticles in human mesenchymal stem cells // *Acta Biomater*. – 2011. – P. 347-354.
4. Boyd A.R., O'Kane C., Meenan B.J. Control of calcium phosphate thin film stoichiometry using multi-target sputter deposition // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – P. 131-139.
5. Chen W., Courtney H.S, Bettenga M., Agrawal C.M., Bumgardner J.D., Ong J.L. In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating // *Biomaterials*. – 2006 – № 27. – P. 5512 - 5517.
6. Podporska-Carroll J., Quilty B., Devery R. Non-cytotoxic and antimicrobial plasma sprayed coatings for orthopaedic application // *Materials Letters*. – 2011. – P. 54-57.
7. Surmeneva M.A. Fabrication, ultra-structure characterization and in vitro studies of RF magnetron sputter deposited nano-hydroxyapatite thin films for biomedical applications // *Applied Surface Science*. – 2014. – № 317. – P. 172-180.
8. Palard M., Foucaud S. Synthesis of silicated hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6-x(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – № 181. – P. 1950-1960.

**ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ  
ПОПУЛЯЦИЙ *SAUSSUREA SALICIFOLIA***

М.Н. Шурупова, А.С. Прокопьев

Научный руководитель: профессор, д.б.н. И.И. Гуреева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: rita.shurupova@inbox.ru

**STATE OF *SAUSSUREA SALICIFOLIA*'S POPULATIONS:  
SENSITIVITY OF RAPID ASSESSMENT**

M.N. Shurupova, A.S. Prokopiev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.I. Gureyeva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: rita.shurupova@inbox.ru

**Annotation.** *The differences that recorded by methods based on a discrete description of ontogenesis, comparison of the viability and analysis of reproductive capacity, are significant among five Saussurea salicifolia's populations from even one location. The index of IVC and ecological population density are the most informative to determine the impact of negative factors on population.*

Исследование редких видов растений на практике сводится к изучению их популяций в природе [1]. Несмотря на большое число научных работ, посвященных проблеме сохранения флоразноразнообразия, до сих пор в ботанике отсутствует единое понимание термина «редкий вид» и того, какие особенности популяционной биологии редких растений свидетельствуют об их уязвимости. Зачастую редкость свойственна растениям на границе ареала, и периферийные популяции имеют большую экологическую и эволюционную значимость [2]. Данная работа посвящена анализу популяционных характеристик *Saussurea salicifolia* (L.) DC. на Кузнецком Алатау. Этот вид характеризуется обширным дизъюнктивным ареалом, в пределах которого в ряде регионов довольно обычен [3], однако на Кузнецком Алатау он отмечен только в двух местонахождениях [4]. Мы провели исследование в окр. с. Ефремкино (Хакасия, Ширинский р-н), где в радиусе 200–1000 м друг от друга расположено 5 небольших ценопопуляций (ЦП), в которых насчитывается 50–350 генеративных особей. Анализ фенотипического сходства не показал достоверного различия между этими ЦП, из чего следует, что они являются элементами единой метапопуляционной структуры. ЦП-1 и ЦП-2 находятся вблизи рекреационного объекта под названием «Тропа предков», популярность которой ежегодно возрастает и привлекает тысячи туристов. ЦП-5 находится на границе экологической ниши вида по фактору высотности (Табл. 1).

Таблица 1

*Экологические условия популяций Saussurea salicifolia в окр.с. Ефремкино*

Экологический фактор	ЦП				
	1	2	3	4	5
Высота над уровнем моря, м	590	570	600	600	700
Вытаптывание	сильное	слабое	–	–	–

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В 2014 гг. была проведена экспресс-оценка состояния ЦП на основе дискретного описания онтогенеза [5], сравнения жизненности по индексу виталитета ценопопуляций IVC [6] и репродуктивной способности. По онтогенетическим спектрам и индексам (Табл. 2) удается выявить лишь неблагоприятное состояние ЦП-2, подверженной сильному вытаптыванию. Остальные популяции по этим параметрам можно рассматривать как стабильные.

Таблица 2

Онтогенетические индексы популяций *Saussurea salicifolia*

Онтогенетический индекс	Популяция				
	1	2	3	4	5
$\Delta/\omega$	0,47/0,76	0,57/0,64	0,56/0,77	0,48/0,73	0,44/0,91
$I_{ген}$	0,76	0,53	0,77	0,83	1
$I_{стар}$	0,29	0,48	0,45	0,19	0,09
Возрастность	переходная	стареющая	стареющая	зрелая	зрелая

Примечание.  $\Delta$  – индекс возрастности [6];  $\omega$  – индекс эффективности [7];  $I_{ген}$  – индекс генеративности;  $I_{стар}$  – индекс старения [8].

Сравнительно большая экологическая плотность и низкая жизненность позволяют выделить ЦП-1 и ЦП-2, находящиеся под действием неблагоприятных факторов (Табл. 3). IVC у ЦП-5, характеризующейся наименьшей экологической плотностью, также невысок. Эти показатели в сочетании с онтогенетическими индексами свидетельствуют о том, что ЦП-5 продолжительное время стабильно существует при неблагоприятных условиях. Наиболее благополучные по сочетанию показателей плотности и жизненности ЦП-3 и ЦП-4 отличаются низким коэффициентом цветения генеративных особей.

Таблица 3

Плотность, относительная жизненность и коэффициент цветения популяций *Saussurea salicifolia*

Показатель	ЦП1	ЦП2	ЦП3	ЦП4	ЦП5
Плотность	1,83	2,07	1,10	2,81	0,57
IVC	0,87	0,85	1,02	1,18	0,92
$n_{цвет}/n_{ген}$	0,62	0,57	0,26	0,16	0,45

Семенная продуктивность на разных уровнях и урожайность ЦП значительно варьируют (Табл. 4). Показатель  $S_{цв}/S_n$ , отражающий плотность цветущих особей, высок в нарушенных ЦП-1 и ЦП-2 (Табл. 4).

Таблица 4

Репродуктивные особенности популяций *Saussurea salicifolia*

ЦП	$n_{поб}/M^2$	$S_{цв}/S_n$	$n_{корз}/поб$	РСП <sub>корз</sub>	ПСП <sub>корз</sub>	Урожайность, сем/м
1	3 (1–13)	0,57	3 (1–6)	3,5 (0–12)	16 (8–21)	18
2	4 (1–22)	0,52	5 (1–10)	1 (0–17)	18 (13–24)	39
3	3,5 (1–9)	0,18	4,5 (1–14)	8 (0–17)	15 (11–20)	23
4	5 (1–12)	0,27	3,5 (1–6)	2 (0–12)	15 (7–26)	9
5	4 (0–13)	0,15	4 (1–8)	8 (0–17)	15 (11–20)	19

Примечание:  $n_{поб}$  – число побегов,  $S_{цв}/S_n$  – отношение площади, занятой цветущими особями, к общей площади популяции,  $n_{корз}/поб$  – число корзинок на побег, РСП и ПСП – реальная и потенциальная семенная продуктивность.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Всхожесть свежих и стратифицированных в течение 1 месяца семян из пяти популяций *S. salicifolia* варьировала в пределах 18,9–55,6 % и не отражает влияния выше обозначенных экологических факторов и их связей с параметрами онтогенетических спектров, показателями плотности и индексом IVC.

Различия, регистрируемые при помощи выше перечисленных методов, значительны даже между ценопопуляциями одного вида из одного местонахождения. Показатели репродуктивности слабо отразили влияние таких неблагоприятных факторов, как вытаптывание и большая высота над уровнем моря. Учитывая особенности биоморфы *S. salicifolia* (многолетний стержнекорневой каудексный поликарпик) наиболее информативными для этого вида являются индекс IVC и экологическая плотность популяции. Высокая плотность в сочетании с низким виталитетом свидетельствует о непродолжительном воздействии негативного фактора, низкая плотность при низком виталитете отражает продолжительные воздействия. Большие значения коэффициента  $n_{\text{цвет}}/n_{\text{ген}}$ , возможно, также отражают реакцию генеративных особей на стресс в виде усиленного цветения, которое многократно наблюдалось у разных видов растений при воздействии негативных факторов [10].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Злобин Ю.А., Скляр В.Г., Клименко А.А. Популяции редких видов растений: теоретические основы и методика изучения. – Сумы: Университетская книга, 2013. — 439 с.
2. Crain B.J., White J.W. Categorizing locally rare plant taxa for conservation status // Biodiversity and Conservation. – 2011. – V. 20. – P. 451–463 [DOI 10.1007/s10531-010-9929-3].
3. Серых Г.И. Род *Saussurea* DC. – Соссюрея, Горькуша. – В кн.: Флора Сибири: Asteraceae (Compositae). – Новосибирск: Наука, 1997. – Т. 13. – С. 180–209.
4. Shurupova M.N., Gureyeva I.I., Nekratova N.A. Seed production and germination of three rare *Saussurea* species in the Kuznetsk Alatau // Advances in Environmental Biology. – V. 8. – №21. – P. 396–402.
5. Шурупова М.Н., Гуреева И.И., Некратова Н.А. Онтогенез и структура ценопопуляций *Saussurea salicifolia* (Asteraceae) в Кузнецком Алатау // Растительные ресурсы. – 2014. – Т. 50. – № 2. – С. 205–215.
6. Ишмуратова М.М. Родиола иремельская на Южном Урале. – М.: Наука, 2006. – 252 с.
7. Уранов А.А. Возрастной спектр фитоценопопуляций как функция времени и энергетических волновых процессов // Биологические науки. – 1975. – № 2. – С. 7–33.
8. Животовский Л.А. Онтогенетические состояния, эффективная плотность и классификация популяций растений // Экология. – 2001. – № 1. – С. 3–7.
9. Коваленко І.М. Структура популяцій домінатів трав'яно-чагарничкового ярусу в лісових фітоценозах Деснянсько-Старогутського національного парку. І. Онтогенетична структура // Український ботанічний журнал. – 2005. – Т. 62. – № 6. – С. 455–461.
10. Takeno K. Stress-Induced Flowering. In: Abiotic Stress Responses in Plants / Parvaiz Ahmad, M.N.V. Prasad, eds. – New York: New York Springer, 2012. – P. 331–345 [DOI 10.1007/978-1-4614-0634-1].

**РАДИОУГЛЕРОДНОЕ ДАТИРОВАНИЕ КОСТЕЙ ЛОШАДЕЙ  
ИЗ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ АЛТАЯ (II в. до н.э. – V в. н.э.)**

А.А. Тишкин, Н.Н. Серегин, С.С. Матренин, А.А. Кузнецов

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»,

Россия, г. Барнаул, пр. Ленина-61, 656049

E-mail: [nikolay-seregin@mail.ru](mailto:nikolay-seregin@mail.ru)

**RADIO-CARBON DATING OF HORSE BONES  
FROM ARCHAEOLOGICAL SITES IN ALTAI (II century BC – V century AD)**

A.A. Tishkin, N.N. Seryogin, S.S. Matrenin, A.A. Kuznetsov

The Altai state university,

Russia, Barnaul, Lenina avenue, 61, 656049

E-mail: [nikolay-seregin@mail.ru](mailto:nikolay-seregin@mail.ru)

***Annotation.** The article concerns results of the radio-carbon analysis of horse bones from archaeological sites in Altai dated by Rhunnu-Syanbi-Zhozhan time (II century BC – V century AD). At this time the region was the northern suburb of large nomadic empires of Central Asia. The datings received during studying of osteological material from necropolises Yaloman-II and Stepushka-I are given. These data are of great importance not only for specification of a chronological framework of existence of certain animal populations, but also give the chance for consideration of osteological materials in a historical context.*

На протяжении более чем двух последних десятилетий в Алтайском государственном университете (АлтГУ; г. Барнаул, Россия) с различной степенью интенсивности и с привлечением специалистов-зоологов реализуется комплексная программа изучения костей лошадей, обнаруженных при раскопках. Уже получены определенные результаты, нашедшие отражение в серии публикаций, а также в созданной базе данных «Лошади из археологических памятников Алтая поздней древности, раннего и развитого средневековья» (свидетельство о государственной регистрации РФ №2012621030 от 06.04.12; авторы – Я.Е. Лукерина, А.А. Тишкин) [1–5; и др.]. Отдельным направлением реализуемой работы стало использование костных останков для осуществления радиоуглеродного датирования исследованных объектов [6, с. 262–277; 7, с. 147–153; и др.]. Полученные данные имеют большое значение не только для уточнения хронологических рамок существования определенных популяций животных, но и дают возможность рассмотрения остеологических материалов в историческом контексте с выходом на частные и общие реконструкции. Некоторые результаты радиоуглеродного датирования костей лошадей из археологических комплексов Алтая хуннуско-сяньбийско-жужанского времени представлены в данной публикации.

Традиция захоронения умершего человека в сопровождении одной или нескольких лошадей на Алтае не прерывалась в течение II в. до н.э. – V в. н.э., когда данный регион являлся северо-западной окраиной таких крупных военно-политических объединений кочевников Центральной Азии, как державы хунну, сяньби и жужаней. В ходе раскопок археологических комплексов Алтая указанного периода,



объединенных в рамках булан-кобинской культуры, зафиксировано существенное количество останков животных. Из учтенных 611 погребений II в. до н.э. – V в. н.э. на 38 могильниках сопроводительные захоронения лошадей были обнаружены в 89 объектах (14,5%). Для радиоуглеродного датирования использовались пробы, взятые на двух некрополях булан-кобинской культуры – Яломан-II и Степушка-I. Ниже представлены результаты анализов только по костям лошадей, полученные в трех российских учреждениях (разная форма их представления обусловлена применением калибровочных программ, разработанных в Оксфордской и Вашингтонской лабораториях). Следует отметить, что есть серия данных, демонстрирующих абсолютные показатели хронологии тех же и других объектов, в которых были захоронены кони, но по образцам из других материалов (уголь, древесина, кожа и т.д.).

Погребально-поминальный комплекс Яломан-II расположен вблизи устья р. Большой Яломан на четвертой надпойменной террасе левого берега Катунь в Онгудайском районе Республики Алтай. Памятник изучался экспедицией АлтГУ на протяжении нескольких полевых сезонов. На его площади раскопаны две группы курганных захоронений, которые относятся к усть-эдиганскому (II в. до н.э. – I в. н.э.) и верх-уймонскому (2-я половина IV – 1-я половина V вв. н.э.) этапам булан-кобинской культуры [8]. Преобладающее большинство исследованных могил содержало костные останки лошадей. Радиоуглеродному датированию были подвергнуты такие материалы из шести курганов. Получены следующие результаты обобщенного плана.

**Курган №30** (Le-7647): 1620±60 лет. Method A: one Sigma cal AD 387–534; two Sigma cal AD 259–282.

**Курган №33** (Le-7432): 1590±100 лет. Method A: one Sigma cal AD 382–598; two Sigma cal AD 240–656.

**Курган №44** (Le-8169): 1540±380 лет. 50–900 AD (68,2% probability); 400 BC – 1300 AD (95,4% probability).

**Курган №47** (Le-8167): 2040±20 лет. 55 BC – 5 AD (68,2% probability); 110 BC – 30 AD (94,3% probability).

**Курган №51** (COAH-4982): 2025±35 лет. Method A: one Sigma cal BC 50 – cal AD 4; two Sigma cal BC 112 – cal AD 34.

**Курган №51** (Le-7433): 1900±60 лет. Method A: one Sigma cal AD 53–135; two Sigma cal BC 38–29, 22–10, 1 – cal AD 243.

**Курган №52** (COAH-5048): 2060±40 лет. Method A: one Sigma cal BC 150–134, 115–38; two Sigma cal BC 174 – cal AD 27.

**Курган №52** (Le-7434.): 2110±80 лет. Method A: one Sigma cal BC 204–40 (2153–1989); two Sigma cal BC 381 – AD 64.

Курганная группа Степушка-I располагалась в черте одноименного (ныне нежилого) селения Онгудайского района Республики Алтай, на третьей надпойменной террасе. Памятник полностью исследован в 2010 г. археологической экспедицией АлтГУ. В ходе проведенных работ раскопаны 30 сооружений погребального и ритуального назначения, расположенных на восточной половине мыса [9]. В большинстве захоронений содержался сопроводительный инвентарь, информативный для археологического датирования данного памятника сяньбийско-жужанским временем. Такая же хронология в основном подтвердилась результатами радиоуглеродного анализа. Получены заключения по следующим не потревоженным объектам.

**Курган №19** (Le-9437): 1500±75 лет. 440–490 AD (68,2% probability); 410 – 660 AD (95,4% probability).

**Курган №21** (ИМКЭС-14С95): 1671±35 лет. Анализ образца осуществлен в лаборатории Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (г. Томск). Зафиксирован такой календарный возраст: 260–430 AD (68,2% probability), 250–440 AD (95,4% probability).

Таким образом, представленные сведения создают возможность для сравнительного анализа лошадей из курганов памятников Яломан-II и Степушка-I, сооруженных на разных этапах существования булан-кобинской культуры. Обнаруженные кости, в том числе целые скелеты, позволяют не только восстановить морфологические особенности животных, но и решать другие задачи зооархеологических исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гальченко А.В., Тишкин А.А. Перспективы научного использования в археологии методик анализа костных остатков лошадей // Культура народов евразийских степей в древности. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 1993. – С. 247–256.
2. Бачура О.П. Результаты определения возраста и сезона забоя лошадей по регистрирующим структурам из памятников поздней древности Алтая // Древние и средневековые кочевники Центральной Азии. – Барнаул: Азбука, 2008. – С. 120–122.
3. Тишкин А.А., Косинцев П.А. Древние и средневековые лошади Алтая: результаты и перспективы исследования // Культуры и народы Северной Азии и сопредельных территорий в контексте междисциплинарного изучения. – Томск: ТГУ, 2008. – Вып. 2. – С. 216–222.
4. Косинцев П.А., Самашев З.С. Лошади Алтая в скифо-сакское время // Древние и средневековые кочевники Центральной Азии. – Барнаул: Азбука, 2008. – С. 137–140.
5. Тишкин А.А., Лукерина Я.Е. Формирование базы данных о лошадях Сибири поздней древности и средневековья / Владимиров В.Н. и др. Комплексные исторические исследования в области изучения Западной и Южной Сибири с древнейших времен до современности. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2011. – Т. 1. – С. 74–86.
6. Тишкин А.А. Создание периодизационных и культурно-хронологических схем: исторический опыт и современная концепция изучения древних и средневековых народов Алтая. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2007. – 356 с.
7. Тишкин А.А., Матренин С.С. Новые данные по радиоуглеродному датированию погребальных комплексов булан-кобинской культуры Алтая (по материалам раскопок курганной группы Степушка-I) // Теория и практика археологических исследований. – 2013. – №1 (7). – С. 147–153.
8. Тишкин А.А., Горбунов В.В. Исследования погребально-поминальных памятников кочевников в Центральном Алтае // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. Новосибирск: Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, 2003. – Т. IX. – Ч. I. – С. 488–493.
9. Кирюшин Ю.Ф., Шмидт А.В., Тишкин А.А., Матренин С.С. Исследование погребальных комплексов эпохи «великого переселения народов» в Центральном Алтае (могилище Степушка-I) // Полевые исследования в Верхнем Приобье и на Алтае. 2010 г.: Археология, этнография, устная история. – Барнаул: АлтГПА, 2011. – Вып. 7. – С. 92–98.

**УРОВЕНЬ ТРЕВОЖНОСТИ КРЫС ПОСЛЕ ВНУТРИЖЕЛУДОЧНОГО ВВЕДЕНИЯ ЧАСТИЦ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ОСТРОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ**

Я.А. Акберова, Л.З. Ахматгараева, А.У. Багаутдинова

Научный руководитель: доцент, к.б.н. Л.А. Шарафутдинова

Башкирский государственный университет, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, 450074

E-mail: Nana-tyan@yandex.ru

**LEVEL OF UNEASINESS OF RATS AFTER INTRAGASTRIC INTRODUCTION OF PARTICLES OF  
ULTRADISPERSE DIOXIDE OF THE TITAN IN SHARP EXPERIMENT**

Y.A. Akberova, L.Z. Akhmatgaraeva, A.U. Bagautdinova

Research supervisor: associate professor, c.b.s. L.A. Sharafutdinova

Bashkir state university, Russia, Ufa, Zacky Validi St., 32, 450074

E-mail: Nana-tyan@yandex.ru

*Influence of single intragastric introduction of ultradisperse dioxide of the titan on the level of uneasiness of rats is studied. Researchers are executed on 20 white laboratory rats of the Wistar line. An animal of skilled group entered orally ultradisperse  $TiO_2$  in a dose of 500 mg/kg. Analysis of the data showed that rats receiving ultradisperse titanium dioxide, was observed reduction in anxiety and an increase in the level of orienting-exploratory activity of animals.*

**Keywords:** nanoparticles, dioxide of the titan, behavior, rats

**Введение**

В настоящее время большое внимание уделяется перспективам развития нанотехнологий, т.е. технологий направленного создания и использования веществ и материалов в диапазоне размеров до 100 нанометров [1]. Наночастицы, наноматериалы и нанотехнологии их производства кардинально отличаются по своим свойствам и эффектам, комплексу физических, химических и биологических свойств от веществ в форме макроскопических дисперсий и сплошных фаз [2].

Нанопорошки диоксида титана являются одним из наиболее распространенных в настоящее время наноматериалов и находят применение в фотокатализе, производстве пигментов, перспективных технологиях адресной доставки лекарственных средств, пищевой промышленности и во многих других областях.

Несмотря на большие масштабы производства и широкое использование НЧ  $TiO_2$  в разных сферах человеческой деятельности, их токсические свойства изучены недостаточно, хотя в разных странах ведутся обширные исследования по оценке их безопасности и потенциальных рисков.

Известно, что нервная система наиболее чувствительна к разного рода воздействиям [3]. Поведенческие реакции используются для проведения экологических, фармакологических, нейрофизиологических, генетических и эволюционных исследований, и в настоящее время наблюдается расширение сферы их применения как тестирующих систем.

Целью настоящего исследования являлась оценка влияния нанодисперсного титана на уровень тревожности крыс.

**Материалы и методики исследования.** В качестве экспериментальных животных использовались крысы линии Wistar половозрелого возраста массой 210 - 350 грамм. Животных содержали в стандартных условиях вивария, в соответствии с правилами, принятыми Европейской конвенцией по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и иных научных целей [4]. Отобранные животные были взвешены и случайным образом разделены на 2 серии опытов: контроль, закармливание наночастицами диоксида титана (наночастицы  $\text{TiO}_2$ ). В каждой серии использовалось по 10 животных.

Исследования проводили в течение месяца. Отобранных животных в течение 7 дней тестировали в «Приподнятом крестообразном лабиринте» (контроль). Затем та же группа, получавшая дозу наночастиц  $\text{TiO}_2$  дозой 500 мг/кг, снова тестировалась в данной установке. Исследования проводились в течение 15 минут по общепринятой методике. Маркированную крысу помещали в центр арены и регистрировали ее передвижения в установке.

В тесте «Приподнятый крестообразный лабиринт» нами учитывались следующие показатели, характеризующие уровень тревожно-фобического и эмоционального состояния животных: время нахождения в открытых (ОР) и закрытых (ЗР) рукавах лабиринта, число выходов в ОР и ЗР, время неподвижности (сек), число эпизодов и продолжительность груминга (сек), количество свешиваний с открытых рукавов лабиринта, число болюсов и актов урикации, а так же уровень ориентировочно-исследовательской реакции животных: число выходов в ОР и ЗР, количество стоек, количество свешиваний с открытых рукавов лабиринта [5].

Статистическая обработка результатов проводилась в программе StatSoft Statistica 6.0. Для каждого показателя в исследуемых группах вычисляли среднее арифметическое (М), ошибку среднего арифметического (m). Статистическую значимость различий исследуемых показателей оценивали с использованием критерия Стьюдента с уровнем значимости  $p < 0,05$  [4].

**Результаты и их обсуждение.** Проведенные нами исследования показали, что однократное пероральное введение ультрадисперсного диоксида титана в дозе 500 мг/кг оказывает воздействие на функции ЦНС, выражающееся в снижении уровня тревожно-фобического состояния, о чем свидетельствует увеличение следующих показателей: время нахождения в открытых рукавах лабиринта, число выходов в открытые рукава, количество свешиваний с открытых рукавов лабиринта, и увеличении уровня ориентировочно-исследовательской реакции животных (число выходов в ОР и ЗР, количество стоек, количество свешиваний с открытых рукавов лабиринта) (Табл.1).

Таблица 1

*Результаты сравнения средних показателей уровня тревожности крыс до и после введения ультрадисперсного диоксида титана*

Переменные	До введения $\text{TiO}_2$		После введения $\text{TiO}_2$		Т, р	
	Самки	Самцы	Самки	Самцы	Самки	Самцы
Количество стоек в закрытом рукаве	19,82±1,38	14,8±1,26	15,56±1,19	13,85±3,44	2,34, <0,05	0,57, >0,05

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Количество стоек в открытом рукаве	2,53±0,46	1,9±0,47	6,68±0,73	3,45±1,64	-4,83, <0,001	-2,22, <0,05
Время нахождения в открытом рукаве, с	206,55±24,00	116,48±30,77	244,34±25,09	165,23±102,72	-1,09, >0,05	-1,09, >0,05
Время нахождения в закрытом рукаве, с	692,32±24,45	780,4±31,59	663,08±24,93	734,78±102,72	0,84, >0,05	1,01, >0,05
Количество груминга в открытом рукаве	1,39±0,374	0,55±0,15	2,20±0,28	1,23±1,11	-1,73, >0,05	-1,77, >0,05
Количество груминга в закрытом рукаве	11,00±0,67	118,2±20,93	9,56±0,65	7,33±2,28	1,54, >0,05	0,61, >0,05
Время груминга в открытом рукаве, с	4,28±1,08	4,8±1,94	23,54±5,22	15,23±20,52	-3,61, <0,05	-1,54, >0,05
Время груминга в закрытом рукаве, с	123,38±6,58	118,2±20,93	209,02±9,33	126,05±56,53	-7,50, <0,001	-0,29, > 0,05
Количество свешиваний с открытых рукавов	15,82±1,90	3,45±0,76	22,44±2,53	9,13±4,04	-2,09, >0,05	-3,82, <0,01
Число выходов в закрытый рукав	8,57±0,50	4,63±0,56	7,80±0,57	6,95±1,60	-0,50, >0,05	-3,08, <0,01
Число выходов в открытый рукав	7,81±0,48	3,88±0,72	8,24±0,71	6,23±1,98	1,02, >0,05	-2,47, <0,05

Проведенные исследования показали, что однократное пероральное введение ультрадисперсного диоксида титана в дозе 500 мг/кг в организм крыс в течение 7 суток оказывало выраженное воздействие на функции ЦНС. Диоксид титана понижал уровень тревожно-фобического состояния и увеличивал уровень ориентировочно-исследовательской реакции животных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фатхутдинова Л.М., Халиуллин Т.О., Залялов Р.Р. Токсичность искусственных наночастиц // Казанский медицинский журнал. – 2009. – Т. 90. – № 4. – С. 10-16.
2. Каркищенко В.Н., Фокин Ю.В., Казакова Л.Х., Алимкина О.В., Касинская Н.В. Методики изучения физиологических функций лабораторных животных для доклинических исследований в спортивной медицине // Биомедицина. – 2012. – № 4. – С. 15-21.
3. Кривова Н.А., Ходанович М.Ю., Замощина Т.А., Тухватулин Р.Т., Заева О.Б., Суханов Д.Я., Зеленская А.Е., Гуль Е.В., Микрюкова А.В. Влияние диоксида титана на некоторые функции центральной нервной системы крыс // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2011. – № 2 (14). – С. 96–109.
4. Буреш Я., Бурешова О., Хьюстон Дж. Методики и основные эксперименты по изучению мозга и поведения. – М.: Высшая школа, 1991. – 399 с.
5. Калугев А.В. Принципы экспериментального моделирования тревожно-депрессивного поведения // Нейронауки. – 2006. – №1. – С. 34-56.

**ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ И ВОДОУДЕРЖИВАЮЩЕЙ  
СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОВОЩНЫХ РАСТЕНИЙ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ  
ВЛАГОСОРБЕНТОВ**

Т.О. Хамитова, А.Е. Алимбаева

Научные руководители: профессор, д.х.н. М.Ж.Буркеев., доцент, к.б.н. С.У. Тлеуенова

Карагандинский Государственный университет имени академика Е.А. Букетова,

Казахстан, г. Караганда, ул. Муканова, 41, 010000

E-mail: a.e\_aidana@mail.ru

**THE STUDY OF MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS AND WATER-HOLDING  
CAPACITY OF SOME VEGETABLE PLANTS WITH USING OF VEGASONLINE**

T.O. Hamitova, A.E. Alimbaeva

Scientific Supervisors: Prof., Dr. M.Zh. Burkeev, docent, cand. S.U. Tleukenova

Karagandy State University named after academician E.A. Buketov,

Kazakhstan, Karagandy, Mukanov str., 41, 010000

E-mail: a.e\_aidana@mail.ru

***Annotation.** In present work results of testing of new moisture sorbents for cultivation of some vegetable plants in the conditions of the Central Kazakhstan are considered. By results of experiment it is possible to draw a conclusion that entering of hydrogel into the soil in experiment in the closed soil is highly effective for receiving shoots and formation of sprouts. Showed supervision over frequency of watering that experiences with water-retaining hydrogel appeared the most economic, there is a decrease in frequency rate of watering by 2-3 times. Results of experiences on vegetable showed to plants that viability and morphological indicators of elevated bodies in option with use of hydrogel exceed control options.*

Производство конкурентных видов продукции является одним из основных задач стратегии развития индустриально-инновационного потенциала страны. При поиске материалов с заданными свойствами исследователи особое внимание уделяют «интеллектуальным» полимерам, которые благодаря комплексу уникальных свойств находят широкое применение в промышленности, нанотехнологии и при решении множества водных и экологических проблем [1-3]. Однако недостатком уже существующих влагосорбентов является их дороговизна и нестабильность в применении. Поэтому создание и исследование новых полимерных влагосорбентов, лишенных вышеуказанных недостатков, является актуальным [4].

Ранее нами были получены новые сополимеры на основе ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС), которые положительно отличались от аналогичных влагосорбентов недорогими исходными компонентами и способностью отверждаться при комнатной температуре без приложения давления и выделения побочных продуктов [5].

Для опытов по оценке влияния гидрогелей на семенные показатели были использованы следующие овощные культуры: перец болгарский, огурцы, баклажаны, томаты и салат «Кучерявец Одесский».

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Изучение всхожести овощных культур показало, что на фоне внесения влагосорбентов всхожесть семенного материала оказалась на 5,2-9,2 % выше, чем в контроле (табл. 1).

Таким образом, на фоне внесения гидрогелей наблюдаются более высокие показатели всхожести семенного материала, чем в контроле, возрастает количество растений при посеве в открытый или закрытый грунт.

Таблица 1

*Всхожесть семенного материала овощных культур в эксперименте*

Культуры	Всхожесть по вариантам опыта, %		Превышение над контролем, %
	Почвы с внесением гидрогеля	Контроль	
Перец болгарский	85,4±2,6	79,6±2,4	+5,8
Огурцы	95,0±3,2	88,4±2,6	+6,6
Баклажаны	79,6±2,5	70,4±2,8	+9,2
Томаты	95,3±3,0	90,1±2,7	+5,2
Салат «Кучерявец Одесский»	90,4±3,2	86,7±2,7	+3,7

Наблюдения за периодичностью полива и сухостью грунта в опытах показали, что опыты с гидрогелем оказались более экономичными, поскольку происходит снижение кратности полива в 2-3 раза (табл. 2).

Таблица 2

*Кратность полива стаканчиков с вариантами опыта некоторых овощных культур*

Вариант опыта	Культуры	Количество поливов в недели, раз	Объем полива на 1 стаканчик, мл	Экономия кратности полива
Контроль	Перец болгарский	3	20	-
Гидрогель		1	20	2
Контроль	Огурцы	3	20	-
Гидрогель		1	20	2
Контроль	Баклажаны	3	20	-
Гидрогель		1	20	2
Контроль	Томаты	3	20	-
Гидрогель		1	20	2

Таким образом, расчеты показали, что на фоне внесения гидрогелей полив рассады снижается в 3 раза, в частности, в наших вариантах недельная норма составила 20 мл. В контрольном варианте недельная норма полива составила 60 мл. При выравнивании объема полива наблюдается быстрое завядание рассадного материала.

Нами осуществлен анализ морфологических параметров и веса проростков молодых растений (1,5-2-месячного возраста). После 1,5 месяцев выращивания проростки отмывали от земли, взвешивали,



оценивали некоторые морфологические параметры (высота, диаметр, длина и ширина листа, количество листьев, длина черешка) (табл. 3).

Таблица 3

*Морфологические показатели листьев некоторых овощных растений по вариантам опытов*

Культура	Вариант опыта	Длина листа, см	Превышение над контролем, см	Ширина листа, см	Превышение над контролем, см	Длина черешка листа, см	Превышение над контролем, см
Перец болгарский	Гидрогель	4,7	+2,0	9,3	+2,5	1,9	+0,7
	Контроль	2,7	-	6,8	-	1,2	-
Огурцы	Гидрогель	5,1	+0,8	6,1	+0,8	2,9	+0,6
	Контроль	4,3	-	5,3	-	2,3	-
Баклажаны	Гидрогель	-	-	3,4	+0,8	1,7	-0,5
	Контроль	-	-	2,6	-	2,3	-
Томаты	Гидрогель	4,0	-0,2	1,9	-0,3	5,0	+0,2
	Контроль	4,2	-	2,2	-	4,8	-

Таким образом, наблюдается увеличение морфологических показателей надземных органов испытываемых овощных растений на фоне внесения влагосорбентов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fei B., Lu H., Xin J. One-step preparation of organosilica-chitosan crosslinked nanospheres // Polym. - 2006. - Vol. 47, № 4. - P. 947-950.
2. Dodd I.C. Rhizosphere manipulations to maximize 'crop per drop' during deficit irrigation // Journal of Experimental Botany. – 2009. - Vol. 60, № 9. - P. 2454-2459.
3. Смагин А.В., Хакимова Г.М., Хинеева Д.А., Садовникова Н.Б. Гравитационный фактор формирования наименьшей и капиллярной влагоемкости в почвах и слоистых почвенных конструкциях // Почвоведение. - 2008. - № 11. - С.60-69.
4. Фуфаева М.С., Филатов Д.А. Перспективы применения криогелей, на основе водного раствора поливинилового спирта в разработке нового метода защиты почв от эрозии // Материалы 14 межд.науч.-практ.конф. Химия и химическая технология в XXI веке. – Томск, 2013. - С. 233-235.
5. Пат. 61547 РК. ИП 06/07. Способ получения ненасыщенной полиэфирной смолы из малеиновой кислоты и этиленгликоля / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Фомин В.Н. Заявлено 14.05.2007; Оpubл. 07.06.2007.

**БИОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КРОВИ КРЫС ПОСЛЕ ВНУТРИЖЕЛУДОЧНОГО  
ВВЕДЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ОСТРОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ**

Л.З. Ахматгараева, А.У. Багаутдинова, Я.А. Акберова, А.Р. Юсупов

Научный руководитель: доцент, к.б.н. Л.А. Шарафутдинова

Башкирский государственный университет, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, 450074

E-mail: [akhmatgaraevalidiya@gmail.com](mailto:akhmatgaraevalidiya@gmail.com)

**BIOCHEMICAL INDICATORS OF BLOOD OF RATS AFTER INTRAGASTRIC INTRODUCTION  
ULTRA-DISPERSED TITANIUM DIOXIDE IN THE ACUTE EXPERIMENT**

L.Z. Akhmatgaraeva, Y.A. Akberova, A.U. Bagautdinova, A.R. Yusupov

Scientific Supervisor: associate professor, c.b.s. L.A. Sharafutdinova

Bashkir State University, Russia, Ufa, Zaki Validi str., 32, 450074

E-mail: [akhmatgaraevalidiya@gmail.com](mailto:akhmatgaraevalidiya@gmail.com)

*The influence of a single intragastric introduction of ultra-dispersed titanium dioxide on biochemical indicators of rat blood. The experiment was performed on 20 white laboratory rats line «Wistar». The animals of experimental groups were orally administered the ultra-dispersed titanium dioxide in a dose of 500 mg / kg. Defined activity of ferments: an aspartateaminotransferases (nuclear heating plant), an alkaline phosphatase, glucose and amylase. Analysis of the results showed that in rats treated with ultra-dispersed TiO<sub>2</sub> 14 days after the start of the experiment there was an increase of aminotransferase levels, glucose and amylase ( $p < 0,001$ ), which may indicate the presence of pathological processes in the liver and pancreas. Thus revealed changes, developing under the influence of ultra-dispersed TiO<sub>2</sub>, are reversible, as evidenced by a gradual recovery performance 30 days after the start of the experiment.*

**Key words:** nanoparticles, ultra-dispersed TiO<sub>2</sub>, biochemical indicators of blood, rats.

**Введение**

Наноматериалы и наночастицы (НЧ), являющиеся продуктом современных нанотехнологий, обладают комплексом уникальных свойств, которые открывают широкие перспективы их промышленного использования [1, 2, 3]. Изделия из них стали применять в различных областях науки и техники: от авионавтики до микро- и наноэлектроники, от биотехнологии до генной инженерии [4]. Однако, как и все новые технологии, нанотехнологии несут не только несомненные преимущества, но и потенциальную опасность возможного неблагоприятного воздействия наноматериалов на здоровье человека и природные экосистемы [1, 2, 3].

Несмотря на широкое экспериментальное изучение наноразмерных частиц, все еще нет однозначных представлений о механизмах их фармакокинетики. Мало изучены отдаленные последствия перорального поступления наночастиц TiO<sub>2</sub>. Информация о негативных эффектах наночастиц на организменном уровне плохо систематизирована, сведения о влиянии наноматериалов на ту или иную систему организма часто противоречивы, отсутствуют однозначные представления о механизмах повреждения клеток наноразмерными частицами [5]. Для абсолютного большинства наноматериалов не известны

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

способы поступления в организм, механизмы биосовместимости, биотрансформации, элиминации, транслокации в органах и тканях [1]. В связи с многочисленными токсическими эффектами, вызываемыми при использовании продуктов наноиндустрии, оценка токсичности наноматериалов является актуальной задачей для исследователей и требует дальнейших изучений.

Целью данной работы являлось изучение изменений некоторых биохимических показателей крови крыс после внутрижелудочного введения ультрадисперсного диоксида титана в остром эксперименте.

**Материалы и методы исследования.** Исследование проведено на базе кафедры Физиологии Человека и Зоологии ГБОУ ВПО «Башкирский Государственный Университет». В качестве экспериментальных животных использовались самки белых лабораторных крыс линии Wistar половозрелого возраста массой 210 – 350 грамм, которые были разделены на 2 группы: 1-я (10 крыс) – интактные животные; 2-я (10 крыс) – однократное пероральное введение ультрадисперсного диоксида титана (500 мг ( $\text{TiO}_2$ )/кг массы тела).

В эксперименте исследовали влияние нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  в виде порошка в форме рутила, средний размер наночастиц 15–35 нм. Исследуемое вещество водилось в виде ультрадиспергированной суспензии, полученной путем воздействия ультразвука на порошок  $\text{TiO}_2$  в дистиллированной воде в течение 3 минут.

По окончании эксперимента на 14 и 30 день производили забор крови из хвостовой вены (5 мл) под легким эфирным наркозом. После отстаивания кровь центрифугировали на протяжении 5 минут (при обороте 2000 об/мин). Затем в полученной сыворотке определяли активность аспаратаминотрансферазы, щелочной фосфатазы, глюкозы и амилазы.

Определение биохимических показателей крови проводилось стандартными методами с помощью унифицированных наборов производства ЗАО «Вектор-Бест» на биохимическом полуавтоматическом анализаторе Stat Fax 1904 (США).

Все эксперименты, уход и содержание осуществлялись в соответствии с Европейской конвенцией по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и иных научных целей, «Санитарными правилами по устройству, оборудованию и содержанию экспериментально-биологических клиник от 06.04.1993 и приказом Минздрава РФ № 267 от 19.06.2003 «Об утверждении правил лабораторной практики».

Полученные результаты статистически обрабатывались с помощью пакета прикладных программ Statistica 6.0. Для каждого показателя в исследуемой группе вычисляли среднее арифметическое (М), ошибку среднего арифметического (m). Оценку различий между выборками проводили с использованием t-критерия Стьюдента. Статистически значимыми считали различия при уровне  $p < 0,001$ .

**Результаты и их обсуждение.** Исследование биохимических показателей крови крыс после однократного перорального введения ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$  в дозе 500 мг/кг показало, что у крыс получавших ультрадисперсный  $\text{TiO}_2$  через 14 дней наблюдалось повышение уровня аминотрансфераз (аспартатаминотрансферазы – АСТ, щелочная фосфатазы – ЩФ), глюкозы и амилазы ( $p < 0,001$ ). Выход АСТ и ЩФ из поврежденных органов и тканей в кровяное русло может привести к развитию деструктивных процессов в гепатоцитах, некрозу печени и сердечной мышцы. Наблюдаемая гипергликемия, вероятно, указывает на наличие тяжелых заболеваний печени, которые сопровождаются

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

нарушением гомеостаза глюкозы. Механизмы развития гепатогенной гипергликемии обусловлены нарушениями целого ряда метаболических путей превращения углеводов в печени. Достоверное повышение амилазы (практически в 2 раза), вероятно, может указывать на повреждение ткани поджелудочной железы [6].

Через 30 дней после введения ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$  все изученные параметры возвращались к нормальным (Табл. 1).

Таблица 1.

*Результаты сравнения средних биохимических показателей крови крыс*

Переменные	Контроль	через 14 дней	через 30 дней	T,p
ЩФ, Ед/л	1240,6±85,2	3603,2±72,9	1183,6±22,7	-21,1, < 0,001
Глюкоза, мм/л	10,01±0,32	13,01±0,5	10,2±0,3	-5,3, < 0,001
АСТ, Ед/л	160±6,1	259,8±5,2	161,2±4,9	-12,5, < 0,001
Амилаза, Ед/л	544,7±22,7	1137,8±22,7	539,1±10,5	-22,5, < 0,001

Таким образом, анализ результатов проведенных нами исследований показал, что однократное пероральное введение ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$  в дозе 500 мг/кг возможно оказывает на организм крыс токсическое действие. Выявленные изменения, развивающиеся под влиянием ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$ , носят обратимый характер, о чем свидетельствует постепенное восстановление показателей через 30 дней после начала эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каркищенко Н.Н. Нанобезопасность: новые подходы к оценке рисков и токсичности наноматериалов // Биомедицина. – 2009. – №1. – С. 5–27.
2. Besley J. Expert opinion on nanotechnology: risks, benefits, and regulation // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – 10 (4). – P. 549–558.
3. Hamilton R.F., Wu Nianqiang. Particle length-dependent titanium dioxide nano-materials toxicity and bioactivity // Particle and Fibre Toxicology. – 2009. – 35 (6). – P. 1–11.
4. Мильто И.В. Структура печени, легкого, почек, сердца и селезенки крыс после многократного внутривенного введения суспензии наноразмерных частиц магнетита // Вестник РАМН. – 2012. – № 3. – С. 75–79.
5. Мильто И.В. Про- и антиоксидантная активность плазмы крови и гистология внутренних органов крыс после внутривенного введения наноразмерных частиц магнетита // Биомедицинская химия. – 2013. – Т. 59. – №3. – С. 330–338.
6. Ревякин А.О. Влияние рецептуры «МيوАктив-Спорт» на биохимические и гематологические показатели лабораторных крыс // Биомедицина. – 2012. – №4. – С. 67–69.

**МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЕЧЕНИ КРЫС ПОСЛЕ  
ВНУТРИЖЕЛУДОЧНОГО ВВЕДЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В  
ОСТРОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ**

Л.З. Ахматгараева, Я.А. Акберова, А.У. Багаутдинова, А.Р. Юсупов

Научный руководитель: доцент, к.б.н. Л.А. Шарафутдинова

Башкирский государственный университет, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, 450074

E-mail: [akhmatgaraevalidiya@gmail.com](mailto:akhmatgaraevalidiya@gmail.com)

**MORPHOFUNCTIONAL CHANGES IN LIVER OF RATS AFTER INTRAGASTRIC  
INTRODUCTION ULTRA-DISPERSED TITANIUM DIOXIDE IN THE ACUTE EXPERIMENT**

L.Z. Akhmatgaraeva, Y.A. Akberova, A.U. Bagautdinova, A.R. Yusupov

Scientific Supervisor: associate professor, c.b.s. L.A. Sharafutdinova

Bashkir State University, Russia, Ufa, Zaki Validi str., 32, 450074

E-mail: [akhmatgaraevalidiya@gmail.com](mailto:akhmatgaraevalidiya@gmail.com)

*Studied the morphological changes of the liver in rats after intragastric introduction of ultra-dispersed titanium dioxide in the acute experiment. The experiment was performed on 20 white laboratory rats line «Wistar». The animals of experimental groups were orally administered the ultra-dispersed titanium dioxide in a dose of 500 mg / kg. During the study of liver histology found that the structure of the liver of control rats corresponded norm. 14 days after a single exposure ultra-dispersed TiO<sub>2</sub> in the liver of the experimental group of rats was observed atrophy of hepatocytes, blood filling the veins, various types of degenerative changes. Revealed pathological changes are reversible, as evidenced by the gradual recovery of the structure of the liver 30 days after the start of the experiment.*

**Введение.** Наноматериалы и наночастицы (НЧ), являющиеся продуктом современных нанотехнологий, обладают комплексом уникальных свойств, которые открывают широкие перспективы их промышленного применения. Однако, как и все новые технологии, нанотехнологии несут не только несомненные преимущества, но и потенциальную опасность возможного неблагоприятного воздействия наноматериалов на здоровье человека и природные экосистемы [1].

Несмотря на широкое экспериментальное изучение наноразмерных частиц, все еще нет однозначных представлений о механизмах их фармакокинетики. Мало изучены отдаленные последствия перорального поступления наночастиц TiO<sub>2</sub>. Информация о негативных эффектах наночастиц на организменном уровне плохо систематизирована, сведения о влиянии наноматериалов на ту или иную систему организма часто противоречивы, отсутствуют однозначные представления о механизмах повреждения клеток наноразмерными частицами [2]. Для абсолютного большинства наноматериалов не известны механизмы поступления в организм, биосовместимости, биотрансформации, транслокации в органах и тканях, элиминации и, что особенно важно, их токсичности [3].

Целью данной работы являлось изучение морфофункциональных изменений печени крыс после внутрижелудочного введения ультрадисперсного диоксида титана в остром эксперименте.

**Материалы и методы исследования.** Исследование проведено на базе кафедры Физиологии Человека и Зоологии ГБОУ ВПО «Башкирский Государственный Университет». В качестве экспериментальных животных использовались белые лабораторные крысы линии Wistar половозрелого возраста массой 210 – 350 грамм, которые были разделены на 2 группы: 1-я (10 крыс) – интактные животные; 2-я (20 крыс) – однократное введение ультрадисперсного диоксида титана (500 мг ( $\text{TiO}_2$ )/кг массы тела). Исследовали влияние нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  в виде порошка в форме рутила, средний размер наночастиц 15–35 нм. Исследуемое вещество вводилось в виде ультрадиспергированной суспензии, полученной путем воздействия ультразвука на порошок  $\text{TiO}_2$  в дистиллированной воде в течение 3 минут.

На 14 и 30 дни после начала эксперимента были отобраны образцы печени для морфологического исследования, которые затем фиксировали в 10 %-м растворе формалина, подвергали стандартной спиртовой проводке, заливали в парафин. После депарафинизации срезы толщиной 5–7 мкм, полученные с помощью ротационного микротомы, окрашивали гематоксилином и эозином для обзорного гистологического изучения.

Все эксперименты, уход и содержание осуществлялись в соответствии с Европейской конвенцией по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и иных научных целей, «Санитарными правилами по устройству, оборудованию и содержанию экспериментально-биологических клиник» от 06.04.1993 и приказом Минздрава РФ № 267 от 19.06.2003 «Об утверждении правил лабораторной практики».

**Результаты и их обсуждение.** В ходе изучения гистологической картины печени было установлено, что у контрольных интактных крыс структура печени соответствовала норме. В печеночных клетках просматривались одно или два ядра с хорошо выраженной ядерной оболочкой. Печеночные пластинки разделялись кровеносными синусоидными капиллярами с равномерным просветом, где были видны звездчатые макрофаги и эндотелиальные клетки. Внутريدольковые капилляры сливались в центральные вены. Междольковые желчные протоки покрывал ряд однослойного кубического эпителия, под которым располагался собственный слой соединительной ткани.

Изучение морфологии печени на 14-е сутки после однократного воздействия ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$  в дозе 500 мг/кг показало наличие различных видов дистрофических изменений, выраженных в слабой и средней степени и сопровождающихся атрофией части гепатоцитов (Рис. 1). Отмечено кровенаполнение (Рис. 2) большинства венозных сосудов, являющееся показателем нарушения проницаемости сосудов. Синусоидные капилляры либо были расширены, либо не просматривались между клетками. Печеночные клетки имели одно, реже два крупных ядра с одним или двумя ядрышками. Увеличение числа двуядерных гепатоцитов можно расценивать как проявление процессов регенерации, направленных на восстановление печёночной ткани. Повышение количества функционирующих гепатоцитов свидетельствует об усилении белково-синтетической функции печени, что может расцениваться как единый компенсаторно-приспособительный механизм, направленный на нормализацию структуры и функции органа [4].



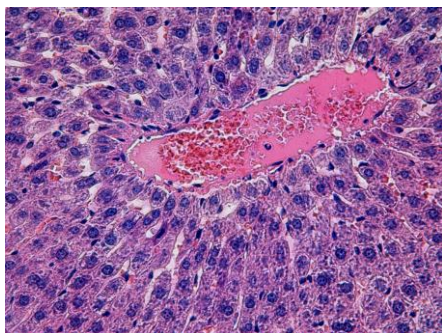


Рис. 1. Структура паренхимы печени крысы через 14 суток после начала эксперимента. Зернистая дистрофия гепатоцитов. Окраска гематоксилином и эозином. Увел.  $\times 400$ .

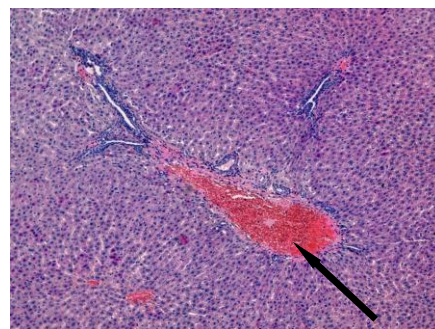


Рис. 2. Структура паренхимы печени крысы через 14 суток после начала эксперимента. Кровенаполнение венозных сосудов ( $\uparrow$ ). Окраска гематоксилином и эозином. Увел.  $\times 100$ .

При гистологическом исследовании, выполненном через 30 дней после начала эксперимента, наблюдалось восстановление морфологической картины печени: уменьшались степень выраженности дистрофии и некроза гепатоцитов, полнокровия сосудов и отека стромы. В просвете синусоидных капилляров были видны звездчатые макрофаги в большом количестве и удлинённые синусоидные эндотелиальные клетки, как и в контрольной группе крыс. Но, тем не менее, выявлялись и признаки патологических процессов в виде кровенаполнения венозных сосудов, инфильтрации отдельных портальных трактов воспалительными клетками, к появлению которых может привести активная форма кислорода, возникшая в ходе нарушения механизма антиоксидантной защиты. Наличие воспалительных процессов и набухания гепатоцитов указывает на то, что наночастицы  $\text{TiO}_2$  могут влиять на проницаемость клеточных мембран гепатоцитов и эндотелиальных кровеносных сосудов.

Таким образом, в ходе проведенного эксперимента, мы установили, что однократное введение ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$ , возможно, оказывает токсическое действие на организм крыс, вызывая существенные отклонения в морфологии печени опытной группы крыс в сравнении с животными контрольной группы. Выявленные патологические изменения, развивающиеся под влиянием ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$ , носят обратимый характер, о чем свидетельствует постепенное восстановление структуры печени через 30 дней после начала эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Besley J. Expert opinion on nanotechnology: risks, benefits, and regulation // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – 10 (4). – P. 549–558.
2. Мильто И.В. Про- и антиоксидантная активность плазмы крови и гистология внутренних органов крыс после внутривенного введения наноразмерных частиц магнетита // Биомедицинская химия. – 2013. – Т. 59. – №3. – С. 330–338.
3. Каркищенко Н.Н. Нанобезопасность: новые подходы к оценке рисков и токсичности наноматериалов // Биомедицина. – 2009. – №1. – С. 5–27.
4. Садовникова В.В. Морфологические изменения в печени крыс при токсическом медикаментозном гепатите и стимуляции репаративных процессов // Морфология. – 2001. – Т. 120. – № 6. – С. 63–65.



## ПОЛУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНОГО ПЕПТИДА UBI<sub>18-35</sub> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕКОМБИНАНТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Д.О. Ащеулова (Бурлакова)

Научный руководитель: доцент, к.б.н., А.Г. Першина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [bur-dar@mail.com](mailto:bur-dar@mail.com)

## RECOMBINANT UBI<sub>18-35</sub> PEPTIDE PRODUCTION

D.O. Ascheulova (Burlakova)

Scientific Supervisor: As. prof., Dr. A.G. Pershina

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

E-mail: [bur-dar@mail.com](mailto:bur-dar@mail.com)

**Annotation.** *Currently, short peptides are widely used in diagnostics. These molecules not only provide the high-avidity binding with target cells but also have smaller sizes in comparison with the proteins. Peptides are nearly invisible to the immune system and are expected to cause minimal or no side effects. Compared with isolation from natural sources and chemical synthesis, recombinant approach offers the most cost-effective technology for large-scale peptide manufacture. The aim of this work was to obtain the recombinant E.coli strain, transformed by vector construction, encoding expression of UBI<sub>18-35</sub> peptide. The UBI<sub>18-35</sub> antimicrobial peptide labeled radionuclide marker can be applied for detection of pathological processes arising from microbial infection.*

### Актуальность

Проблема ранней диагностики заболеваний в последнее время приобретает все большую актуальность. Перспективным направлением является использование коротких пептидов в качестве векторных молекул для целевой доставки контрастного агента, что связано, в первую очередь, с их низкой иммуногенностью [1, 2]. Так, на основе производных антимикробного пептида убиквицидина (UBI) предложен подход к высокоэффективной дифференциальной диагностике микробного воспаления [3]. В настоящее время короткие пептиды получают методом твердофазного синтеза, однако он является трудоемким и высокзатратным. Для масштабирования процесса наработки пептида с целью создания диагностических систем экономически более перспективным представляется метод микробного синтеза с использованием рекомбинантных технологий. Для успешной реализации данного подхода необходимо избежать риски протеолитической деградации пептида внутри микробной клетки и предотвратить негативные эффекты, вызванные пептидом в отношении клетки-продуцента [4]. Целью данной работы было получить вектор для экспрессии АМП UBI<sub>18-35</sub> и оптимизировать условия экспрессии пептида в клетках *E.coli*.

### Материалы и методы

Для получения кодирующей пептид последовательности был выполнен дизайн и синтезированы соответственно две пары олигонуклеотидов (ЗАО Биосинтез) с областью перекрытия 20 п.о., с последующим достраиванием их до двухцепочечной молекулы методом ПЦР. Для преодоления рисков

накладываемых антимикробной активностью пептида, для клонирования UBI<sub>18-35</sub> был выбран вектор pET31b+ (Novagen) обеспечивающий экспрессию пептида в составе белка-слияния с кетостероидизомеразой. Клонирование проводили по стандартным протоколам, рестрикцию, дефосфорилирование проводили согласно инструкции фирмы-производителя (СибЭнзим), выделение и очистку ДНК проводили коммерческими наборами (Evrogen). Успешность получения рекомбинантной плазмиды, содержащей кодирующий пептид участок, была подтверждена методом секвенирования на базе НИИ Генетики (г. Томск) с T7 праймерами (ABI 3130XL, Applied Biosystems). Целевой пептид в составе белка-слияния с кетостероидизомеразой (KSI) экспрессировали в штамме *E.coli* Rossetta DE3 pLysS при варьировании температуры от 25 до 37°C и концентрации ИПТГ от 0.1 mM до 1 mM. В качестве контроля использовали культуры клеток трансформированные плазмидой, не несущей ген целевого пептида. Визуализацию и количественную оценку пептида в составе белка-слияния проводили методом SDS-PAGE электрофореза. Вестерн-блот проводили с антителами Anti-His<sub>6</sub>-Peroxidase (Roche) и последующей хемилюминесцентной регистрацией ChemiFast (Syngene). Очистка целевого пептида в составе белка-слияния осуществлялась методом металл-аффинной хроматографии на NiNTA-агарозе (Qiagen).

### Результаты

Нами был получен рекомбинантный плазмидный вектор, направляющий продукцию антимикробного пептида UBI<sub>18-35</sub> (Рис. 1). Установлено, что успешное клонирование достигается только при условии дублирования вставки (в исходной синтетической последовательности).

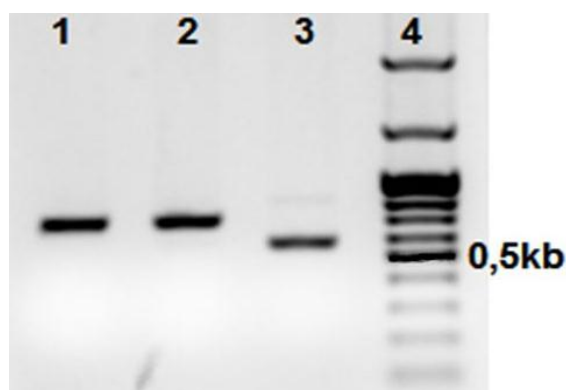


Рис.1. Электрофоретический анализ продуктов ПЦР. Дорожки: 1, 2 – pET31b-2xUBI<sub>18-35</sub> (677 п.о.), 3 – pET31b (~560п.о.), 4 – маркер молекулярного веса M12 (СибЭнзим).

Максимальный уровень экспрессии рекомбинантного пептида в составе белка-слияния с кетостероидизомеразой наблюдали при температуре 28°C и 0.5 mM концентрации ИПТГ (Рис. 2).

Результаты вестерн-блот анализа (Рис.2. В) показали, что до индукции наблюдается экспрессия белка на базальном уровне. Для предотвращения преждевременной транскрипции с T7 промотора клетки выращивали в LB среде с добавлением глюкозы (1% от объема среды) [5], при этом отмечали полное прекращение экспрессии белка до индукции, что было подтверждено вестерн-блот анализом. Целевой пептид в составе белка-слияния был выделен и очищен методом металл-аффинной хроматографии.

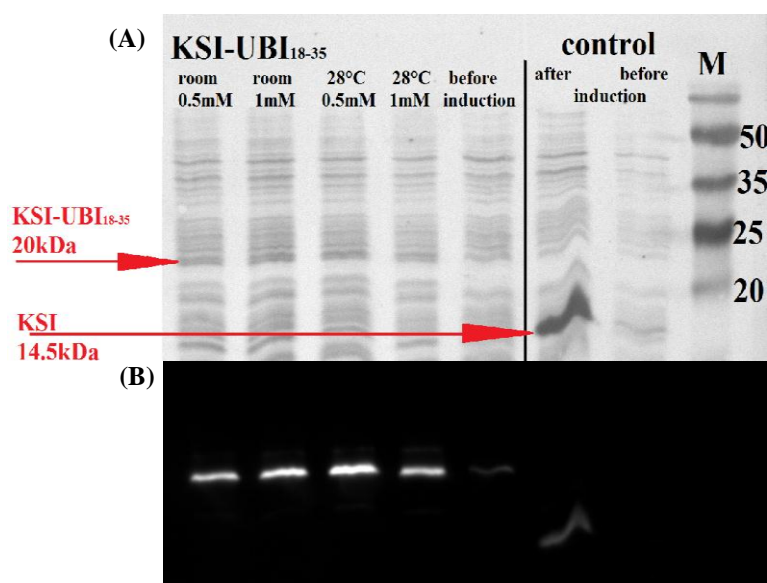


Рис.2. (A) SDS-PAGE электрофорез и (B) Вестерн-блот анализ UBI<sub>18-35</sub> экспрессированного в составе белка слияния с KSI при варьировании температуры и концентрации ИПТГ.

### Заключение

Получен штамм *E.coli* Rossetta DE3 pLysS для экспрессии рекомбинантного антимикробного пептида UBI<sub>18-35</sub> в составе белка-слияния с кетостероидизомеразой (KSI). Подобраны оптимальные условия экспрессии, осуществлена очистка рекомбинантного пептида в составе белка-слияния.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bidwell G.L. Peptides for Cancer Therapy – A Drug Development Opportunity and a Drug. Delivery Challenge // Therapeutic Delivery. – 2012. – Vol. 3. – № 5. – P. 609-621.
2. Fani M. et. al. Radiolabeled Peptides: Valuable Tools for the Detection and Treatment of Cancer // Theranostics. – 2012. – Vol. 2. – № 5. – P. 481-501.
3. Akhtar M.S. et. al. Antimicrobial Peptide 99mTc-Ubiquicidin 29 – 41 as Human Infection-Imaging Agent: Clinical Trial // The journal of nuclear medicine. – 2005. – Vol. 46. – № 4. – P. 567-573.
4. Zorko M. et. al. Production of Recombinant Antimicrobial Peptides in Bacteria // Antimicrobial Peptides. Methods in Molecular Biology. – 2010. – Vol. 618. – P. 61-76.
5. Novy R. et. al. Use of glucose to control basal expression in the pET System // Novagen, Inc. – 2013. – P. 8-10.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА  
НА ОРИЕНТИРОВОЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКУЮ АКТИВНОСТЬ И  
ЭМОЦИОНАЛЬНЫЙ СТАТУС КРЫС**

А.У. Багаутдинова, Я.А. Акберова, Л.З. Ахматгараева

Научный руководитель: доцент, к.б.н. Л.А. Шарафутдинова

Башкирский государственный университет, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, 450074

E-mail: [aygul.bagautdinova.92@mail.ru](mailto:aygul.bagautdinova.92@mail.ru)

**RESEARCH OF INFLUENCE OF ULTRADISPERSE DIOXIDE OF THE TITAN  
ON APPROXIMATE AND RESEARCH ACTIVITY AND EMOTIONAL STATUS OF RATS A.U.**

Bagautdinova, Y.A. Akberova, L.Z. Akhmatgaraeva

Research supervisor: Associate Professor, c.b.s. L.A. Sharafutdinova

Bashkir State University, Russia, Ufa, Zacky Validi St., 32, 450074

E-mail: [aygul.bagautdinova.92@mail.ru](mailto:aygul.bagautdinova.92@mail.ru)

*Influence of ultradisperse dioxide of the titan on approximate and research activity and the emotional status of rats in the Open field test is studied. An animal of skilled group entered TiO<sub>2</sub> in a dose of 500 mg/kg. The analysis of the received results showed that rats of skilled group in 7 days after introduction of ultradisperse TiO<sub>2</sub> have a decrease in approximate and research behavior and depressiveness level increases.*

**Введение**

Наночастицы диоксида титана – одни из наиболее распространенных наночастиц, широко используемых в различных областях, что связано с уникальностью их физико-химических и каталитических свойств. Они применяются для повышения потребительских качеств бумаги, красок, керамики, пищевых продуктов и т.п. [1, 2]. Поскольку в настоящее время контакт человека с наноматериалами становится все более тесным, идет процесс активного изучения влияния наночастиц на живые системы, в том числе и на здоровье человека.

Целью настоящего исследования являлась оценка влияния нанодисперсного порошка диоксида титана на уровни ориентировочно-исследовательского поведения и эмоциональный статус крыс.

**Материалы и методики исследования.** В качестве экспериментальных животных использовались крысы линии Wistar половозрелого возраста массой 180–200 грамм. Животных содержали в вентилируемом помещении при температуре 20°C, при световом режиме 12/12 (освещение с 8.00 ч), на стандартном пищевом рационе вивария, при свободном доступе к воде и пище, в соответствии с правилами, принятыми Европейской конвенцией по защите позвоночных животных, используемых для экспериментальных и иных научных целей [3]. Отобранные животные были взвешены и случайным образом разделены на 2 группы: 1-я (10 крыс) – контрольная группа; 2-я (10 крыс) – однократное пероральное введение ультрадисперсного TiO<sub>2</sub> в дозе 500 мг/кг массы тела.

Исследовали влияние нанодисперсного TiO<sub>2</sub> в виде порошка, представленного в форме рутила, средний размер наночастиц 15–35 нм. Исследуемое вещество вводилось в виде ультрадиспергированной суспензии, полученной путем воздействия ультразвука на порошок TiO<sub>2</sub> в дистиллированной воде в

течение 3 минут. Через 7 дней после перорального введения ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$  проводили тест «Открытое поле» по общепринятой методике [4, 5].

Полученные результаты статистически обрабатывали с помощью пакета прикладных программ Statistica 6.0. Для каждого показателя в исследуемых группах вычисляли среднее арифметическое (М), ошибку среднего арифметического (m). Оценку различий между выборками проводили с использованием t-критерия Стьюдента. Статистически значимыми считали различия при уровне  $p < 0,05$ .

#### Результаты и их обсуждение.

Проведенные нами исследования особенностей поведения в тесте «Открытое поле» показали, что однократное пероральное введение ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$  в дозе 500 мг/кг ведет к снижению ориентировочно-исследовательской активности, о чем свидетельствует уменьшение количества пересеченных квадратов и стоек на периферии, времени обнюхивания. В то же время наблюдалось повышение показателей эмоционального статуса: суммарного количества актов и времени груминга, времени иммобилизации (Табл.1).

Полученные результаты согласуются с ранее проведенными исследованиями [2], в которых изучали нейротропное действие нанодисперсного порошка в дозе 250 мг/кг тела и обнаружили статистически значимое понижение активности крыс опытной группы по сравнению с контрольной.

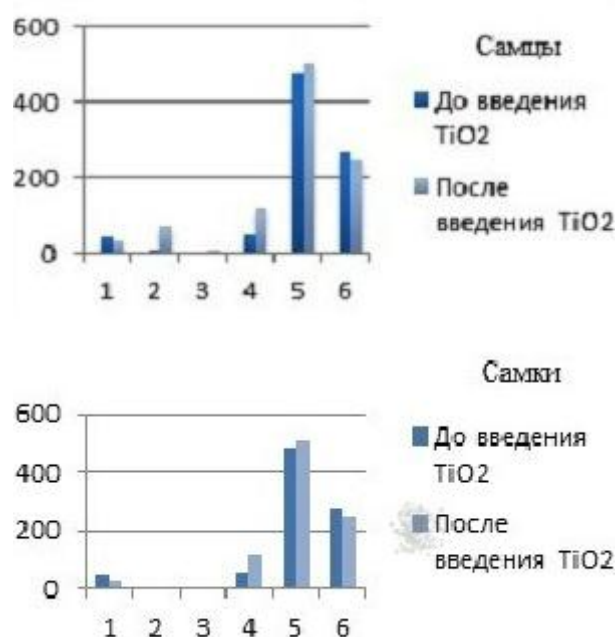


Рис. 1. Сравнение показателей ориентировочно-исследовательского поведения и эмоционального статуса самцов и самок: 1 – количество пересеченных квадратов на периферии; 2 – количество стоек на периферии; 3 – время обнюхивания, с; 4 – суммарное количество актов груминга; 5 – суммарное время груминга, с; 6 – время иммобилизации, с.

Таблица 1.

Результаты сравнения средних показателей ориентировочно-исследовательской активности и эмоционального статуса крыс до и после введения ультрадисперсного диоксида титана в остром эксперименте

Переменные	Самки			Самцы		
	До введения TiO <sub>2</sub>	После введения TiO <sub>2</sub>	T, p	До введения TiO <sub>2</sub>	После введения TiO <sub>2</sub>	T, p
Количество пересеченных квадратов на периферии	63,6 ±7,25	39,86±3,74	2,91, <0,01	42,08±4,53	30,07±3,76	2,04, >0,05
Количество стоек на периферии	18,54±3,05	10,36±11,71	2,34, <0,05	8,48±1,88	6,94±0,82	1,04, >0,05
Суммарное количество актов груминга	8,52±23,73	12,00±1,23	-3,81,<0,01	5,2±1,14	8,00±1,12	-1,76, >0,05
Суммарное время груминга, с	64,23±1,23	162,90±23,73	-2,08, >0,05	50,3±10,72	117,13±19,93	-2,95, <0,01
Время иммобилизации, с	335,48±43,42	376,00±43,42	-0,68, >0,05	481,33±39,5	503,60±36,86	-0,41, >0,05
Время обнюхивания, с	287,29±19,25	258,46±19,25	0,94, >0,05	269,05±35,36	248,08±26,96	0,47, >0,05

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что однократное введение ультрадисперсного TiO<sub>2</sub> оказывает воздействие на ЦНС, выражающееся в снижении ориентировочно-исследовательского поведения и увеличения эмоционального статуса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Besley J. Expert opinion on nanotechnology: risks, benefits, and regulation // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – 10 (4). – P. 549–558.
2. Besov A.S., Krivova N.A., Vorontsov A.V., Zaeva O.B. et al. Air detoxification with nanosize TiO<sub>2</sub> aerosol tested on mice // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 173. – P. 40–46.
3. Кривова Н.А., Заева О.Б., Ходанович М.Ю., Карелина О.А., Гуль Е.В., Зеленская А.Е. Состояние слизистой оболочки желудка, про- и антиоксидантной активности и биохимических показателей крови крыс после скармливания нано- или микрочастиц диоксида титана // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2011. – Т. 14. – №2. – С. 96–109.
4. Каркищенко В.Н., Фокин Ю.В., Казакова Л.Х., Алимкина О.В., Касинская Н.В. Методики изучения физиологических функций лабораторных животных для доклинических исследований в спортивной медицине // Биомедицина, — 2012, – № 4, – С. 15–21.
5. Маркель А.Л. К оценке основных характеристик поведения крыс в тесте «Открытое поле» // Журнал Высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова. – 1981. – Т. 31. – №2. – С. 301–307.

**SILENE COLPOPHYLLA WRIGLEY – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**А.А. Бадулина, Л.Н. Зибарева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Сибирский ботанический сад

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: anna.july@sibmail.com

**SILENE COLPOPHYLLA WRIGLEY – A PROMISING SOURCE OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS**A.A. Badulina, L.N. Zibareva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: anna.july@sibmail.com

**Annotation.** *Species of the genus Silene L. (Caryophyllaceae) are superconcentrators of biologically active substances such as phenylpropanoids, triterpene saponins, and ecdysteroids [1,2]. Species Silene is used in folk medicine and agriculture and serves as an advantageous source of BAS to produce herbal medications of diverse physiological effects [1,3,4]. Many Silene species successfully adapt to various climatic conditions while preserving the ability to biosynthesize BAS. Using UV and MS, present of 23 ecdysteroids were established. Main the ecdysteroids were isolated and identified by HPLC, NMR and HPLC/MS. The comparison against standards showed that the substances isolated are: 20-hydroxyecdysone, polypodine B, ecdysone, 2-desoxyecdysone, 2-desoxy-20-hydroxyecdysone, 20-hydroxyecdysone-2-acetat and intergristerone A [5]. The peak of maximum 20E accumulation in S. colpophylla falls on the beginning of vegetation. An important indicator of species adaptation under uncharacteristic conditions is the retention of ability to synthesize BAS during many years of lifetime or generations.*

Препараты на основе растительных компонентов находят все более широкое применение в медицине. Поиск и изучение растений с высоким содержанием биологически активных соединений становится актуальной задачей для современной науки. Растения рода *Silene* L. представляют значительный интерес в качестве сырья с высоким содержанием биологически активных соединений, таких как экидстероиды, фенилпропаноиды, тритерпеновые сапонины и др. [1,2]. Современные препараты на основе полиоксистероидов обладают анаболической, адаптогенной, радиопротекторной, гемореологической, гипогликемической активностью [1,3,4]. Анализ аккумуляирования биологически активных веществ (БАВ) в растениях является важным фактором для разработки технологических схем заготовки растительного сырья и биотехнологических методик для их промышленного получения.

Изучение *Silene colpophylla* Wrigley проводили в течение трех поколений. Семена были получены из Muséum National d'Histoire Naturelle (Париж, Франция), семена второго и третьего собраны с репродукцией Сибирского ботанического сада. Вид культивируется в условиях юга Западной Сибири с 2009 года. В ходе работы был изучен состав надземной части *S. colpophylla* выделены экидстероиды и С-гликозилированные флавоны, суммарное содержание которых составляет 2,7 и 5,6 % соответственно.



Количество обнаруженных на данный момент экистероидов составило 23 соединения. Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии, ЯМР – спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии идентифицировано семь выделенных экистероидов [5]: 20-гидроксиэкдизон, экдизон, 2-дезоксидизон, полиподин В, интегристерон А, 2-дезоксидизон и 20-гидроксиэкдизон-2-ацетат. Структуры выделенных соединений приведены на рисунке 1.

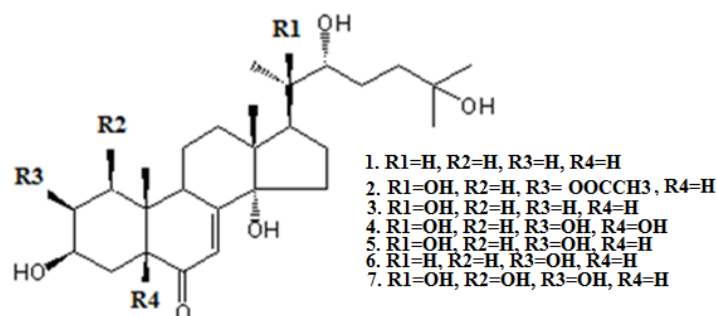


Рис. 1. Структуры экистероидов, выделенных из *Silene colporphylla*: 1 - 2-дезоксидизон, 2 - 20-гидроксиэкдизон-2-ацетат, 3 - 2-дезоксидизон, 4 - полиподин В, 5 - 20-гидроксиэкдизон, 6 – экдизон, 7 - интегристерон А.

Проанализирована динамика содержания экистероидов в надземной части изучаемого вида. Результаты исследования двулетнего растения приведены на рисунке 2. Максимальное содержание экистероидов установлено в период начала вегетации.

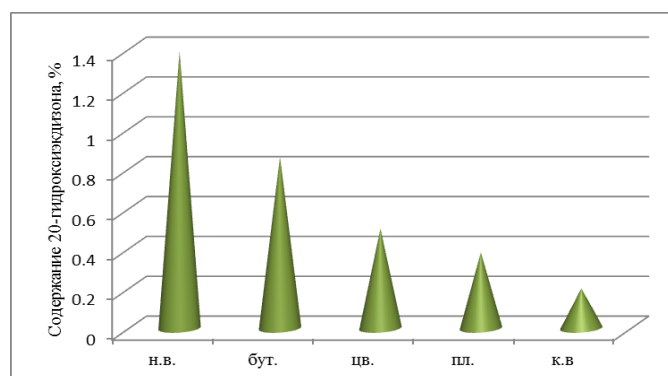


Рис. 2. Сезонная динамика содержания 20-гидроксиэкдизона в надземной части *Silene colporphylla*: н.в. – фаза начала вегетации, бут. – фаза бутонизации, цв. – фаза цветения, пл. – фаза плодоношения, к.в. – фаза конца вегетации

Содержание экистероидов в растениях *S. colporphylla* к концу второго вегетационного сезона резко снижается, что совпадает с моментом созревания семян и гибелью растения. По всей вероятности, это обусловлено биологией развития вида, поскольку в условиях интродукции у него происходит завершение двулетнего жизненного цикла. Ввиду того, что содержание экистероидов в растениях не всегда является определяющим показателем при выборе вида в качестве сырьевой базы, важным является соотношение содержания и биомассы растения. Так уровень экистероидов в начале вегетации в многолетних видах *Silene frivaldszkyana* Hampe, *S. damboldiana* Greuter & Melzh., *S. catholica* (L.) W.T. Aiton является максимальным, однако масса растений в период цветения значительно превышает

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

такую в начальный период вегетации [6]. При интродукционном исследовании *S. colpophylla* было показано, что масса надземной части одного высушенного растения составляет в среднем 7,5 г. Таким образом, масса 20-гидроксиэкдизона, которую можно получить из одного растения составляет 64,5 мг, а выход 20-гидроксиэкдизона на 1 м<sup>2</sup> составляет в среднем 4,8 г. При сравнении с другими близкородственными видами показано, что этот показатель выше в 16 раз, чем у сверхконцентратора экистероидов – *Silene otites* Wibel., и соизмерим с такими перспективными видами как *Silene roemerii* Friv. и *S. sendtneri* Boiss. Показано, что в период цветения содержание 20-гидроксиэкдизона в подземной части растений второго года жизни 0,11%, что составляет около 18% от общего количества экистероидов в данной фазе. Вследствие этого рекомендуется в качестве растительного сырья использовать все части растения. Кроме того, сбор всех частей растений позволит проводить быструю очистку и уборку на используемой территории, а так же уменьшить времязатраты на подготовку сырья к получению БАВ.

Данные полученные для ряда поколений воспроизводимы, и указывают на возможность биосинтеза экистероидов в данных условиях у *S. colpophylla* в течение продолжительного времени.

Таким образом, адаптационные способности *S. colpophylla* – эндемика, произрастающего в юго-восточной части Франции и на сопредельных территориях, а также его состав и уровни аккумулируемых экистероидов свидетельствуют о перспективности его использования в качестве источника биологически активных соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zibareva L., Volodin V., Saatov Z., Savchenko T., Whiting P., Lafont R., Dinan L. Distribution of phytoecdysteroids in the *Caryophyllaceae* // *Phytochemistry*. – 2004. – Vol. 64. – №. 2 – P. 499 – 517.
2. Дармограй В.Н. Фармакогностическое изучение некоторых видов семейства гвоздичных и перспективы использования их в медицинской практике: дис. в виде доклада ...д-ра фармац. наук: 15.00.02 – Рязань, 1996. – 92 с.
3. Плотников М.Б., Алиев О.И., Васильев А.С., Маслов М.Ю., Суслов Н.И., Зибарева Л.Н. Гемореологическая и церебропротекторная активность экстракта *Lychnis chalcidonica* L. при ишемии мозга у крыс // *Бюл. эксперим. биол. и мед.* – 2005. – № 1. – С. 68 – 71.
4. Сыров В.Н. Сравнительное изучение анаболической активности фитоэкистероидов и стеранаболов в эксперименте // *Химико – фармацевтический журнал*. – 2000. – Т. 34, – № 4. – С. 31 – 34.
5. Zibareva L., Seliverstova A., Suksamrarn A., Morozov S., Chernayk E. Phytoecdysteroids from the Aerial Part of *Silene colpophylla* // *Chemistry of Natural Compounds*. – 2014. – Vol. 50, – № 3. – P. 571–572.
6. Зибарева Л.Н. Фитоэкистероиды растений семейства *Caryophyllaceae*. – Издательство Lambert (Германия), 2012. – 195 с.

### ОПТИМИЗАЦИЯ ПЦР ДЛЯ МЕТОДА INTER SIMPLE SEQUENCE REPEAT (ISSR)

Е.Ж. Баяхметов, П.Д. Гудкова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [eugenebayahmetov@gmail.com](mailto:eugenebayahmetov@gmail.com)

### PCR OPTIMIZATION FOR INTER SIMPLE SEQUENCE REPEAT (ISSR) METHOD

E.Z. Bayahmetov, P.D. Gudkova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [eugenebayahmetov@gmail.com](mailto:eugenebayahmetov@gmail.com)

**Annotation.** *PCR optimization for ISSR primers is a key factor to obtain accurate and reproducible results for gene mapping, studying the genetic structure of populations, plant passporting, phylogenetic analysis. Changing temperature conditions, the amount of amplification cycles and concentration of reaction mixture components is allowed to vary the number of bands obtained by this method. This article shows how to adjust the profile of DNA ISSR-fragments by PCR for genus Stipa L.*

Метод ISSR (Inter Simple Sequence Repeat) известен уже более 20 лет [1, 2]. Наряду с технологиями RAPD (Random Amplified Polymorphic DNA) [3], SSR (Simple Sequence Repeats) [4] и AFLP (Amplified Fragment Length Polymorphism) [5], ISSR позволяет анализировать полиморфизм генома. При этом маркеры, основанные на межмикросателлитных последовательностях, обладают рядом преимуществ – простота использования, низкая стоимость и небольшое количество исходного генетического материала для амплификации, а также более высокая воспроизводимость и специфичность [6, 7, 8].

Установлено, что все виды микросателлит (от моно до гексануклеотидных повторов) находятся в большом количестве в некодирующих областях растений, животных и других эукариотических организмов [9]. Это объясняет широкое применение метода ISSR для картирования геномов, изучения генетического состава популяций, паспортизации растений, а также в филогенетических исследованиях.

Праймеры ISSR состоят из коротких 2–4 tandemных повторов, общей длиной 15–24 нуклеотида и одного селективного нуклеотида на 3'-конце [10], при этом температура отжига, зависящая от GC-состава, как правило, находится в пределах 45–65 °C.

Настоящая статья посвящена влиянию различных параметров полимеразной цепной реакции на специфичность и воспроизводимость амплификации на примере образца вида *Stipa lessingiana* Trin. et Rupr. рода *Stipa* L. (Poaceae).

### Материалы и методы

В качестве объекта исследования был взят гербарный материал *Stipa lessingiana* 2014 года. Выделение геномной ДНК производилось согласно протоколу коммерческого набора DiamondDNA Plant Kit D. Выделенная ДНК растворялась в 100 мкл ТЕ-буфера. Концентрацию и качество выделенной ДНК

оценивали, используя спектрофотометрическое отношение поглощения света при длинах волн 230, 260 и 280 нм с помощью спектрофотометра P330 (Implen, Германия).

Для амплификации были использованы три ISSR праймера – M2 ((AC)<sub>8</sub>YG), HB14 ((CTC)<sub>3</sub>GC) и 17899B ((CA)<sub>6</sub>GG). При оптимизации условий были протестированы несколько параметров ПЦР: количество циклов (20, 25, 30, 35, 40), температура отжига праймеров (от 48 до 58 °C, 8 вариаций), а также компоненты реакционной смеси: ДНК (количество от 0,63 до 200 нг на реакцию, 9 вариаций), MgCl<sub>2</sub> (концентрация от 1,5 mM до 8,5 mM, 8 вариаций), праймер (0,04 до 5,33 мкМ, 8 вариаций), dNTPs (от 0,025 до 6,4 mM, 9 вариаций), Taq-полимераза (от 0,31 до 2,5 еа, 4 вариации). Реакция без ДНК была использована как отрицательный контроль. Достоверность ДНК-спектров проверялась трехкратной постановкой ПЦР.

Для полимеразной цепной реакции использовались реактивы фирмы Thermo Scientific, общий объем готовой реакционной смеси составил 15 мкл: ПЦР-буфер – 1,5 мкл (10x с KCl и 15 mM MgCl<sub>2</sub>); dNTPs – 0,12 мкл (25 mM); MgCl<sub>2</sub> – 0,6 мкл (25 mM); Taq-полимераза – 0,25 мкл (5 еа/мкл); ISSR праймер – 1 мкл (10 mM); dH<sub>2</sub>O – 9,53 мкл; образец ДНК – 1 мкл (10 нг).

ПЦР проводили в программируемом термоциклере Thermal Cycler S1000 (Bio-Rad, США). Условия амплификации: первичная денатурация ДНК – 3 мин при 95 °C, затем 35 циклов, включающих три этапа: 30 с при 95 °C, 30 с при 50 °C, 1 мин при 72 °C; финальная достройка цепей – 10 мин при 72 °C, затем охлаждение до 4 °C.

Электрофоретическое разделение продуктов ПЦР проводили в течение 3 часов при напряжении 70 В с помощью горизонтальных камер SE-1 и SE-2 фирмы Helicon в 1,5 %-м, 1,9 %-м и 2,25 %-м агарозных гелях с добавлением бромистого этидия. В качестве буферного раствора использовали 1x TAE. Последующая визуализация проходила на системе гель-документирования Universal Hood II (Bio-Rad, США).

### Результаты и обсуждение

Были исследованы несколько параметров полимеразной цепной реакции, способные оказать влияние на воспроизводимость и качество профиля ISSR-фрагментов ДНК. Для всех трех праймеров (M2, HB14 и 17899B) установлено, что число и четкость бэндов лучше всего регулируется изменением температуры отжига, а также концентрациями Taq-полимеразы и MgCl<sub>2</sub>, в то время как количество исходной ДНК-матрицы наименьшим образом сказывается на спектре ПЦР-продуктов.

При выборе оптимальной температуры отжига следует учитывать, что при низкотемпературном отжиге увеличивается неспецифичная амплификация, приводящая к артефактным полосам при визуализации [11, 12].

Полученные результаты демонстрируют, что воспроизводимые профили ISSR-фрагментов ДНК могут быть получены в широком диапазоне условий эксперимента. При этом лучшие результаты амплификации были получены в присутствии 10 нг геномной ДНК; 0,67 мкМ праймера; 2,5 mM MgCl<sub>2</sub>; 0,2 mM dNTPs; 1,25 е.а. Taq-полимеразы; 10x ПЦР-буфера, количестве циклов – 30, температуре отжига для всех трех праймеров – 50 °C. Наилучшие результаты визуализации получены при постановке электрофореза в 2,25%-м агарозном геле, при этом диапазон полученных бэндов составил от 200 до 1000 п.н. в зависимости от праймера.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Meyer W., Mitchell T.G., Freedman E.Z., Vilgalys R. Hybridization probes for conventional DNA fingerprinting used as single primers in the polymerase chain reaction to distinguish strains of *Cryptococcus neoformans* // J Clin Microbiol. – 1993. – № 31. – P. 2274–80.
2. Zietkiewicz E., Rafalski A., Labuda D. Genome fingerprinting by simple sequence repeat (SSR) – anchored polymerase chain reaction amplification // Genomics. – 1994. – № 20. – P. 176–183.
3. Williams J.G.K., Kubelik A.R., Livak K.J., Rafalski J.A., Tingey S.V. DNA polymorphisms amplified by arbitrary primers are useful as genetic markers // Nucleic Acids Res. – 1990. – № 18. – P. 6531–6535.
4. Tautz D. Hypervariability of simple sequences as a general source for polymorphic DNA markers // Nucleic Acid. Res. – 1989. – № 17. – P. 6463–6471.
5. Vos P., Hogers R., Bleeker M., Reijans M., van de Lee T., Hornes M., Frijters A., Pot J., Peleman J., Kuiper M., Zabeau M. AFLP: a new technique for DNA fingerprinting // Nucleic Acid. Res. – 1995. – № 11. – P. 4407–4414.
6. Galvan M.Z., Bornet B., Balatti P.A. and Branchard M. Inter simple sequence repeat (ISSR) markers as a tool for the assessment of both genetic diversity and gene pool origin in common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) // Euphytica. – 2003. – № 132. – P. 297–301.
7. Korbin M., Kuras A. and Urawicz E. Fruit plant germplasm characterisation using molecular markers generated in RAPD and ISSR PCR // Cell Mol. Biol. Lett. – 2002. – № 7(2B). – P. 785–794.
8. Yang W.P., Oliveira A.C., Godwin I., Schertz K. and Bennetzen J.L. Comparison of DNA marker technologies in characterizing plant genome diversity: variability in Chinese sorghums // Crop Sci. – 1996. – № 36. – P. 1669–1676.
9. Metzgar D., Bytof J., Wills C. Selection against frameshift mutations limits microsatellite expansion in coding DNA // Genome Research. – 2000. – № 10. – P. 72–80.
10. Kalendar R., Grob T., Regina M., Suoniemi A., Schulman A. IRAP and REMAP: Two new retrotransposon-based DNA fingerprinting techniques // Theor Appl Genet. – 1999. – № 98. – P. 704–711.
11. Hyndman D.L. and Mitsuhashi M. PCR primer design // Methods Mol. Biol. – 2003. – № 226. – P. 81–88.
12. Roux K.H. Optimization and troubleshooting in PCR // PCR Methods Appl. – 1995. – № 4. – P. 185–194.

**ВЛИЯНИЕ ВЧМР ПЛАЗМЫ НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ  
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК**Н.Н. Богомолова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: bogomolova.natash@gmail.com

**INFLUENCE OF RF MAGNETRON PLASMA ON MORPHOLOGY AND THE SURFACE  
STRUCTURE BIORESORBABLE POLYMER FILMS**N.N. Bogomolova

Scientific Supervisor: As. Prof., Ph.D., S.I. Tverdokhlebov

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

E-mail: bogomolova.natash@gmail.com

***Аннотация.** Поверхность биорезорбируемого полимера (полимолочной кислоты) модифицирована методом высокочастотного магнетронного распыления твердотельной мишени из гидроксипатита. Воздействие плазмы и осаждение материала мишени на полимерную плёнку приводит к изменению морфологии её поверхности, увеличению шероховатости и кристалличности. Изменение морфологии поверхности пленок полимолочной кислоты связано с различной устойчивостью к воздействию плазмы аморфных и кристаллических фаз полимера. Рентгеноструктурным анализом подтверждено увеличение степени кристалличности полимера под действием ВЧМР плазмы.*

The most perspective bioresorbable material is polylactic acid (poly(l-lactide), PLLA) [1]. PLLA is a polymer with the degree of crystallinity dependent on the molecular weight and polymer treatment parameters. Polylactic acid is biocompatible and degrades into non-toxic components with a well-described degradation rate *in vivo*. However, the low roughness and high hydrophobicity limits the possibility of using polylactic acid. Applications of biodegradable materials such as poly(l-lactide) (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> and polycaprolactone (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> in an environment where attachment and proliferation of cells is important necessitate specific surface properties, namely, the surface roughness, to be within tens of nm (normally in 20–80 nm range and tailored to a specific cell line) and to be highly hydrophilic [2].

Modification of the surface by deposition of thin biocompatible calcium phosphate coatings by radio-frequency (RF) magnetron sputtering of solid targets solves this problem [3]. The method makes it possible to actively influence the surface, creating a high roughness in micro- and nano-scale and modify the structure of the polymer. Polymer films were prepared from a 4% solution of the polymeric material (Poly (l-lactide) PURASORB® PL 65, Purac) in dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Panreac Química S.L.U.). The polymer solution of 12 (±1) g was placed in a specially designed glass bath with a polished bottom and left at room temperature. After 24 h when most of the solvent had vaporized, the polymer films were removed from the bath using milli-Q water. Then the formed polymer films were placed into a vacuum chamber with initial pressure of 10<sup>-3</sup> Pa and temperature of 25 °C for 24 h to remove the residual solvent.



The PLLA films were treated on the magnetron installation designed and constructed in Hybrid biomaterials laboratory. The magnetron has an elongated electrode that is placed horizontally into the vacuum chamber and was used with a target that is made of the hydroxyapatite powder ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ). The installation has RF generator with a maximum power of 4 kW and an operating frequency of 13,56 MHz. For treatment of PLLA films argon was used as the working gas with the pressure of 0,3 Pa, specific RF power was set to 5 W/cm<sup>2</sup> and target-to-substrate distance was 50 mm. Treatment duration was 30, 60 and 150 s.

Film surface topology was studied using atomic force microscopy (AFM) (Solver-HV, NT-MDT) in air at RT under the tapping mode; Gwyddion 2,25 package was used to estimate root mean square values of surface roughness,  $R_{ms}$ . The investigation of the crystal structure of the samples was conducted by X-ray diffraction (XRD) analysis using a Shimadzu XRD 6000 diffractometer. The samples were irradiated with monochromatic Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) produced using the accelerating voltage of 40 kV and the beam current of 30 mA. The scanning angle range, scanning step size and signal collection time were 6–35°, 0,02° and 1,5 second respectively. The average size of the crystals ( $l_c$ ) of the samples was calculated using the Debye–Scherrer equation:

$$l_c = \frac{k\lambda}{\cos\theta\sqrt{\beta^2 - \beta_r^2}},$$

where  $\lambda$  is the wavelength of the incident radiation,  $\beta$  the width of the reflection at half height,  $\beta_r$  is the broadening reflex of the apparatus,  $\theta$  is the angle of diffraction and  $k = 0,9$ .

Fig. 1 shows AFM images of the surface of the investigated samples for different plasma treatment times. Fig. 1(a) shows that non-modified PLLA surface has no significant cavities and protrusions. The AFM study of the surface shows the change in morphology and the increase in PLLA surface roughness with increasing the plasma treatment time (Table 1). At 150 second of the plasma treatment (Fig. 1(d)) the surface of PLLA has a brain-like appearance with a higher surface roughness. During the interaction of the PLLA surface with high-energy plasma particles, amorphous regions are less stable than crystalline. As a result, there is a destruction of predominantly amorphous regions of the polymer under the plasma influence.

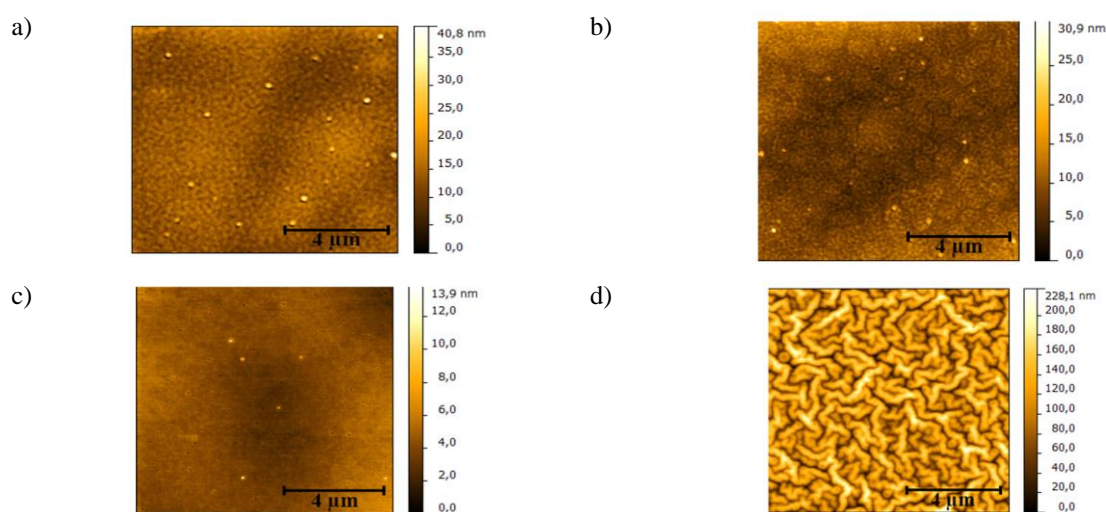


Fig. 1. AFM images of the PLLA surface at different plasma treatment times: 0 s (non-modified) (a), 30 s (b), 60 s (c) and 150 s (d)



Table 1

Surface roughness for untreated and samples treated in plasma for 30, 60 and 150 s

Plasma exposure time, $t$ (s)	0	30	60	150
Surface roughness, $R_{ms}$ (nm)	0,79	1,67	2,25	32,7

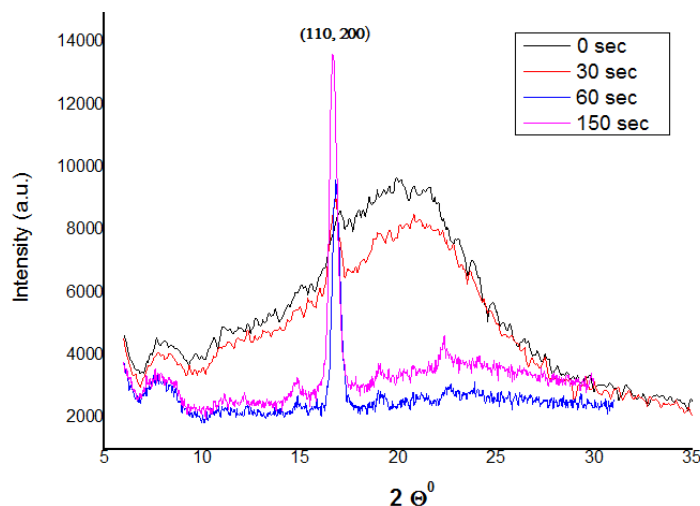


Fig. 2. XRD results of the investigated samples

X-ray diffraction intensity of the reflection is not observed before the treatment of the polymeric coating due to its amorphous structure. Fig. 2 shows changes of the reflections for treated films. Earlier in [4] it was shown that calcium phosphate coatings have an amorphous structure. There is a shift of reflex (110/200) to the region of  $16,6\text{--}16,7^\circ$  due to crystallization of the polymer film. The crystal size for 30 s treatment is less than 10 nm, for 60 and 150 s treatment times the crystal size is  $16,6 \pm 0,4$  and  $21,1 \pm 0,3$  nm, respectively.

Thus, PLLA crystallization processes in the formation of the surface relief play an important role when the time of the interaction between PLLA surface and plasma is significant.

## REFERENCES

1. Roether J.A., Boccaccini A.R., Hench L.L., Maquet V., Gautier S., Jérôme Hench R. Development and in vitro characterisation of novel bioresorbable and bioactive composite materials based on polylactide foams and Bioglass® for tissue engineering applications // *Biomaterials*. – 2002. – V.23. – №18. – P.3871–3878.
2. H. Tian, Z. Tang, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing. Biodegradable synthetic polymers: preparation, fictionalization and biomedical application // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – V.37. – P.237–280.
3. Tverdokhlebov S.I., Bolbasov E.N., Shesterikov E.V., Malchikhina A.I., Novikov V.A., Anissimov Y.G. Research of the surface properties of the thermoplastic copolymer of Vinilidene Fluoride and Tetrafluoroethylene modified with radio-frequency magnetron sputtering for medical application // *Applied surface science*. – 2012. – V.263. – P.187–194.
4. Boyd A.R., O'Kane C., Meenan B.J. Control of calcium phosphate thin film stoichiometry using multi-target sputter deposition // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V.233. – P.131–139.

## МЕЛАТОНИН - РЕГУЛЯТОР РОСТОВЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТЕНИЯХ

Е.В.Бойко, И.Ф. Головацкая

Научный руководитель: профессор, д.б.н. И.Ф. Головацкая

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [CaterinaSoloveva@gmail.com](mailto:CaterinaSoloveva@gmail.com)

## MELATONIN – REGULATOR OF GROWTH PROCESSES IN PLANTS

E.V.Boyko, I.F. Golovatskaya

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.F. Golovatskaya

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [CaterinaSoloveva@gmail.com](mailto:CaterinaSoloveva@gmail.com)

**Annotation.** *The growth of Triticum aestivum L. coleoptiles in darkness and 7-day-old seedlings of Arabidopsis thaliana (L.) Heynh. (Col and axr1) under selective light was studied. We discovered that melatonin influences on elongation of plants axial organ.*

Мелатонин является гормоном, который ответственен за регуляцию смены сна и бодрствования у человека и животных, поэтому его и называют «гормоном сна». Он синтезируется в клетках различных органов. Ритм секреции мелатонина в пинеальной железе и клетках зрительной системы совпадает с суточным ритмом «свет-темнота», тогда как в остальных клетках мелатонин-продуцирующий процесс не зависит от освещённости. Молекула мелатонина обладает рядом важных свойств, таких как высокая окислительная и антиоксидантная способности, амфифильность, последняя позволяет преодолевать тканевые барьеры [1].

Содержание мелатонина в организмах разного уровня существенно варьирует. В некоторых организмах количество мелатонина превышает на несколько порядков его уровень у позвоночных. Так, у человека максимальное количество мелатонина приходится на ночное время и составляет примерно 1,4 нМ, тогда как у динофлагеллят уровень колеблется от 20 нМ до 10 мкМ и может резко возрасти в ответ на изменение температуры к миллимолярному диапазону. У дрожжей уровень мелатонина зависит от наличия его предшественника, аминокислоты – триптофан, и может вырасти до 40 мкМ. Содержание мелатонина в растениях слабо зависит от таксономической принадлежности и очень сильно варьирует в диапазоне от 9,5 (*Asparagus officinalis*) до 5288,1 пг/г ткани (*Festuca aurundinacea*), что усложняет интерпретацию функций этого вещества в растении. В царстве растений, также как и у животных, был отмечен колебательный характер секреции мелатонина. Так, уровень мелатонина у *Chenopodium rubrum* показывает суточные колебания с увеличением в течение ночи и снижением в течение дня. Такой ритм является фотопериод-зависимым [2].

Показана зависимость концентрации мелатонина в растении от солнечного излучения. Максимальное значение концентрации мелатонина в *Glycyrrhiza uralensis* наблюдали при воздействии на растение УФ-В излучения (280–315 нм). Предполагают, что это вещество играет защитную роль от окислительного повреждения, причиненного УФ – облучением [3]. На растениях водного гиацинта установили, что

предшественником мелатонина в растениях является аминокислота триптофан. При выращивании растений с добавлением экзогенного триптофана уровень мелатонина в них значительно повышался по сравнению с контролем [4]. Известно, что триптофан является также предшественником хорошо изученного гормона растений индолил-3-уксусной кислоты (ИУК). Существование общих звеньев в пути биосинтеза этих двух соединений, позволяет предполагать взаимосвязь между ними. В связи с этим целью наших исследований было выявление возможного взаимодействия мелатонина и ИУК в регуляции роста растений.

Изучение активности действия экзогенных гормонов ИУК и мелатонина проводили на компетентной к ИУК биологической системе – coleoptiles пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Иргина. Для этого из coleoptiles выделяли зону растяжения, наиболее чувствительную к ИУК и помещали в раствор, содержащий разные концентрации отдельных веществ и их смеси. В качестве объекта исследования также служили 7-дневные проростки модельного растения *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. экотипа Columbia дикого типа Col и его мутантной линии *axr1*. Предполагают, что мутации по гену *AXR1* (*AUXIN RESISTANT 1*) обуславливают нарушение или механизма действия ауксина на растительные клетки или его полярного транспорта, результатом чего является патология развития растения. Получены данные, показывающие, что ген *AXR1* кодирует белок, связанный с убиквитин-активирующим ферментом E1 – ферментом протеолиза белков [5], а не рецептор к ауксину, как считалось ранее. Проростки *A. thaliana* культивировали *in vitro* на синем (CC) и красном (KC) свете на питательной среде Мурасиге–Скуга (MS), в которую перед высевом стерилизованных семян добавляли исследуемые вещества, такие как ИУК, мелатонин или ИУК + мелатонин.

Сравнение действия одной ИУК на процессы растяжения coleoptiles пшеницы в темноте с совместным действием гормонов (рис.1) показало усиление эффекта высоких концентраций ауксина в присутствии мелатонина. Более эффективными были низкие концентрации мелатонина. Полученные результаты свидетельствуют об изменении чувствительности coleoptiles к ИУК под влиянием мелатонина.

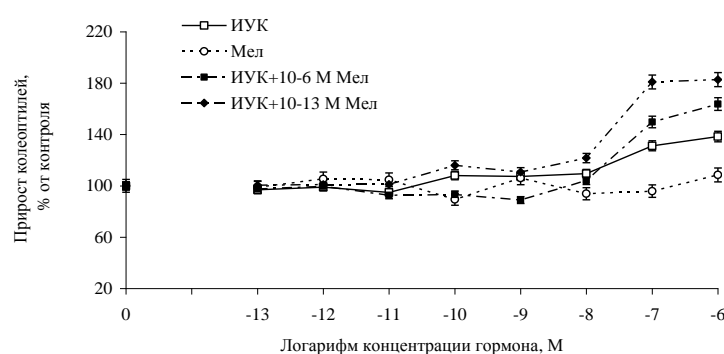


Рис. 1. Влияние различных концентраций гормонов на прирост coleoptiles *Triticum aestivum* L.

На CC экзогенная ИУК тормозила растяжение гипокотилей обеих линий, тогда как мелатонин незначительно ингибировал этот процесс у мутанта. При совместном же действии гормонов у дикого типа мелатонин снимал ингибирующий эффект ауксина, в противоположность этому у мутанта ингибирование было еще сильнее (рис. 2), происходило сложение эффектов ИУК и мелатонина.

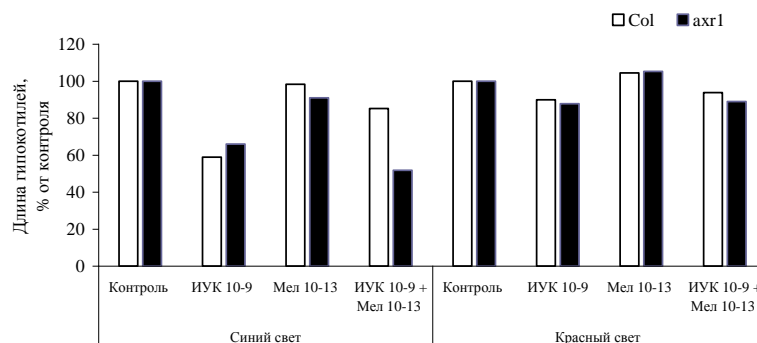


Рис. 2. Влияние различных концентраций гормонов (в молях) на длину гипокотилия 7-дневных проростков *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. на синем и красном свете

На КС действие экзогенного ауксина и смеси веществ проявилось в одинаковом небольшом ингибировании роста гипокотилия у проростков дикого типа и его мутанта (рис.2). Это свидетельствовало об активации на КС другой регуляторной световой системы, не задействующей продукты гена *AXR1*.

Таким образом, установили взаимодействие мелатонина и ИУК в регуляции роста растяжением осевых органов растений *T. aestivum* и *A. thaliana* на начальных этапах онтогенеза. Отмеченные различия эффектов гормонов на СС и КС во многом зависели от регуляторных систем проростков, контролируемых селективным светом, включая изменение уровня эндогенных гормонов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anisimov V.N. Light pollution, reproductive function and cancer risk // *Neuroendocrinology Lett.* – 2006. – Vol. 27. – № 1–2. – P. 35–52.
2. Kolar J. Melatonin: occurrence and daily rhythm in *Chenopodium rubrum* // *Phytochemistry* – 1997. – Vol. 44. – P. 1407–1413.
3. Afreen F. Melatonin in *Glycyrrhiza uralensis*: response of plant roots to spectral quality of light and UV-B radiation // *Journal of Pineal Research.* – 2006. – Vol. 41, is. 2. – P. 108–115.
4. Tan D.X. Novel rhythms of N1-acetyl-N2-formyl-5-methoxykynuramine and its precursor melatonin in water hyacinth: importance for phytoremediation // *Journal FASEB* – 2007. – Vol. 21. – P. 1724–1729.
5. Lincoln C. Growth and development of the *axr1* mutants of *Arabidopsis* // *Plant Cell* – 1990. – Vol. 2. – P. 109–113.

**РЕПАРАЦИЯ СЕМЕННИКОВ И СОСТОЯНИЕ ИХ ТУЧНОКЛЕТОЧНОЙ ПОПУЛЯЦИИ  
ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРЕДНИЗОЛОНА**

А.Ю. Бухарина, И.Г. Иванова, Ю.С. Храмцова

Научный руководитель: доцент, к.б.н. Ю.С. Храмцова

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,

Институт иммунологии и физиологии УрО РАН

Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620002, ул. Первомайская, 106, 620049

E-mail: bucharik08@mail.ru

**REPAIR OF THE TESTES AND CONDITION OF THEIR MAST CELLS POPULATION UNDER  
THE INFLUENCE OF THE PREDNISOLONUM**

A.Y. Bukharina, I.G. Ivanova, Y.S. Khramtsova

Scientific Supervisor: Assistant Professor, PhD. Y.S. Khramtsova

Ural Federal University named after the First President of Russia B.N.Yeltsin, Institute of Immunology and

Physiology Ural Branch of the Russian Acad. Sci.

Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19, 620002, Pervomayskaya str., 106, 620049

E-mail: bucharik08@mail.ru

***Annotation.** It is revealed that population of the mast cells in the testicles plays an essential role in processes of the reparative regeneration of the testicles. Prednisolonum impacts on functional activity of the mast cells in testicles, reducing an index of their degranulation. It leads to improvement of the reparative processes in the testicles and to faster structural and functional restoration of the damaged organ.*

Иммунные клетки участвуют в поддержании иммунного гомеостаза в яичках и обеспечивают нормальное протекание сперматогенеза [1]. Тучные клетки являются неотъемлемой частью иммунного микроокружения семенников [2], но в то же время увеличение популяции тучных клеток связано с расстройствами сперматогенеза и фиброзом яичек [3, 4]. Известно, что глюкокортикоидные препараты имеют иммуносупрессивное действие, но их действие на количественные и качественные показатели тучных клеток в семенниках при острой травме не установлено. Данные сведения позволили бы установить точную роль тучных клеток в репаративной регенерации семенника, а также выяснить механизмы ее нарушения. В связи с вышесказанным целью данной работы является определение репарации семенников и состояния их тучноклеточной популяции под влиянием «Преднизолон».

**Материалы и методы.** Исследование проводили на крысах линии Вистар половозрелого возраста. Экспериментальные животные были разделены на 3 группы: 1) интактные животные (n=10); 2) животные, которым проводили прокол правого семенника иглой диаметром 3 мм с последующим наложением шва на поврежденный участок (n=10); 3) животные, которым проводили односторонний прокол семенника по методике экспериментальной группы и вводили препарат «Преднизолон» в дозе 4 мг/кг массы тела в течение 7 суток (n=10). Забор семенников проводили на 7 и 30 сутки после воздействия. После фиксации в 10 % формалине и проводки в спиртах восходящей концентрации делали парафиновые срезы толщиной 5 мкм. На препаратах измеряли показатели, свидетельствующие о ходе

репарации в семенной железе: 1) диаметр семявыносящего канальца; 2) площадь поперечного сечения семенного канальца; 3) средний индекс сперматогенеза 4) среднее число сперматогониев в канальце; 5) сперматоцитограмма 6) количество нефункционирующих канальцев.

Для подсчёта тучных клеток срезы семенников окрашивали Азуром II (ортохроматическое окрашивание кислых сульфатированных гликозаминогликанов в ярко-синий цвет). Плотность тучных клеток определяли с помощью светового микроскопа при увеличении в 400 раз. Подсчет клеток производили на 100 клеток. Типирование клеток производили при иммерсионном увеличении (в 1000 раз). Тучные клетки типировали по интенсивности окрашивания и содержанию гранул в цитоплазме. Функциональную активность тучных клеток - степень дегрануляции оценивали, как отношение числа полностью дегранулированных клеток к общему числу анализируемых клеток, выраженное в процентах. Для оценки функционального состояния семенников проводили исследование уровня общего тестостерона в крови хемилюминесцентным методом на анализаторе "ADVIA Centaur XP" (Siemens, США). Статистическую обработку данных проводили с использованием непараметрических методов статистики («Statistica 7.1») Сравнение групп выполняли с использованием критерия Манна-Уитни. Различия считали достоверными при  $p < 0,05$ .

**Результаты и их обсуждение.** При механическом повреждении целостности семенника путем прокола развиваются интенсивные и неугасающие спустя месяц процессы деструкции органа: появление нефункционирующих канальцев, снижение числа нормальных сперматогоний в канальцах, а также падение индекса сперматогенеза. Несмотря на это уровень тестостерона в крови остается на уровне интактных животных. Введение препарата «Преднизолон» животным с повреждением семенника оказывает в целом благоприятное влияние на ход репаративной регенерации. По сравнению с группой без препарата в группе с «Преднизолоном» достоверно выше средний диаметр семенных канальцев ( $0,26 \pm 0,01$  и  $0,37 \pm 0,05$  соответственно), а также средний индекс сперматогенеза ( $2,16 \pm 0,3$  и  $2,93 \pm 0,07$  соответственно). Кроме этого, достоверно увеличилось количество нормальных сперматогоний в поврежденном семеннике уже на 7 сутки ( $36,67 \pm 4,53$  и  $65,6 \pm 2,7$  соответственно). Однако даже через 30 сутки число сперматогоний не достигло показателей интактной группы. Уровень тестостерона в крови у животных с «Преднизолоном», через 7 суток возрастает ( $12,02 \pm 2,61$  и  $16,77 \pm 2,14$  нмоль/л соответственно). Изменения указывают на положительную динамику восстановления функционирования органа за счет роста количества сперматогоний и ускорения процессов стероидогенеза.

На все сроки эксперимента в периферической крови отмечается развитие лейкоцитоза, что связано с развитием воспалительной реакции, а позже с развитием аутоиммунных процессов в семеннике вследствие нарушения гематотестикулярного барьера. Введение «Преднизолона» не отменяет данные изменения. Таким образом, нами не был отмечен ожидаемый противовоспалительный эффект препарата.

Количество мастоцитов в семенниках при проколе не изменяется, но их синтетическая активность через 7 суток после повреждения возрастает почти вдвое ( $1,213 \pm 0,047$  и  $2,053 \pm 0,094$  соответственно). Причем данный процесс охватывает также и неповрежденный семенник. Снижение данного показателя происходит лишь через месяц, при этом значение все еще выше, чем у интактных животных. Данные процессы отражают активацию тучных клеток, что говорит о значительной их роли в процессах, происходящих в семеннике после повреждения. Введение «Преднизолона» задерживает повышенную синтетическую активность мастоцитов, таким образом, что и на 30 сутки данный показатель остается высоким. Индекс дегрануляции, отражающий активность выпуска гранул тучных клеток в семенниках,

так же значительно возрастает через 7 суток после повреждения (Рисунок 1). При этом данный индекс остается на прежнем уровне все 30 дней эксперимента. Это свидетельствует о том, что тучные клетки активизируют свою деятельность за счет двух различных механизмов: увеличивая количество синтезируемых гранул в своей цитоплазме и активнее выпуская их в межклеточное пространство. Такая реакция мастоцитов подтверждается и литературными данными [2]. «Преднизолон» в свою очередь снижает индекс дегрануляции тучных клеток в семенниках в 1,5 раза. Продукты тучных клеток, включая триптазу, активирующую фактор роста фибробластов, вызывают утолщение и уплотнение стенки канальцев, отек, воздействуют на сперматозоиды, угнетая их подвижность. Таким образом, они в целом оказывают неблагоприятное влияние на сперматогенез, а снижение индекса дегрануляции свидетельствует об активации процессов репарации в поврежденном семеннике.

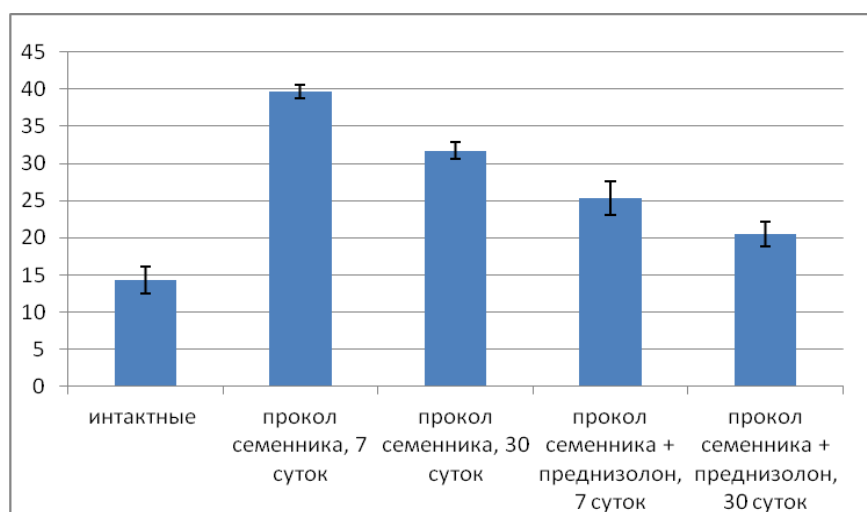


Рис. 1. Изменение индекса дегрануляции тучных клеток в семенниках при одностороннем проколе и введении «Преднизолона»

**Заключение.** Преднизолон не влияет на количество тучных клеток в семенниках при их повреждении, однако меняет их активность. Так, поддерживая высокую синтетическую активность мастоцитов, он снижает их функциональные возможности, снижая индекс дегрануляции. Все это оказывает положительное влияние на репаративные процессы в поврежденном органе и приводит к более быстрому структурному и функциональному восстановлению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Божедомов В. А., Николаева М. А., Матвеева Н. К., Логинова Н. С., Верясов В. Н., Файзуллин Л. З., Замилацкая И. Ю., Липатова Н. А., Самко А. В., Теодорович О. В., Сухих Г. Т. Патогенез мужского иммунного бесплодия // Проблемы репродукции. – 2006. - №5. – С. 51-59.
2. Юшков Б. Г., Черешнев В. А., Климин В.Г., Арташян О.С. Тучные клетки. Физиология и патофизиология. – М.: Медицина, 2011. – 37 с.
3. Jezek D., Banek L., Hittmair A. et al. Mast cells in testicular biopsies of infertile men with ‘mixed atrophy’ of seminiferous tubules//Andrologia. – 1999. – Vol. 31, № 4. – P. 203-210.
4. Hussein M. R., Abou-Deif E. S., Bedaiwy M. A. et al. Phenotypic characterization of the immune and mast cell infiltrates in the human testis shows normal and abnormal spermatogenesis // Fertil. Steril. – 2005. – Vol. 83, № 5. – P. 1447-1453.



**ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТА ПОЛИ(АДФ-РИБОЗА)-ПОЛИМЕРАЗЫ 1 НА АКТИВНОСТЬ  
ТИРОЗИЛ-ДНК-ФОСФОДИЭСТЕРАЗЫ 1**

Т.А. Варенникова, Р.О. Анарбаев, О.И. Лаврик

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.И. Лаврик

Алтайский государственный университет

Россия, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, 656049

E-mail: [t.varennikova@gmail.com](mailto:t.varennikova@gmail.com)

**INFLUENCE OF THE ENZYME POLY (ADP-RIBOSE) POLYMERASE 1 ON THE ACTIVITY OF  
TYROSYL-DNA PHOSPHODIESTERASE 1**

T.A. Varennikova, R.O. Anarbaev, O.I. Lavrik

Scientific Supervisor: Prof, Dr. O.I. Lavrik

Altay State University, Russia, Barnaul, Lenin str., 61, 656049

E-mail: [t.varennikova@gmail.com](mailto:t.varennikova@gmail.com)

**Annotation.** *The influence of the poly(ADP-ribose) polymerase 1 (PARP1) on phosphodiesterase activity of the tyrosyl-DNA phosphodiesterase 1 (TDP1) was studied. A short hairpin oligonucleotide with an internal 1,12-dodecanediol phosphate group, a 5'-fluorophore (FAM) and a 3'-quencher (BHQ1) pair at a blunt end was used as a substrate for TDP1. A real-time fluorescence assay has been developed to monitor the phosphodiesterase cleavage activity of Tdp1. It is shown that PARP1 inhibits the activity of TDP1, and this inhibition is decreased in the presence of NAD<sup>+</sup>, that can be used to monitor the activity of PARP1.*

Под действием различных факторов в молекулах ДНК постоянно проявляются различные повреждения, многие из которых могут вызвать гибель клетки. Восстановлением таких повреждений занимается система репарации ДНК, состоящая из многих мультиферментных комплексов. Данная система оказывает положительное действие на клетку и организм в целом, а нарушение её работы приводит к появлению серьёзных заболеваний, преждевременному старению и др. [1]. Однако на повреждении ДНК клеток с помощью ионизирующей радиации или лекарственных препаратов основаны радио- и химиотерапии, применяющиеся при лечении злокачественных опухолей. Работа систем репарации в этих клетках делает их устойчивыми к терапии. Одним из решений данной проблемы является применение ингибиторов, которые подавляют активность какого-либо фермента системы репарации и тем самым не дают раковой клетке противостоять лечению [2]. Одними из мишеней для ингибирования являются ферменты тирозил-ДНК-фосфодиэстераза 1 (TDP1) и поли(АДФ-рибоза)-полимераза 1 (PARP1) [3, 4]. PARP1 выполняет функцию «сенсора» повреждений ДНК. Связываясь с ними, фермент синтезирует поли(АДФ-рибозные) цепочки путем перемещения единицы АДФ-рибозы от никотинамидадениндинуклеотида (NAD<sup>+</sup>), которые являются сигналом для других ферментов системы репарации. При поли(АДФ-рибозил)ировании уменьшается сродство PARP1 к ДНК и фермент диссоциирует. Некоторые ингибиторы PARP1 уже применяются при химиотерапии, многие проходят клинические испытания [4].

TDP1 – недавно открытый фермент, препятствующий накоплению ковалентных аддуктов топоизомеразы 1 (TOP1) с ДНК, гидролизует 3'-фосфотирозильные связи [1]. TDP1 человека также способна удалять с 3'-конца ДНК другие модифицирующие группы, т.е. функционирует как 3'-фосфодиэстераза [3, 5]. Согласно последним исследованиям, клетки, нокаутные по TDP1 проявляют повышенную чувствительность к камптотецину, что обосновывает применение ингибиторов TDP1 в противораковой терапии совместно с ингибиторами TOP1 [6].

Целью данной работы являлось изучение влияния PARP1 на активность TDP1, а так же выявление зависимости активности TDP1 от концентрации PARP1 и NAD<sup>+</sup> в системе.

В качестве тест-системы для определения активности TDP1 использовался короткий олигонуклеотид (FAM-GGAAGADodTCTTCCp\*-BHQ1) с 1,12-додекандиол-фосфатом в середине цепи (Dod), флуорофором 5(6)-карбоксифлуоресцеином (FAM) на 5'-конце и тушителем Black Hole Quencher 1 (BHQ1) на 3'-конце, соединенного негидролиземой фосфатной связью. При комнатной температуре данный олигонуклеотид образует шпильку, в которой тушитель и флуорофор сближены так, что за счет резонансного диполь-дипольного переноса энергии (FRET) от FAM к BHQ1 флуоресценция минимальна. Когда TDP1 расщепляет додекандиол-фосфат (служащего аналогом AP-сайта) с 3'-конца, происходит распад шпильчатой структуры с последующим возгоранием флуоресценции из-за удаления флуорофора и тушителя. Для измерения флуоресценции использовался флуориметр CLARIOstar производства BMG LABTECH (Германия).

Реакционные смеси (объемом 50 мкл) содержали буфер (50 mM TrisHCl, pH=8,0; 50 mM NaCl; 1 mM DTT; 5 mM MgCl<sub>2</sub>), 100 nM олигонуклеотида и PARP1 различной концентрации (каждая точка с PARP1 дублировалась с добавлением NAD<sup>+</sup>). Реакция запускалась добавлением TDP1 до конечной концентрации 2,4 nM.

Для определения зависимости активности PARP1 от концентрации NAD<sup>+</sup> по степени ингибирования TDP1 использовалась реакционная смесь, содержащая 54 nM PARP1 и различные концентрации NAD<sup>+</sup> (0–4 mM). Реакция запускалась TDP1 до конечной концентрации 11 nM. Измерение флуоресценции, отражающей ход реакций, проводилось в режиме реального времени каждые 20 секунд в течение 9 и 33 минут для первой и второй реакции, соответственно.

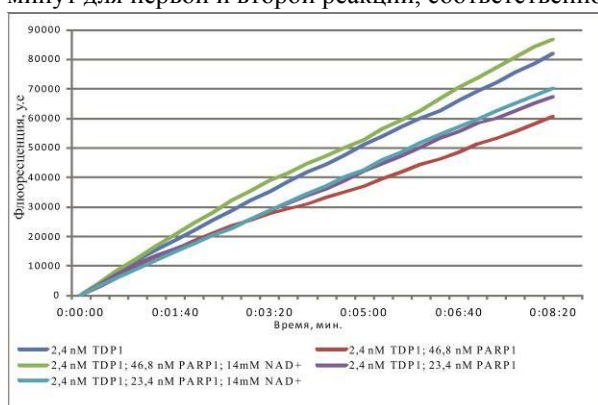


Рис. 1. Изменение флуоресценции в системах с разными концентрациями PARP1

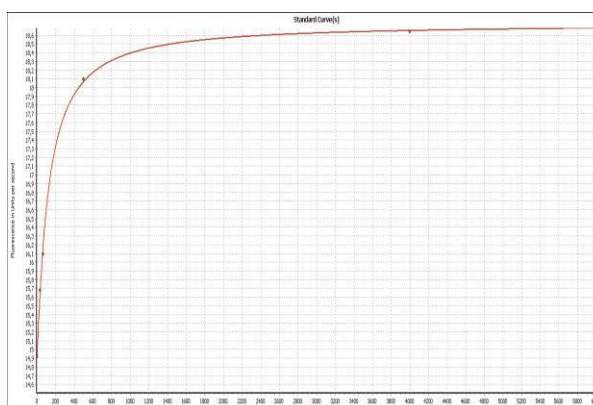


Рис.2. Зависимость скорости реакции от концентрации NAD<sup>+</sup> в системе

На Рис.1 показана активность TDP1 в отсутствии и в присутствии PARP1 и NAD<sup>+</sup>. Скорость ферментативной реакции оценивали по значению угла наклона графика к оси абсцисс, для наглядности

данные представлены в Таблице 1. Из полученных данных видно, что на данном субстрате PARP1 ингибирует TDP1. Степень ингибирования зависит от концентрации PARP1, и при добавлении NAD<sup>+</sup> ингибирование уменьшается. Мы считаем, что PARP1 конкурирует с TDP1 за связывание с олигонуклеотидом, а после поли(АДФ-рибозил)ирования PARP1 диссоциирует с ДНК.

Таблица 1

*Значения, отражающие скорость реакции*

Состав реакционной смеси	Угол наклона, у.е
2,4 нМ TDP1	160,64
2,4 нМ TDP1; 46,8 нМ PARP1	115,50
2,4 нМ TDP1; 46,8 нМ PARP1; 14мМ NAD <sup>+</sup>	169,36
2,4 нМ TDP1; 23,4 нМ PARP1	133,46
2,4 нМ TDP1; 23,4 нМ PARP1; 14мМ NAD <sup>+</sup>	141,26

На графике (Рис. 2) отражена зависимость скорости реакции, катализируемой TDP1, от концентрации NAD<sup>+</sup> в системе. Обсчёт данных проводился в программе MARS Data Analysis 2.0 (BMG LABTECH). Корреляция с теоретически рассчитанными значениями составила 0,99957766, что достаточно достоверно. Из графика видно, что с повышением концентрации NAD<sup>+</sup> в системе, ингибирование TDP1 уменьшается, так как растёт скорость реакции поли(АДФ-рибозил)ирования, катализируемая PARP1 и приводящая к его диссоциации. Полученные данные соответствуют кинетике Михаэлиса.

Таким образом, мы обнаружили ингибирование TDP1 в присутствии PARP1 на шпилечной ДНК с додекандиолом. Вероятнее всего, эти два фермента конкурируют за данный субстрат, и при диссоциации PARP1 ингибирование прекращается. Полученные нами данные могут использоваться при создании ингибиторов данных ферментов, а так же могут служить основой для разработки тест-системы для быстрого поиска ингибиторов PARP1.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ходырева С. Н., Лаврик О. И., Как клетка ремонтирует ДНК // Наука из первых рук . – 2007. – № 3 (15). – С. 83 – 89.
2. Газиев А.И., О перспективах использования ингибиторов репарации ДНК в радиотерапии опухолей // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2014. - № 3. – С. 229-240.
3. Dexheimer T. S, Antony S., Marchand C., Pommier Y., Tyrosyl-DNA Phosphodiesterase as a Target for Anticancer Therapy // Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry. – 2008. –№ 8 (4). – P. 381–389.
4. Lupo B., Trusolino L., Inhibition of poly(ADP-ribosyl)ation in cancer: Old and new paradigm revisite // Biochimica et Biophysica Acta. – 2014. – № 1846 (1). – P. 201-215.
5. Interthal H., Chen H.J., Champoux JJ., Human Tdp1 cleaves a broad spectrum of substrates, including phosphoamide linkages // Journal of Biological Chemistry. – 2005. – №. 280. – P. 36518–36528.
6. Huang SN., Pommier Y., Marchand C., Tyrosyl-DNA Phosphodiesterase 1 (Tdp1) inhibitors // Expert Opinion on Therapeutic Patents. –2011. – № 21 (9). – P. 1285–1292.

**ЗНАЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФОСФОРНО-КАЛЬЦИЕВОГО ОБМЕНА В СЫВОРОТКЕ КРОВИ БОЛЬНЫХ С ОРФАННЫМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ СКЕЛЕТА**

Е.П. Выхованец, А.И. Митрофанов, Н.В. Сакулин

Научный руководитель: профессор, д.б.н. С.Н. Лунева

ФГБУ "РНИЦ "ВТО" им. акад. Г.А. Илизарова" Минздрава России

Россия, г. Курган, М.Ульяновой, 6, 640014

E-mail: office@ilizarov.ru

**VALUE OF SOME BIOCHEMICAL PARAMETERS OF CALCIUM AND PHOSPHORUS METABOLISM IN SERUM OF PATIENTS WITH AN ORPHAN DISEASE OF THE SKELETON**

E.P. Vykhovanets, A.I. Mitrofanov, N.V. Sakulin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Luneva

Federal State Budgetary Institution « Russian Ilizarov Center for «Restorative Traumatology and Orthopedics»

Ministry of Healthcare Russian Federation

Russia, Kurgan, M.Ulyanovoy, 6, 640014

E-mail: office@ilizarov.ru

***Annotation.** The serum of patients with orphan diseases of bone (phosphate diabetes, bone cysts, congenital pseudoarthrosis, limb deformities, tumors and tumor-like disease) was investigated. We found the greatest violation of bone metabolism in patients with bone cyst. The smallest change in calcium and phosphorus metabolism was observed in patients with phosphate diabetes. However, significant pathological deviations from the normal value were in all studied groups.*

Способность органов и тканей к обновлению и восстановлению после повреждения является фундаментальным свойством всех организмов, находящихся на разных ступенях филогенетического развития. Нет ни одного патологического процесса, в котором регенерация не выступала бы в качестве важнейшей составляющей. К настоящему времени достаточно детально исследована динамика репаративных процессов в физиологических условиях, при повреждении и патологии тканей, выделены различные типы регенерации, описаны видовая, органная и тканевая специфики восстановительных процессов, дана биохимическая их характеристика. Вместе с тем, в теории регенерации многие проблемы остаются нерешенными. Ключевыми представляются исследования, касающиеся расшифровки механизмов регуляции регенерации поврежденных органов, поскольку они определяют направление поиска лекарственных препаратов, ускоряющих или замедляющих этот процесс.

Орфанными заболеваниями являются обычно генетические, которые затрагивают небольшую часть населения. Среди наиболее проблемных, часто встречающихся и вызывающих затруднения в диагностике и лечении орфанных заболеваний являются: фосфат диабет, опухоли и опухолеподобные заболевания, кисты костной ткани, врожденный ложный сустав, деформация конечностей.

Фосфат-диабет - гетерогенная группа наследственно обусловленных заболеваний с нарушением метаболизма фосфатов и витамина D. Патогенез фосфат-диабета связан с мутациями генов, локализованных на X-хромосоме и контролирующих активность натрий/фосфат-переносящего белка в почечных канальцах и эпителии кишечника. Данная мутация приводит к нарушению реабсорбции фосфата в почках и его всасыванию в кишечнике [1]. Врожденный ложный сустав - патологическое состояние, сопровождающееся нарушением непрерывности трубчатой кости и возникновением подвижности в несвойственных ей отделах. Основные признаки врожденного ложного сустава – чрезмерная подвижность конечности, атрофия мышц, наличие диспропорции по отношению к другой такой же части тела, утрата опорной функции поврежденной конечности [3]. Опухоли и опухолеподобные заболевания костей занимают особое место в патологии человека, являясь в диагностическом аспекте одним из наиболее сложных разделов. Первичные новообразования скелета достаточно редки от всех встречающихся опухолей человека [2,3]. Костная киста - заболевание, характеризующееся образованием полости в костной ткани. В его основе лежит нарушение движения крови внутри кости, в результате чего происходит активация веществ, эту кость разрушающих. По мере роста полости она заполняется жидкостью [2]. Деформации конечностей - обширная и разнообразная группа патологических состояний, сопровождающихся изменением длины, формы и оси конечности. Причиной развития деформаций могут быть скелетные травмы, врожденные аномалии, некоторые заболевания (как генетически обусловленные, так и не передающиеся по наследству), эндокринная патология, гнойные процессы (остеомиелит, гнойный артрит), ряд инфекционных болезней (сифилис, туберкулез) [3]. Данные патологии характеризуются нарушением процессов костного ремоделирования. Патогенетические механизмы того или иного заболевания до сих пор остаются не выяснены. Именно поэтому зачастую ортопедическое лечение дает кратковременный эффект или оказывается малоэффективным.

Цель исследования: изучить сывороточные показатели состояния костной ткани у пациентов с фосфат диабетом, опухолями и опухолеподобными заболеваниями, кистами костной ткани, врожденными ложными суставами и деформациями конечностей на этапах ортопедического лечения.

Было исследовано 30 пациентов, распределенных на 5 групп по 6 пациентов в каждой нозологии. Первую группу составили пациенты с кистой костной ткани (мальчики до 9 лет); во вторую группу вошли пациенты с опухолями и опухолеподобными заболеваниями (мальчики до 14 лет). Третья группа – пациенты с врожденным ложным суставом (мужчины 1 периода зрелого возраста); четвертая группа – деформация конечностей (мужчины 1 периода зрелого возраста). Пятая группа пациенты с фосфат диабетом (дети до 11 лет (мальчики и девочки)). Для исследования брали сыворотку крови пациентов на этапах: до операции, 3-5 суток после операции, 7-10 суток после операции, 12-14 суток после операции и отдаленные этапы. Исследованы следующие биохимические показатели: щелочная фосфатаза; кислая фосфатаза; электролиты – натрий, кальций, магний, калий, фосфаты и хлориды. Содержание общего кальция, неорганического фосфата, магния определяли на автоматическом анализаторе Hitachi 902 (США), используя наборы фирмы «Vital Diagnostics Spb». Для исследования активности щелочной фосфатазы, кислой фосфатазы использовали наборы фирм «Vital Diagnostics Spb» и анализатор «Stat Fax 1904 Plus» (США). Активность кислой фосфатазы определяли реакцией гидролиза 1-нафтилфосфата под действием фермента до 1-нафтола и фосфата. 1-нафтол реагирует с азокрасителем с образованием

окрашенного соединения, количество которого пропорционально активности фермента. Активность щелочной фосфатазы определяли реакцией гидролиза п-нитрофенилфосфата с образованием п-нитрофенола, количество которого прямо пропорционально активности фермента. Полученные биохимические данные сравнивали попарно: 1. Кисты костной ткани и опухоли, опухолеподобные заболевания; 2. Врожденный ложный сустав и деформация конечностей. Отдельно рассматривали такую патологию как фосфат диабет.

По исследованию сыворотки крови пациентов первой группы, удалось установить, что содержание электролитов – магния, натрия, калия и хлоридов находится в норме. Содержание кальция и активность щелочной фосфатазы не отличается от нормального значения. Содержание фосфатов было повышено, скорее всего, за счет понижения экскреции. Активность кислой фосфатазы до оперативного вмешательства выше нормального значения, и через 10 дней после операции произошло увеличение активности этого фермента.

Исследование второй группы пациентов показало, что активность щелочной фосфатазы в раннем послеоперационном периоде не изменяется, однако начиная с 14 дней и далее (46 дней) происходит уменьшение активности, оставаясь в пределах нормы. До операции активность кислой фосфатазы высокая, а после хирургического вмешательства продолжает повышаться. В отдаленном периоде активность кислой фосфатазы приходит к норме. Содержание фосфатов увеличивается. Кальций, магний, натрий, калий, хлориды не изменяются.

Исследование третьей группы пациентов с фосфат диабетом показало, что электролиты: натрий, калий и хлориды не изменяются, а содержание магния находится на нижней границе нормы. Содержание кальция повышено до оперативного вмешательства и остается таковым после 7 дней хирургического вмешательства, однако после 7 дней вмешательства происходит снижение этого электролита. Активность кислой фосфатазы повышена, а активность щелочной фосфатазы у данной группы пациентов после 7 дневного оперативного вмешательства снижается, а далее идет резкое увеличение активности. Содержание фосфатов увеличивается, но находится на границе нормы.

По результатам исследования можно сказать, что нами обнаружено наибольшее нарушение костного обмена у пациентов с костной кистой. Наименьшее изменение фосфорно-кальциевого обмена наблюдалось у пациентов с фосфат-диабетом. Однако во всех исследованных группах имелись патологические значимые отклонения от нормального значения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аранович А.М., Стогов М.В., Гасанова А.Г., Коркин А.Я. Состояние минерального обмена у детей с фосфат-диабетом при коррекции деформаций нижних конечностей методом Илизарова // Гений Ортопедии. – 2011. - № 1. – С. 20-24.
2. Слуцкий Л.И. Биохимия нормальной и патологически изменённой соединительной ткани. – Л.: Медицина, 1989. – 375 с.
3. Фигурская М. Структура компактной костной ткани // Российский журнал биомеханики. – 2007. – Т. 11, № 3. – С. 28-38.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСТРАКТОВ *SILENE COLPOPHYLLA WRIGLEY* И *SILENE VIRIDIFLORA L. SP. PL.* НА РАЗВИТИЕ КАРЦИНОМЫ ЛЕГКИХ ЛЬЮИС И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЕЧЕНИЯ ЦИКЛОФОСФАНОМ**

А.В. Галиулина<sup>1,2</sup>, О.Ю. Рыбалкина<sup>1,2</sup>, К.А. Лопатина<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: старший научный сотрудник, д.б.н. Т.Г. Разина

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины имени Е.Д. Гольдберга,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3, 634028

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина,  
36, 634050

E-mail: [galiulina\\_1992@mail.ru](mailto:galiulina_1992@mail.ru)

**THE STUDY EFFECT OF *SILENE COLPOPHYLLA WRIGLEY* AND *SILENE VIRIDIFLORA L. SP. PL.* EXTRACTS ON THE DEVELOPMENT OF THE LEWIS LUNG CARCINOMA AND THE EFFICIENCY OF CYCLOPHOSPHAMIDE TREATMENT**

A.V. Galiulina<sup>1,2</sup>, O.Yu. Ryibalkina<sup>1,2</sup>, K.A. Lopatina<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: Senior Researcher, Sc.D. T.G. Razina

<sup>1</sup>Research Institute of Pharmacology and Regenerative Medicine named after E.D. Goldberg,  
Russia, Tomsk, Lenina st., 3 Av., 634028

<sup>2</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina st., 36, 634050

E-mail: [galiulina\\_1992@mail.ru](mailto:galiulina_1992@mail.ru)

*In experiments on mice with the Lewis lung carcinoma, it was shown that extracts from S. colpophylla and S. viridiflora increase cytostatic antitumor activity of cyclophosphamide and reduce its toxic effect on blood cells.*

В современной онкологии химиотерапия является одним из основных методов лечения пациентов со злокачественными новообразованиями. Однако наряду с высокой эффективностью, цитостатическая терапия губительно действует на здоровые ткани и органы [1]. Существуют экспериментальные данные о возможности использования в дополнительной терапии опухолей экстрактов из лекарственных растений (элеутерококка, шлемника байкальского, побегов и коры облепихи и др.), которые, повышая эффективность цитостатической терапии, снижают её токсичность. Установлено, что в реализации эффектов комплексных растительных препаратов важная роль принадлежит флавоноидам, алкалоидам, дубильным веществам, витаминам, гликозидам [2]. Менее изученными в этом плане остаются экидистероиды.

Фитоэкидистероиды представляют собой класс природных соединений с широким спектром фармакологической активности. Являясь лигандами для внутриклеточных и мембранных рецепторов, они обладают способностью изменять гомеостаз организма, воздействуя на рост, дифференцировку и запрограммированную смерть клеток [3]. Растения рода *Silene* рекомендованы в качестве перспективных продуцентов фитоэкидистероидов и успешно интродуцированы в Сибирском ботаническом саду. В связи с этим, представилось целесообразным изучить влияние экстрактов *S. colpophylla* и *S. viridiflora* на



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

развитие карциномы легких Льюис у мышей и эффективность лечения циклофосфаном, оценить их действие на периферическую кровь на фоне цитостатической терапии.

Эксперименты выполнены на 56 мышах-самках линии C57BL/6, полученных из отдела экспериментального биомоделирования НИИФиРМ имени Е.Д. Гольдберга, 6 из которых являлись интактными и использовались для определения фоновых показателей периферической крови. Опухоль (3LL) перевивали внутримышечно по  $5-6 \times 10^6$  опухолевых клеток в объеме 0,1 мл физиологического раствора в мышцу левой задней лапы животного-реципиента [4]. В качестве объектов исследования использованы экстракты наземных частей *Silene colpophylla* Wrigley – смолевки влагальцелистной и *Silene viridiflora* L.Sp.Pl. – смолевки зеленоцветковой. Анализ содержания флавоноидов и фитоэкдистероидов осуществляли методами высокоэффективной жидкостной хроматографии, хроматоспектрофотометрии в лаборатории фитохимии СибБС. Содержание основных компонентов, входящих в состав экстрактов *S. colpophylla* и *S. viridiflora*: флавоноиды – 41,3 и 24,9 %; экдистероиды (% на абс. сух. сырье) – 1,1 и 0,9. Для проведения химиотерапии использовали циклофосфан (ЦФ) по 0,2 г во флаконе, который растворяли физиологическим раствором и вводили однократно животным на 12 сут после перевивки опухоли в дозе 125 мг/кг. Лечение экстрактами *S. colpophylla* и *S. viridiflora* начинали с 6 сут после перевивки опухоли и продолжали в течение 12 сут. Сухие экстракты растворяли в дистиллированной воде и вводили зондом в желудок в дозах 50 и 100 мг/кг. Контрольные мыши получали эквивалентные количества растворителя в дни введения препаратов. В конце экспериментов мышей умерщвляли, соблюдая «Правила работы с лабораторными животными». Определяли массу опухоли, подсчитывали количество и площадь метастазов, вычисляли торможение роста опухоли (ТРО, %), частоту метастазирования (ЧМ, %), индекс ингибирования метастазирования (ИИМ, %) [4]. На 3 сут после введения ЦФ определяли показатели периферической крови мышей (общее количество лейкоцитов (ОКЛ), лейкоцитарная формула, эритроциты, гемоглобин, гематокрит, тромбоциты) с помощью гематологического анализатора «Muchic 18vet» (Cormay, Франция). Результаты обрабатывали с применением непараметрических критериев Вилкоксона-Манна-Уитни и точного метода Фишера.

Обнаружено, что после однократного внутрибрюшинного введения мышам ЦФ в дозе 125 мг/кг количество метастазов снизилось в 8,1 раза ( $P<0,01$ ), многократно меньше оказалась площадь метастатического поражения легких ( $P<0,01$ ) по сравнению с контрольными значениями. Уменьшение массы первичного опухолевого узла на 21 % носило характер тенденции (таблица 1). Добавление в схему лечения ЦФ экстрактов *S. colpophylla* и *S. viridiflora* в дозах 50 и 100 мг/кг приводило к повышению противоопухолевого эффекта терапии, при этом ТРО при использовании первого экстракта составило 49 и 46 %, при применении второго – 56 и 48 % соответственно (таблица 1). Выявлена также тенденция к снижению ЧМ при введении в схему химиотерапии экстракта *S. viridiflora* в дозе 100 мг/кг: метастазы отмечены у 56% животных (таблица 1).

При изучении периферической крови животных с опухолью на 15 сут после перевивки 3LL наблюдалась тенденция к увеличению ОКЛ в 1,8 раз относительно этого показателя у здоровых животных. Развитие опухоли приводило к угнетению эритроидного ростка кроветворения. Так, в периферической крови животных с 3LL достоверно снизился уровень гематокрита, количество эритроцитов и содержание гемоглобина на 40, 45, 43% соответственно относительно этих показателей у здоровых животных. Применение ЦФ оказало ингибирующее действие на клетки периферической крови

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

мышей с опухолью. Так, на 3 сут после введения цитостатика ОКЛ было в 4,0 раза ( $P<0,01$ ) ниже контрольного значения за счет уменьшения числа гранулоцитов (в 4,9 раза,  $P<0,01$ ), лимфоцитов (в 3,8 раза,  $P<0,01$ ) и моноцитов (в 4,1 раза,  $P<0,01$ ), при этом достоверно снизились количество тромбоцитов (в 1,6 раза) и уровень гематокрита (в 1,3 раза). Курсовое применение экстрактов *S. colporphylla* и *S. viridiflora* в дозах 50 и 100 мг/кг в схеме химиотерапии не изменило ингибирующего влияния цитостатика на клетки миелоидного ростка кроветворения, однако существенно повысило содержание тромбоцитов в периферической крови животных с опухолью (в 1,7 и 1,5; 1,4 и 2,1 раза соответственно,  $P<0,01$ ) относительно этих данных у мышей, получавших только ЦФ.

Таблица 1.

Влияние экстрактов *S. colporphylla* и *S. viridiflora* на развитие карциномы легких Льюис у мышей-самок линии C57BL/6 и эффективность лечения циклофосфаном

Группа наблюдения, доза (мг/кг) (количество животных)	Масса мыши ( $X\pm m$ ), г	Масса опухоли ( $X\pm m$ ), г	ТРО, %	ЧМ, %	Количество метастазов ( $X\pm m$ )	Площадь метастазов ( $X\pm m$ ), мм <sup>2</sup>	ИИМ, %
1. Контроль (n=9)	23,17±0,34	6,21±0,43		100	28,89±5,25	119,77±25,87	
2. ЦФ, 125 (n=7)	22,33±0,68	4,89±0,49	21	86 1-2P<0,05	3,57±1,11 1-2P<0,01	16,33±5,58 1-2P<0,01	89
3. ЦФ+S. colporphylla, 50 (n=8)	20,21±0,40	3,15±0,25 2-3P<0,05	49	100	3,00±0,85	11,61±3,02	90
4. ЦФ+S. colporphylla, 100 (n=7)	20,03±0,87	3,34±0,47 2-4P<0,05	46	86	5,29±2,18	18,40±7,70	84
5. ЦФ+S. viridiflora, 50 (n=10)	19,73±0,49	2,76±0,24 2-5P<0,01	56	90	2,80±0,68	10,46±2,60	91
6. ЦФ+S. viridiflora, 100 (n=9)	19,97±0,86	3,23±0,40 2-6P<0,01	48	56	2,22±0,86	8,35±3,93	96

Примечание – перед уровнем значимости *P* указаны номера сравниваемых групп.

Таким образом, включение экстрактов *Silene colporphylla* и *Silene viridiflora* в дозах 50 и 100 мг/кг в схему химиотерапии мышей с 3LL приводит к повышению противоопухолевого действия циклофосфана и препятствует развитию тромбоцитопении в периферической крови животных с 3LL.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Переводчикова Н.И. Руководство по химиотерапии опухолевых заболеваний. - М.: «Практическая медицина», 2005. - 704 с.
2. Гольдберг Е.Д., Разина Т.Г., Зуева Е.П. и др. Растения в комплексной терапии опухолей – М.: Изд-во РАМН, 2008. – 232 с.
3. Ивановский А.А., Тимофеев Н.П. Экдистероиды // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. – Киров, 2005. – №6 – С. 1-4.
4. Экспериментальная оценка противоопухолевых препаратов в СССР и США / З.П. Софьина, А.Б. Сыркин, А. Голдин, А. Кляйн. – М.: «Медицина», 1980. – 296 с.

**ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ БОЛОТНОМУ СООБЩЕСТВУ.**

А.Р. Гатаулина, Л.Г. Бабешина, Н.К. Рыжакова

Научный руководитель: доцент, кандидат физико-математических наук Рыжакова Н.К.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [AL279Na2@yandex.ru](mailto:AL279Na2@yandex.ru)

**CONTENT OF CHEMICAL ELEMENTS IN MEDICINAL PLANTS BELONGING TO SWAMP COMMUNITIES.**

Gataullina A.R., Babeshina L.G., Ryzhakova N.K.

Supervisor: Associate Professor, Candidate of Physical and Mathematical Sciences Ryzhakova NK

National Research Tomsk Polytechnic University,

Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050

E-mail: [AL279Na2@yandex.ru](mailto:AL279Na2@yandex.ru)

**Annotation.** A study was conducted concerning the chemical elements in medicinal plants belonging to swamp communities. Plants were selected from the swamps of Russian Federation in the Tomsk Region and the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug. Objects for the study were different parts of medicinal plants. Contents of 32 chemical elements in vegetation were determined with the aid of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. Identified medicinal plants (or parts thereof) in which the highest concentrations of essential elements were found. Defined herbs (or parts thereof) in which the minimum and maximum observed concentration ratio of vital chemical elements having a synergistic or antagonistic effect were determined. The coefficients of the Pearson correlation between the content of most of the chemical elements in the different parts of herbs and of the concentrations of major chemical elements K-Na, Cr-Zn, Fe-Zn in the individual parts of the plant are sufficiently large (0.5 or more). The results may be useful in the study of life of medicinal plants and development of new drugs.

**Введение.**

Использование растений в качестве лекарственных средств вызывает интерес к содержанию в них макро- и микроэлементов. Это связано с тем, что физиологическое действие различных элементов зависит от их дозы [1]. Целью данного исследования является изучение содержания химических элементов в лекарственных растениях, принадлежащих к болотному сообществу: багульник болотный (*Ledum palustre*), берёза пушистая (*Bétula pubéscens*), голубика (*Vaccinium uliginosum*), зелёный мох или кукушкин лен (*Polytrichum strictum*), клюква болотная (*Oxycoccus palustris*), морошка (*Rubus chamaemorus*), подбел (*Andrómeda polifolia*), сабельник болотный (*Cómarum palústre*), сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris*), сосна сибирская (*P. sibirica*), сфагнум балтийский (*Sphagnum balticum*), сфагнум бурый (*S. fuscum*) и хамедафна болотная или болотный мирт (*Chamaedaphne calyculata*).

**Эксперимент.**

Растения отобраны в Российской Федерации на болотах Томской Области и Ханты-Мансийского автономного округа. Объектами для исследования служили различные части

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

лекарственных растений- ветки, кора, корни, побеги, листья, дерновина, трава. Для получения представительной пробы растений массой 0,5 – 1,0 кг натуральной влажности отбирали не менее 8 – 10 точечных проб. В полевых условиях наземную часть растений срезали острым ножом или ножницами на высоте 3 – 5 см над поверхностью почвы, укладывали в полиэтиленовую пленку или крафт-бумагу; объектами для исследования служили различные части лекарственных растений (таблица 1). Далее образцы высушивали и измельчали в фарфоровой ступке; для статистической обработки результатов из каждого образца изготавливали по три параллельные пробы. В каждой пробе с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой «iCAP 6300 Duo» фирмы «Thermo Scientific» определено содержание до 32 химических элементов: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Te, Ti, V, W, Zn; погрешность измерения в зависимости от элемента составляла от 20% до 40%.

**Анализ полученных результатов.**

В данной работе изучено содержание химических элементов в разных частях следующих лекарственных растений: *Pinus sylvestris* (сосна обыкновенная), *P. sibirica* (сосна сибирская), *Vaccinium uliginosum* (голубика), *Bétula pubéscens* (берёза пушистая), отобранных в Ханты-Мансийском АО около деревни Шапша б. Чистое (7.08.03). Для этой цели отобраны пробы веток, коры, корней и листьев.

Анализ концентраций химических элементов с помощью метода сравнения рядов показал, что содержание элементов в разных частях растений имеет значимое различие. Например, в *Березе пушистой* (*Bétula pubéscens*) жизненно-важные элементы К и Мп накапливаются больше всего в ветках. Токсичный элемент Ва накапливается в большой степени в коре. Исключением является V, Cd, для которых концентрации в разных частях растений примерно одинаковы. Из полученных данных для *Сосны обыкновенной* (*P. Sylvestris*) следует, что эссенциальные (жизненно-важные) Са и Zn и токсичные элементы Al и Ba накапливаются в большей степени в коре. Исключением является Se, Li, Pb, содержание которых примерно одинаково в разных частях растения. Результаты анализа для *Сосны сибирской* (*Pinus sibirica*) показали, что эссенциальные элементы Cr и Na накапливаются в большей степени в корнях; наибольшее содержание токсичного элемента Al обнаружено в коре. Химические элементы Li и Pb накапливаются примерно в одинаковой степени в разных частях растения. Максимальные концентрации К (850 мг/г) обнаружены в Морошке, Na (630 мг/г)-в Сфагнуме балтийском, Са(6000 мг/г)-в листьях голубики и коре сосны обыкновенной, Fe (5900 мг/г) в Сабельнике болотном, Cr (12 мг/г) и Zn (145 мг/г) соответственно в коре и ветках Берёзы пушистой.

Корреляционный анализ содержания химических элементов в разных частях растений проведен с помощью коэффициента Пирсона. Анализ показал, что для исследованных лекарственных растений (*Vaccinium uliginosum* (Голубика), *Bétula pubéscens* (Берёза пушистая), *P. Sylvestris* (сосна обыкновенная), *Pinus sibirica* (сосна сибирская)) по большинству химических элементов имеется корреляционная зависимость между концентрациями химических элементов в различных частях растений.

В настоящее время установлено, что не всегда имеет место прямая взаимосвязь между содержанием химических элементов в лекарственных растениях и их лечебными свойствами[2]. Для некоторых пар элементов более важное значение имеет отношение концентраций. Например, регуляция

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

тесно взаимосвязанных потоков ионов металлов, особенно  $K^+$  и  $Na^+$ , играет ключевую роль в жизнедеятельности. В целом можно отметить, что взаимосвязь между различными элементами в лекарственных растениях позволяет предполагать их синергетический или антагонистический эффект, так как поступление элементов в организм происходит в биоусвояемой форме в сбалансированном виде, за исключением некоторых экотоксикантов. В таблице 3 приведены отношения концентраций  $K/Na$ ,  $Cr/Zn$ ,  $Fe/Zn$  в лекарственных растениях.

Таблица 1 – Отношение концентраций некоторых эссенциальных элементов в лекарственных растениях.

Растение	Часть растения	Отношение концентраций		
		$K/Na$	$Cr/Zn$	$Fe/Zn$
<i>Vaccinium uliginosum</i> (Голубика)	листья	33	0,07	2
	корни	9	0,06	1,2
	ветки	12	0,05	0,72
<i>Betula pubescens</i> (Берёза пушистая)	корни	78	0,10	28
	кора	6	0,15	8,8
	ветки	33	0,03	0,78
<i>P. Sylvestris</i> (сосна обыкновенная)	кора	5	0,16	5,6
	ветки	16	0,13	2,9
<i>Pinus sibirica</i> (сосна сибирская)	корни	11	0,21	11
	кора	1,9	0,15	6
	ветки	62	0,07	1,8
<i>Andrōmeda polifolia</i> (Тодобел)	побеги	23	0,19	2,2
<i>Oxycoccus palustris</i> (клякша)	побеги	22	0,17	2,7
<i>Chamaedaphne calyculata</i> (хамедафна болотная)	побеги	30	0,20	3,4
<i>Rubus chamaemorus</i> (Морюшка)	травы	76	0,14	2,9
<i>Comarum palustre</i> (Сабельник болотный)	травы	95	0,05	20
<i>Ledum palustre</i> (багульник болотный)	побеги	18	0,21	4
<i>Sphagnum fuscum</i> (сфагнум бурый) б. Чагинское	дерновина	13	0,16	20
<i>Sphagnum fuscum</i> (сфагнум бурый) б. Чагинское	дерновина	6,5	0,18	21
<i>Sphagnum fuscum</i> (сфагнум бурый) б. Бакчарское	дерновина	5,3	0,20	32
<i>Sphagnum balticum</i> (сфагнум балтийский)	дерновина	2,4	0,20	13
<i>Polytrichum strictum</i> (зеленый мох)	дерновина	15	0,32	10

Межэлементный корреляционный анализ между содержанием некоторых жизненно важных элементов ( $K-Na$ ,  $Cr-Zn$ ,  $Fe-Zn$ ) в лекарственных растениях показал, что коэффициент корреляции Пирсона для исследуемых элементов принимает для большинства растений довольно большое значение- 0,5 и более.

### Выводы.

1. Выявлены лекарственные растения (или их части), в которых наблюдаются максимальные и минимальные концентрации жизненно важных и токсичных элементов.
2. Определены лекарственные растения (или их части), в которых наблюдаются максимальные и минимальные отношения концентраций жизненно важных химических элементов, обладающих синергетическим или антагонистическим эффектом.
3. Коэффициенты корреляции Пирсона между содержанием большинства химических элементов в разных частях лекарственных растений и между концентрациями эссенциально важных химических элементов  $K-Na$ ,  $Cr-Zn$ ,  $Fe-Zn$  в отдельных частях растений достаточно велики (0,5 и более).

Результаты исследования могут быть полезны при изучении жизнедеятельности лекарственных растений и создании новых лекарственных препаратов.

### Список литературы

1. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – 274 с.
2. Сергеев Г.И. Лекарственные растения [Электронный ресурс]. – режим доступа: <http://www.it-med.ru/library/1/herbs.htm>. – 27.09.14.

**РАЗЛИЧНЫЕ КЛЕТОЧНЫЕ ПОПУЛЯЦИИ РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ:  
МОЛЕКУЛЯРНО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ВКЛАДА В ОПУХОЛЕВУЮ  
ПРОГРЕССИЮ И УСТОЙЧИВОСТЬ К ХИМИОТЕРАПИИ**

Т.С. Геращенко<sup>1,2</sup>, Д.Н. Паутова<sup>2</sup>

Научный руководитель: с.н.с., к.б.н. Е.В. Денисов

<sup>1</sup> Томский НИИ Онкологии, Россия, г. Томск, пер. Кооперативный 5, 634050

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [T\\_gerashenko@list.ru](mailto:T_gerashenko@list.ru)

**DIFFERENT CELLULAR POPULATIONS OF BREAST CANCER: MOLECULAR GENETIC  
MECHANISMS OF CONTRIBUTION TO TUMOR PROGRESSION AND CHEMOTHERAPY  
RESISTANCE**

T.S. Gerashchenko<sup>1,2</sup>, D.N. Paytova<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Senior researcher, PhD, E.V. Denisov

<sup>1</sup> Tomsk Cancer Research Institute, Russia Tomsk, 5th Kooperativny Street, 634050

<sup>2</sup> Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Str., 36, 634050

E-mail: [T\\_gerashenko@list.ru](mailto:T_gerashenko@list.ru)

**Annotation.** Breast cancer (BC) shows significant intratumor morphological heterogeneity, which is represented by five types of cellular (morphological) structures: tubular, alveolar, trabecular, solid structures, and discrete groups of tumor cells. Intratumor morphological heterogeneity was found to contribute to BC lymph node metastasis and chemoresistance. In the present study, we aimed to identify genes, which expression in different cellular structures could contribute to metastasis and drug resistance.

Рак молочной железы (РМЖ) характеризуется значительным внутриопухолевым разнообразием клеточного состава. В опухолях инвазивной карциномы молочной железы (80% всех случаев РМЖ) описаны 5 различных морфологических структур: альвеолярные, тубулярные, трабекулярные, солидные структуры и дискретные группы опухолевых клеток. В ранее проведенных исследованиях показаны генетические отличия между морфологическими структурами, позволяющие отнести их к различным клеточным популяциям опухоли молочной железы [1]. Известно, что наличие в пределах одной опухоли различных клеточных популяций связано с опухолевой прогрессией и химиорезистентностью. Согласно собственным данным, опухоли молочной железы с альвеолярными структурами характеризуются повышенным потенциалом лимфогенного метастазирования. Наличие в опухоли альвеолярных и трабекулярных структур, наряду с повышенным общим морфологическим разнообразием опухоли, связано с плохим ответом на неоадьювантную химиотерапию [1]. Какие именно молекулярные факторы обуславливают дифференциальный вклад различных морфологических популяций в прогрессию РМЖ и эффективность лечения, в настоящее время не известно. Таким образом, целью настоящего исследования было изучение экспрессионных особенностей различных морфологических структур опухолей молочной



железы и идентификация возможных маркеров, вовлеченных в химиорезистентность и опухолевую прогрессию заболевания.

Различные морфологические структуры были получены из свежемороженых опухолевых образцов 6 пациенток с помощью технологии лазерной микродиссекции PALM (Carl Zeiss, Германия). Из структур была выделена мРНК с помощью набора RNeasy Micro Plus Kit (Qiagen) и оценен показатель целостности РНК (RIN) с помощью системы автоматического электрофореза 2200 TapeStation (Agilent). Для количественной ПЦР в режиме реального времени (TaqMan) мРНК подвергалась обратной транскрипции (кДНК), лигированию и полнотранскриптомной амплификации с помощью набора QuantiTect Whole Transcriptome (Qiagen, США). Амплифицированная кДНК использовалась для анализа экспрессии генов лекарственной устойчивости: ABC транспортеров - *ABCB1*, *TAP2*, *ABCC1*, *ABCC3*, *ABCC5*, *ABCG1*, *ABCG2*; генов монорезистентности - *TOP1*, *TOP2A*, *TYMS*, *TUBB3*; гена системы трансформации ксенобиотиков - *GSTP1*, а также генов ростовых факторов - *TNF $\alpha$* , *TGF $\beta$* , *VEGF $\alpha$* , *LOX*, *M-CSF*, *GM-CSF*, *HIF1A*, *SDF*. Для микроматричного экспрессионного анализа мРНК подвергалась обратной транскрипции и полнотранскриптомной амплификации (Ovation PicoSL WTA System V2, Nugen), мечение кДНК проводилось помощью красителя Cy3 (SureTag DNA Labeling Kit, Agilent). Полученные образцы гибридизовались на микроматрицах SurePrint G3 v2 8x60k (Agilent), результаты сканирования подвергались гридингу, биоинформатическая обработка проводилась с помощью пакета программ R и расширения LIMMA. Результаты экспрессионного анализа стандартизировались относительно нормальных протоков молочной железы. Подсчет уровня экспрессии, определяемого с помощью количественной ПЦР в режиме реального времени, велся относительно гена-рефери *ACTB*.

Количественный ПЦР анализ показал, что различные морфологические структуры демонстрировали специфический профиль активности генов лекарственной устойчивости и факторов роста (рис. 1). Под активностью мы подразумевали количество генов, экспрессирующихся в определенных морфологических структурах. Наибольшая активность генов ABC транспортеров была характерна для трабекулярных структур, генов монорезистентности - для трабекулярных и солидных структур. Почти все морфологические структуры демонстрировали экспрессию гена системы трансформации ксенобиотиков - *GSTP1*, а активность гена *TUBB3* практически во всех структурах была повышена. Интересно, что экспрессия гена *ABCB1* была замечена только в трабекулярных, гена *ABCG2* – в трабекулярных структурах и дискретных группах опухолевых клеток. Известно, что *ABCB1* и *ABCG2* являются ключевыми ABC транспортерами, участвующими в переносе широкого спектра химиопрепаратов из опухолевой клетки во внеклеточную среду и играют основную роль в формировании лекарственной устойчивости многих опухолей [2]. В целом, альвеолярные и тубулярные структуры характеризовались самой низкой активностью генов лекарственной устойчивости, напротив, высокая экспрессия была характерна для трабекулярных структур ( $p < 0.05$ ). Высокая экспрессия генов ABC транспортеров лекарственных средств, характерная для трабекулярных структур, вероятно, обуславливает их вклад в химиорезистентность опухолей молочной железы, показанный ранее нами [1].



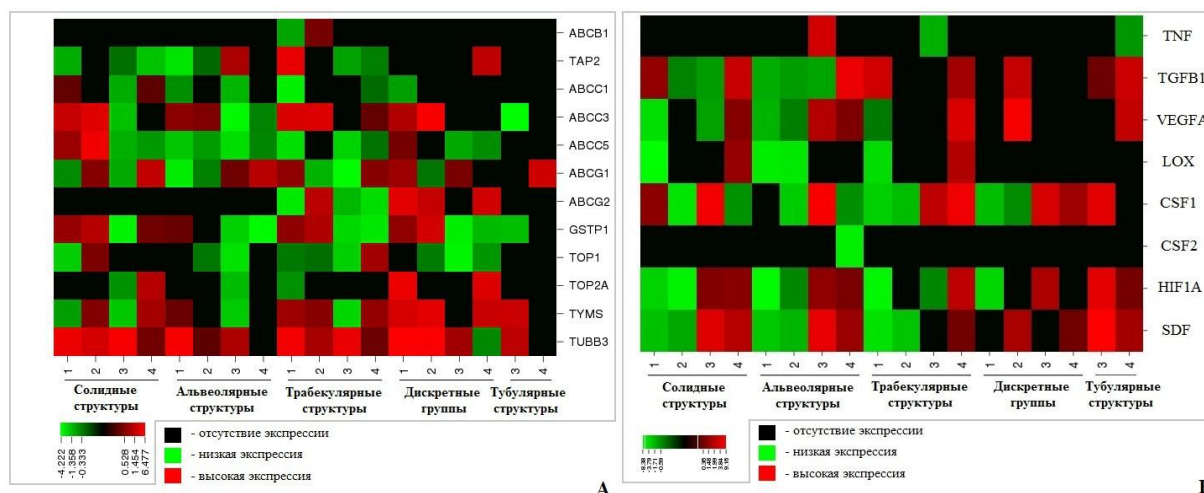


Рис. 1. Экспрессия генов лекарственной устойчивости (А) и генов факторов роста (Б) в различных морфологических структурах РМЖ

Активность генов факторов роста, напротив, в наибольшей степени была характерна для альвеолярных структур и снижалась в ряду: альвеолярные – солидные – трабекулярные структуры – дискретные группы клеток ( $p < 0.05$ ). Таким образом, ранее установленная связь альвеолярных структур с лимфогенным метастазированием может объясняться их участием в повышенной продукции факторов роста, рекрутировании костномозговых клеток-предшественников и создании преметастатических ниш.

Микроматричный экспрессионный анализ показал повышенную экспрессию специфических кластеров генов в альвеолярных структурах: *NIPAL2*, *ANKRD54*, *FCN2*, *FCRLB*, *PRPF40B* и в дискретных группах опухолевых клеток: *LOC100507165*, *SNORA16B*, *ENG*, *LOC100507979*, *CCL2*. Вклад альвеолярных структур в формирование лекарственной устойчивости, вероятно, связан повышенной экспрессией вышеупомянутого кластера генов. Однако, данная гипотеза требует подтверждения в дальнейших исследованиях.

Наличие в опухоли молочной железы альвеолярных и трабекулярных структур ассоциировано с плохим прогнозом заболевания. Повышенная активность генов *ABC* транспортеров в трабекулярных структурах, вероятно, объясняет их вклад в лекарственную устойчивость, а повышенная активность генов факторов роста, участвующих в формировании преметастатических ниш, в альвеолярных структурах может быть связана с их вовлеченностью в лимфогенное метастазирование. Поиск молекулярных маркеров альвеолярных структур, обеспечивающих их вклад в формирование лекарственной устойчивости, будет предметом дальнейших исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геращенко Т.С., Денисов Е.В., Литвяков Н.В. и др. Внутриопухолевая гетерогенность: природа и биологическое значение // Биохимия. – 2013. – Т. 18, Вып. 11. – С. 1531-1549
2. Stavrovskaya A.A. Stromskaya T.P. Transport proteins of the ABC family and multidrug resistance of tumor cells // Biochemistry (Mosc). – 2008. – Vol. 73. – P. 592 – 604.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»  
РАЗРАБОТКА АППАРАТНО – ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ РАННЕЙ  
ДИАГНОСТИКИ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

М.Г. Григорьев, Л.Н. Бабич

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Д.К. Авдеева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [Mishatpu@mail.ru](mailto:Mishatpu@mail.ru)

DEVELOPMENT OF HARDWARE AND SOFTWARE SYSTEM  
FOR EARLY DETECTION OF HEART DISEASE

M.G. Grigoriev, L.N. Babich,

Scientific Supervisor: Prof., Dr. D.K. Avdeeva

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

E-mail: [Mishatpu@mail.ru](mailto:Mishatpu@mail.ru)

**Annotation.** Precision methods and devices for diagnostics of cardiovascular diseases are one of the main directions for development of modern technology in the field of medical instrument engineering. However, there are no small devices that allow for the diagnostics of cardiac muscle with precision accuracy and without operative intervention at this stage. This study presents the problems associated with cardiovascular diseases (CVD) and the analysis of various organizations engaged in development of efficient means for CVD diagnostics. Two-component FitzHugh - Nagumo model and heart condition imaging algorithm are considered. Aspects of work aimed at designing and developing of the hardware and software complex based on the information obtained with the help of an electrocardiograph on nanosensors. The obtained results are presented.

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) опубликовала отчет о неинфекционных заболеваниях, которыми подвержено человечество. В основе этого отчета были статистические данные ставшие результатом проведенных исследований служб здравоохранения 193 стран. По данным ВОЗ, сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) являются виновниками 48% смертей, различные виды рака – 21%, хронические болезни дыхательных путей убивают 12% людей, а сахарный диабет – 3%. Из 58 млн смертей в 2008 году 36 млн были вызваны этими болезнями. Статистика указывает на то, что сердечно – сосудистые заболевания стремительно молодеют. Уже после 35 лет болезни сердца диагностируются у 10 % населения. Более 5 млн человек погибших от ССЗ умерли в достаточно молодом возрасте. Среди них 22% были мужчины и 35% составили женщины в экономически отсталых странах, а также 8% мужчин и 10% женщин из экономически развитых стран. В России, в 2008 году от сердечно-сосудистых заболеваний погибли 1 млн. 232 тыс. 182 человека (рис. 1)[1,2].

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

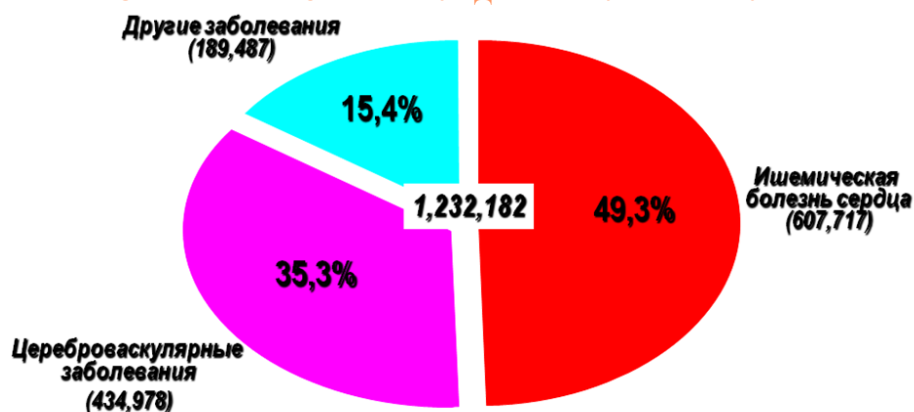


Рис. 1. Отчет ВОЗ по ССЗ за 2008 г.

Электрокардиография – набор методов и способов регистрации и исследования электрических полей, создаваемых сердцем во время его работы. Электрокардиография это не дорогой, но ценный метод диагностики в кардиологии. Прямым результатом электрокардиографии является электрокардиограмма (ЭКГ). ЭКГ – графическая реализация разности потенциалов, образующихся в результате работы сердца и проецирующихся на поверхности тела. Возникающие, в определенный момент работы сердца, вектора потенциалов действия усредняются и отражаются на ЭКГ. Впервые кардиографические исследования были проведены в конце 19-го века шотландским ученым Александром Мьюхедом [3].

Для симулирования процесса распространения возбуждения предложена одна из моделей возбудимых сред [4], двухкомпонентная модель Фитц – Хью – Нагумо которая содержит быструю переменную  $u$ , соответствующую мембранному потенциалу в полной модели, и медленную переменную  $v$ .

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C\varepsilon^{-1} \cdot \left( u - \frac{u^3}{3} - v \right) + \Delta u,$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \varepsilon \cdot (u + \beta - \gamma v),$$

где  $C$ ,  $\varepsilon$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , - параметры модели, причем параметр  $\varepsilon$  предполагается малым:  $\varepsilon \ll 1$ . При этом связи между клетками сердечной мышцы описываются диффузионными членами уравнений, а динамика отдельной клетки – реакционными нелинейными членами уравнений. Проведя ряд экспериментов, были определены параметры модели, при которых система лучше всего соответствует свойствам сердечной мышцы:  $C = 1.0$ ,  $\varepsilon = 0.1$ ,  $\beta = 0.004$ ,  $\gamma = 0.03$ .

Для реализации моделирования процесса распространения возбуждения в сердце, в рамках концепции оценки состояния сердечно-сосудистой системы (ССС), на базе лаборатории № 63 института неразрушающего контроля предполагается разработка аппаратно – программного комплекса. Алгоритм работы АПК представлен на рисунке 2.

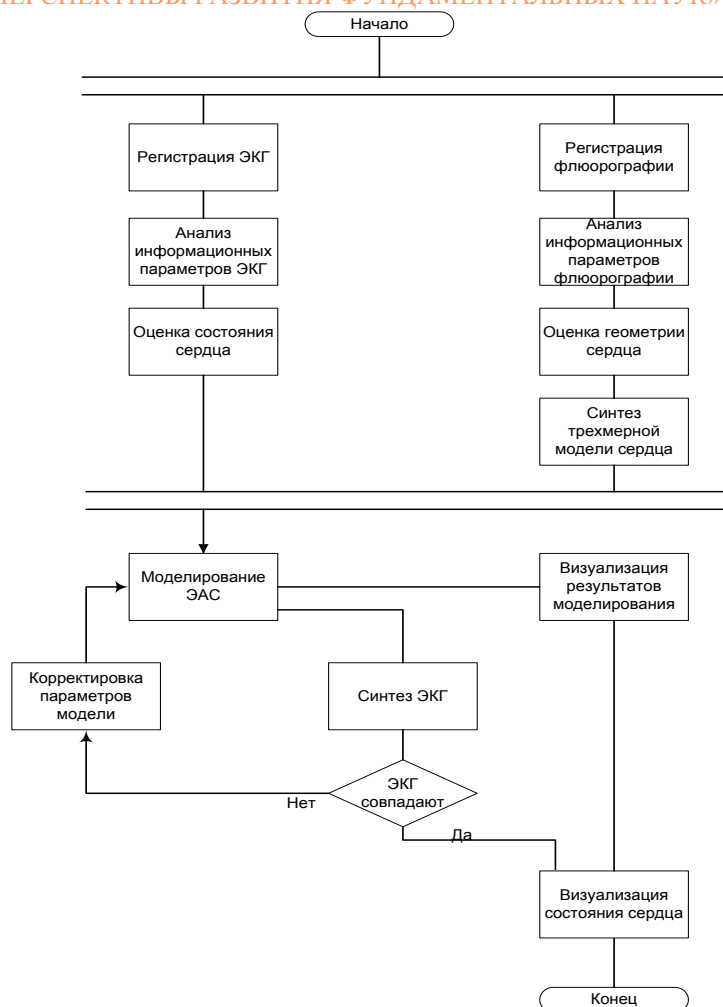


Рис. 2. Алгоритм моделирования процесса визуализации состояния сердца.

Основываясь на результатах моделирования, производится графическая визуализация распространения возбуждения на поверхности сердца пациента.

Использование модели электрической активности сердца позволяет определить «электрический портрет» сердца пациента в течении кардицикла, что дает возможность извлечения диагностических признаков при анализе косвенных параметров, определяемых на основе моделирования электрических процессов в сердце и выходных данных с электрокардиографа на наносенсорах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сердечно - сосудистые заболевания. Информационный бюллетень N°317. // Сайт ВОЗ [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs317/ru/index.html>. – 11.01.2015.
2. Baranov V.A., Avdeeva D.K., Pen'kov P.G., Yuzhakov M.M., Grigoriev M.G.. Structural approach to the inverse problems of computational diagnostics in cardiology // Biology and Medicine. – 2014. – V. 6. – pp. 01–09.
3. Alexander Muirhead // Wikipedia.com: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://en.wikipedia.org/wiki/Alexander\\_Muirhead](http://en.wikipedia.org/wiki/Alexander_Muirhead). - 11.01.2015.
4. Простейшие модели возбудимых сред // Mathematical Cell: [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.mathcell.ru/ru/obzors/obzor\\_Elkin2](http://www.mathcell.ru/ru/obzors/obzor_Elkin2). - 27.01.2015.

**КЛОНАЛЬНО-ИНВАЗИВНЫЕ И ОПУХОЛЕ-СТВОЛОВЫЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ  
ВНУТРИОПУХОЛЕВОЙ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ  
РАКА МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ**

Е.В. Денисов<sup>1,2</sup>, Т.С. Геращенко<sup>1,2</sup>, Д.Н. Паутова<sup>2</sup>

Научные руководители: профессор, д.б.н. Н.В. Чердынцева, профессор, д.м.н., В.М. Перельмутер

<sup>1</sup>Томский НИИ онкологии

<sup>2</sup>Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пер. Кооперативный, 5, 634050

E-mail: [dnsv.ev@gmail.com](mailto:dnsv.ev@gmail.com)

**CLONAL INVASIVE AND CANCER STEM ASPECTS OF DEVELOPMENT OF INTRATUMOR  
MORPHOLOGICAL HETEROGENEITY IN BREAST CANCER**

E.V. Denisov<sup>1,2</sup>, T.S. Gerashchenko<sup>1,2</sup>, D.N. Pautova<sup>2</sup>

Scientific Supervisors: Prof., Dr. N.V. Cherdyntseva, Prof., Dr. V.M. Perelmuter

<sup>1</sup>Tomsk Cancer Research Institute

<sup>2</sup>Tomsk State University

5th Kooperativny Str., Tomsk, 634050, Russia

E-mail: [dnsv.ev@gmail.com](mailto:dnsv.ev@gmail.com)

**Annotation.** In the present study, we aimed to study the contribution of clonal evolution, cancer invasion, and cancer stem cells (CSC) to development of intratumor morphological heterogeneity in breast cancer. In particular, we analyzed chromosome aberrations, expression of cell adhesion genes and the presence of CSC in different morphological structures: tubular, alveolar, solid, trabecular structures and discrete groups of tumor cells. It was found that the formation of intratumor morphological heterogeneity in breast cancer was not related to clonal evolution of tumor cells, but can be associated with cancer invasion and CSC. Morphological structures showing high variability in chromosome aberrations within the same type are not specific subclones (subpopulations) of tumor cells, but can be the patterns of invasive growth or the differentiated descendants of CSC.

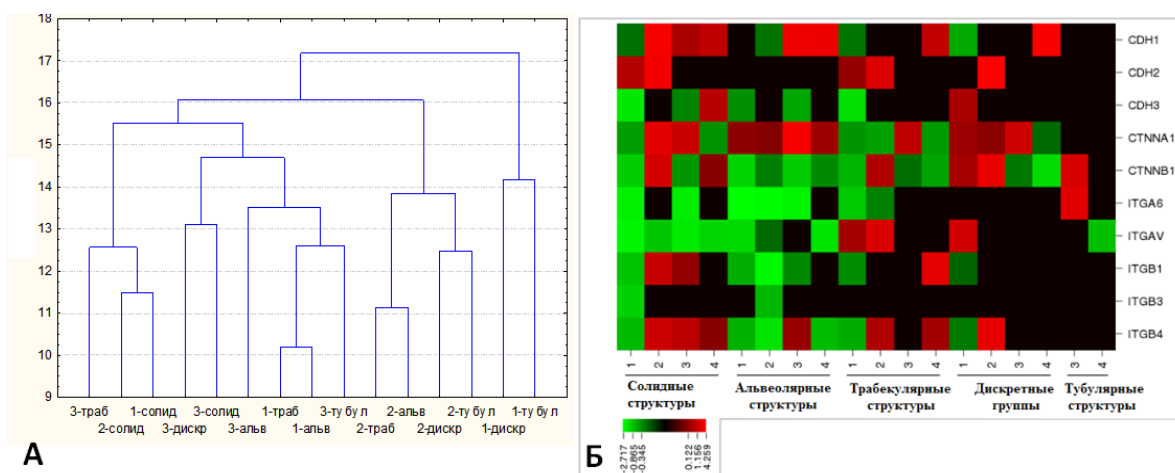
Внутриопухолевая морфологическая гетерогенность присуща многим злокачественным новообразованиям и вовлечена в опухолевую прогрессию и результативность лечения заболеваний [1]. В опухолях молочной железы морфологическая гетерогенность представлена наличием пяти различных типов опухолевых структур: тубулярных, альвеолярных, трабекулярных, солидных структур и дискретных групп опухолевых клеток. Разные типы морфологических структур отличаются друг от друга не только своей формой и количеством содержащихся в них опухолевых клеток, но также рядом генетических особенностей, что позволяет заключить об их принадлежности к различным клеточным популяциям опухоли молочной железы [1]. В настоящее время исследования механизмов формирования внутриопухолевой морфологической гетерогенности РМЖ немногочисленны. Однако предложен ряд гипотез причин развития внутриопухолевой гетерогенности в целом, которые могут быть справедливы и для РМЖ. В частности, рассматривается роль клональной эволюции и опухолевых стволовых клеток

(ОСК) в поддержании внутриопухолевого разнообразия [1,2]. Кроме того, отводится большое внимание вкладу опухолевой инвазии в формирование различных морфологически-обособленных структур [3]. Таким образом, целью настоящего исследования было изучение вклада клональной эволюции, ОСК и опухолевой инвазии в развитие внутриопухолевой морфологической гетерогенности РМЖ.

В исследовании использовался опухолевый материал, полученный в ходе оперативного лечения 10 больных РМЖ. Различные морфологические структуры были получены из срезов свежемороженой ткани молочной железы (n=4) с помощью лазерной микродиссекции. Микродиссектированный материал использовался для полногеномной амплификации и получения ДНК (PicoPLEX WGA, Rubicon, США), а также для выделения РНК (RNeasy Plus Micro Kit, Qiagen, США). ДНК служила матрицей для постановки микроматричной сравнительной геномной гибридизации (SurePrint G3 ISCA V2 CGH 8X60K, Agilent, США) с целью детекции хромосомных aberrаций. РНК использовалась для количественной ПЦР в режиме реального времени (TaqMan) с целью определения уровня экспрессии генов клеточной адгезии: *CDH1*, *CDH2*, *CDH3*, *CTNNA1*, *CTNNB1*, *ITGA6*, *ITGAV*, *ITGB1*, *ITGB3*, *ITGB4*, вовлеченных в процессы опухолевой инвазии. Фиксированные опухолевые образцы использовались для иммунофлюоресцентного анализа содержания опухолевых стволовых клеток. Использовались антитела к цитокератину 19 (CK19, клон A53-B/A2.26, Alexa Fluor (R) 647, Novus Biologicals, США), CD44 (клон IM7, FITC, Abcam, США) и CD24 (клон SN3, Abcam, США).

Показана значительная вариабельность хромосомных нарушений для различных типов морфологических структур. Различия в количестве и типе aberrаций детектировались между разными типами структур. Морфологические структуры одного типа отличались по хромосомным нарушениям как в пределах разных регионов одной опухоли, так и между различными опухолями молочной железы. Не было идентифицировано специфических хромосомных нарушений для каждого типа структур. Кластеризация морфологических структур была уникальной для каждого из изученных случаев, зависела от опухолевого региона или не носила какой-либо закономерный характер (Рис. 1А). Филогенетический анализ также подтвердил либо локальную, либо хаотичную природу формирования различных морфологических структур.

Рис. 1. Кластерный анализ различных морфологических структур 3-х участков одной опухоли



молочной железы по хромосомным нарушениям (А) и экспрессия в них генов клеточной адгезии (Б).

Количество экспрессирующих генов клеточной адгезии снижалось в ряду: солидные – альвеолярные – трабекулярные структуры – дискретные группы опухолевых клеток (Рис. 1Б). Процент ОСК различался между разными типами морфологических структур. ОСК преимущественно располагались в солидных и альвеолярных структурах и полностью отсутствовали в тубулярных структурах (Таблица 1).

Таблица 1

*Процент стволовых опухолевых клеток в различных морфологических структурах рака молочной железы*

	% ОСК				
	Альвеолярные структуры	Тубулярные структуры	Трабекулярные структуры	Солидные структуры	Дискретные группы опухолевых клеток
Mean	7,8500	0	1,5889	10,3714	2,8857
SD	6,53190	0	2,05088	9,64619	2,21166
p	-	0,0317	0,028	0,074	0,043
Примечания: 1. ОСК, опухолевые стволовые клетки. 2. Mean, среднее значение. 3. SD, стандартное отклонение. 4. p, уровень значимости. Сравнение с альвеолярными структурами.					

Таким образом, в ходе проведенных работ было установлено, что формирование внутриопухолевой морфологической гетерогенности рака молочной железы не связано с клональной эволюцией опухолевых клеток, но может быть сопряжено с опухолевой инвазией и ОСК. Морфологические структуры, демонстрируя высокую вариабельность хромосомных нарушений в пределах одного типа, не являются специфическими субклонами (субпопуляциями) опухолевых клеток, но могут быть проявлением инвазивного роста опухоли или дифференцированными потомками ОСК.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геращенко Т.С., Денисов Е.В., Литвяков Н.В. и др. Внутриопухолевая гетерогенность: природа и биологическое значение // Биохимия. – 2013. - Т. 18, Вып. 11. - С. 1531-1549.
2. Marusyk A., Almendro V., Polyak K. Intra-tumour heterogeneity: a looking glass for cancer? // Nat Rev Cancer. – 2012. – Vol. 12. – P. 323-334.
3. Friedl P., Locker J., Sahai E. et al. Classifying collective cancer cell invasion // Nat Cell Biol. – 2012. – Vol. 14 – P. 777-783.



**МИГРАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ И БОРДЮРНЫХ КЛЕТОК В ООГЕНЕЗЕ  
PROTOFORMIA TERRANOVAE R-D. (DIPTERA: CALLIPHORIDAE)**К.М. Климова, Т.В. Ананьина

Научный руководитель: к.б.н. Т.В. Ананьина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [bloodinmyheart1816@gmail.com](mailto:bloodinmyheart1816@gmail.com)**THE MIGRATION OF POLAR AND BORDER CELLS IN OOGENESIS  
PROTOFORMIA TERRANOVAE R-D. (DIPTERA: CALLIPHORIDAE)**K.M. Klimova, T.V. Anan'ina

Scientific Supervisor: PhD T.V. Anan'ina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [bloodinmyheart1816@gmail.com](mailto:bloodinmyheart1816@gmail.com)

**Annotation.** We studied the cluster of border and polar cells into egg cells *Protoformia terranova*. We identified a number of features, showed the change in morphology of the cluster at different stages of its existence. We selected 4 stages of formation and migration of the cluster, counted the number of cells in the cluster, showed actin patterns in these cells.

Яйцо двукрылых насекомых – высоко структурированная система. Полярность яйца передается зиготе и играет важную роль в дальнейшем развитии эмбриона. Подробно процесс оогенеза был изучен на дрозофиле [1, 2]. Структура яйца устанавливается комплексом клеточных взаимодействий среди и между соматическими фолликулярными и зародышевыми клетками. Фолликулярные клетки, покрывающие формирующиеся яйцевые камеры (фолликулы), неоднородны по своему составу: на переднем и заднем полюсе каждой яйцевой камеры находится по паре клеток, которые обозначаются как полярные клетки. Другие фолликулярные клетки некоторое время остаются недифференцированными. Позже эти клетки начинают проявлять молекулярные и морфологические признаки дифференцировки. Так среди них выделяется пул бордюрных клеток, которые окружают полярные клетки на переднем полюсе яйцевой камеры. Кластер из полярных и бордюрных клеток теряет контакт с соседними фолликулярными клетками и мигрирует через яйцевую камеру к ооциту. Бордюрные клетки участвуют в формировании специализированной структуры яйцевой оболочки – микропиле и формировании головной и хвостовой частей эмбриона. Полярные клетки продуцируют сигнал, который обеспечивает бордюрным клеткам их способность к миграции [1]. Понимание молекулярных механизмов, которые регулируют превращение стационарных эпителиальных клеток в мигрирующие клетки, может не только пролить свет на протекание процессов в оогенезе и эмбриогенезе, но может также привести к улучшению понимания механизмов опухолевой инвазии. Миграция бордюрных клеток в яичнике двукрылых насекомых стала удобной моделью для изучения этого процесса.

Целью нашего исследования было изучение процесса миграции бордюрных (БК) и полярных клеток (ПК) в яйцевых камерах *Pr. terranova* и анализ динамики актинового цитоскелета этих клеток.

Задачи исследования: 1. дать общую характеристику стадиям миграции кластера БК и ПК; 2. изучить состав кластера; 3. проанализировать динамику актинового цитоскелета в ходе миграции кластера.

Объектом исследования служили яйцевые камеры из яичников *Pr. terranova*, находящиеся на разных стадиях развития. Ядра клеток окрашивали флуоресцентным красителем DAPI, фибриллярный актин – фаллоидином, конъюгированным с FITC. Препараты анализировали с помощью флуоресцентного микроскопа AxioImager Z1 и модуля ApoTome. Обработку микрофотографий и генерацию трехмерных моделей делали в программе AxioVision 4.7.

**Стадии миграции кластера.** В процессе миграции кластера клеток можно выделить четыре стадии, которые отличаются по морфологии кластера и его локализации в яйцевой камере.

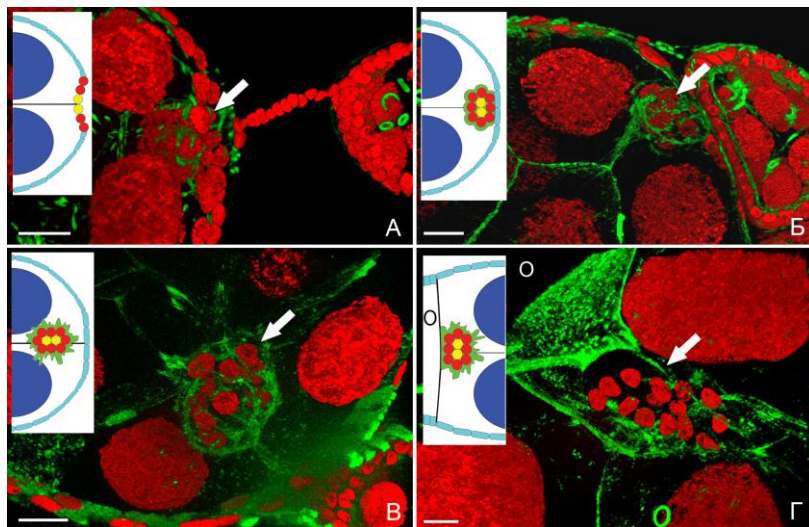


Рис. 1. Стадии формирования и миграции кластера БК и ПК (кластер указан стрелками). А – I стадия, инвагинация клеток фолликулярного эпителия; Б - II стадия, отделение кластера от переднего полюса фолликула; В – III стадия, миграция кластера между трофобlastами к ооциту; Г – IV стадия, образование контакта между кластером и ооцитом. На схемах: желтый – полярные клетки, красный – бордюрные клетки, голубой – клетки фолликулярного эпителия, синий – ядра трофобlastов, зелёный – цитоплазма мигрирующих клеток. О – ооцит. Шкала – 20 мкм.

На первой стадии происходит инвагинация ПК и БК на переднем полюсе фолликула (Рис. 1А). Во время второй стадии кластер приобретает сферическую форму и полностью отделяется от переднего полюса фолликула (Рис. 1Б). Во время третьей стадии кластер активно мигрирует между питающими клетками. Он уплощается, у бордюрных клеток формируются многочисленные выросты (Рис. 1В). Во время четвертой стадии кластер достигает ооцита и его клетки распределяются по его поверхности (Рис. 1Г).

**Состав кластера.** В состав кластера входит два типа клеток: полярные и бордюрные. У *Pr. terranova* в составе кластера находятся 2 полярные клетки, которые располагаются внутри кластера рядом друг с другом и обычно окружены 10 бордюрными клетками. Ядра ПК меньше, чем ядра БК (Рис. 2А). В некоторых случаях количество БК может варьировать от 8 до 12. При этом иногда наблюдалось отставание от кластера 1 - 4 БК. Расстояние между отставшими клетками и центром кластера варьирует от 52 до 135 мкм (Рис. 2Б, В, Г).

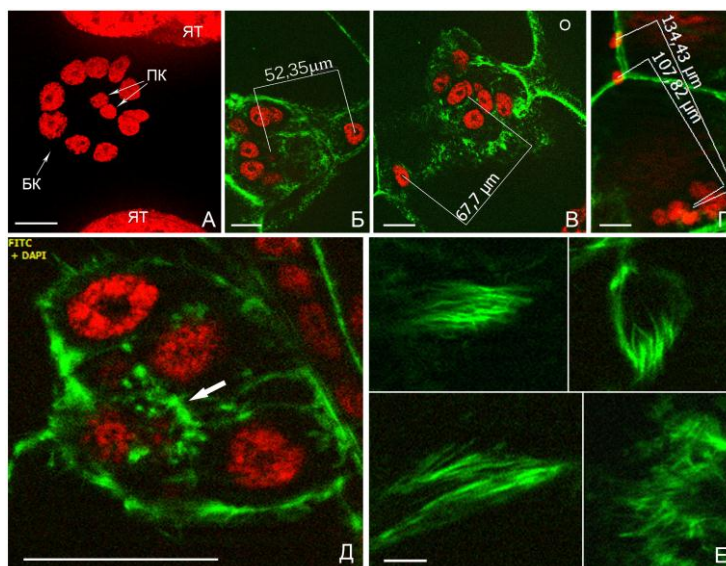


Рис. 2. Расположение и актиновый цитоскелет клеток в кластере. А – расположение клеток в кластере (ядра окрашены DAPI); Б, Б', Б'' – отставание клеток во время миграции кластера; Д – актиновые структуры в цитоплазме полярных клеток перед началом миграции (II стадия), Е – расположение актиновых пучков в псевдоподиях во время миграции кластера (III, IV стадии). Шкала на рис. А, Б, Б', Б'', Д – 20 мкм; шкала на рис. Е – 5 мкм. БК – бордюрные клетки, ПК – полярные клетки, ЯТ – ядра трофоцитов, О – ооцит.

**Актиновый цитоскелет мигрирующих клеток.** Актиновые филаменты в клетках кластера образуют слой под плазматической мембраной (кортикальный слой актина) и образуют в цитоплазме различные структуры. На второй стадии миграции крупные скопления фибриллярного актина наблюдаются в цитоплазме полярных клеток (Рис. 2Д). Во время активной миграции БК (стадия III, IV) актиновые пучки формируют большие выросты – псевдоподии (ламеллоподии, филоподии, ризоподии), с помощью которых происходит перемещение всего кластера.

Исследование показало, что процесс миграции кластера из БК и ПК у *Pr. terranovaе* протекает по такой же схеме, как и у дрозофилы. Наличие клеток, мигрирующих отдельно от кластера, может объясняться либо их отставанием (в случае, когда в кластере оказывается меньше клеток, чем в начале миграции), либо вовлечением в процесс миграции дополнительных фолликулярных клеток (если количество клеток в кластере – 12).

Исследование проводилось при финансовой поддержке программы «Научный фонд им. Д.И.Менделеева Томского Государственного Университета» и частичной поддержке гранта Президента РФ НШ – 1279.2014.4.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grammont M., Irvine K.D. Organizer activity of the polar cells during *Drosophila* oogenesis // *Development*. – 2003. – № 129. – pp. 5131-5140.
2. Montell D.J. Border-cells migration: the race is on // *Molecular Cell Biology*. – 2003. – № 4. – pp. 13-24.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
1,2,3–ТРИАЗОЛОВ В КУЛЬТУРЕ КЛЕТОК

В.А. Поздина, Т.А. Калинина, Т.В. Глухарева, Ю.Ю. Можерин

Научный руководитель: к.б.н., доц. М.В. Улитко

Институт Естественных Наук Уральского федерального университета имени первого президента России

Б. Н. Ельцина, Россия, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48, 620000

E-mail: [varya.pozdina@inbox.ru](mailto:varya.pozdina@inbox.ru)

STUDY OF THE CYTOTOXIC ACTION OF DERIVATIVES  
OF 1,2,3–TRIAZOLES IN CELL CULTURE

V.A. Pozdina, T.A. Kalinina, T.V. Gluharyova, Yu.Yu. Mojerin

Scientific Supervisor: PhD, Assoc. M.V. Ulitko

Institute of Natural Sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia Boris Yeltsin,

Russia, Ekaterinburg, Kuibyshev str., 48, 620000

E-mail: [varya.pozdina@inbox.ru](mailto:varya.pozdina@inbox.ru)

**Annotation.** *The article investigates the cytotoxic effect of 1,2,3–triazole in the cell cultures. The biological activities of the derivatives of 1,2,3–triazole make them one of the most prominent classes of broad spectrum compounds (antiviral, antifungal, antimicrobial, antitumor, hypotensive and other kinds of activities). The test of the capture of neutral red by the vital cells was the base of the investigation of cytotoxic activity of the derivatives of 1,2,3–triazole in the cell culture. The cytotoxic activity of 5 new synthesized compounds was determined. Further investigates of effects of the compounds of this series on normal and tumor cells are required to understand their specific biological activities.*

Большое количество соединений ряда 1,2,3–триазола обладают различными видами биологической активности: противогрибковой, антибактериальной, антивирусной, гипотензивной, противоопухолевой и другими видами активности, что делает их перспективными для создания новых препаратов, позволяющих решать многие проблемы медицины, сельского хозяйства и техники [1]. Однако, как и любые химические вещества, производные 1,2,3–триазола могут проявлять цитотоксические свойства в отношении клеток животных и человека.

Традиционные методы исследования токсичности препаратов с применением систем *in vivo* осложняются структурной и функциональной гетерогенностью клеток организма и требуют использования большого количества животных. Всё более широкое применение в различных областях биомедицинских исследований находит применение альтернативных биологических моделей, одной из которых являются культуры клеток [2, 3]. Клеточные культуры высокочувствительны к воздействию малых количеств испытуемых веществ, эффект которых на организменном уровне может проявиться лишь при больших дозировках и спустя значительное время. Наиболее простыми и доступными являются монослойные клеточные культуры.

Целью данного исследования являлось определение цитотоксичности новых производных 1,2,3–триазола на клеточные культуры.

В работе использовали 5 веществ (рис. 1), синтезированных на кафедре технологии органического синтеза УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. Для исследования были использованы перевиваемые линии трансформированных клеток (глиома крысы 2211 и рабдомиосаркома человека), а также нормальные фибробласты кожи человека и крысы.

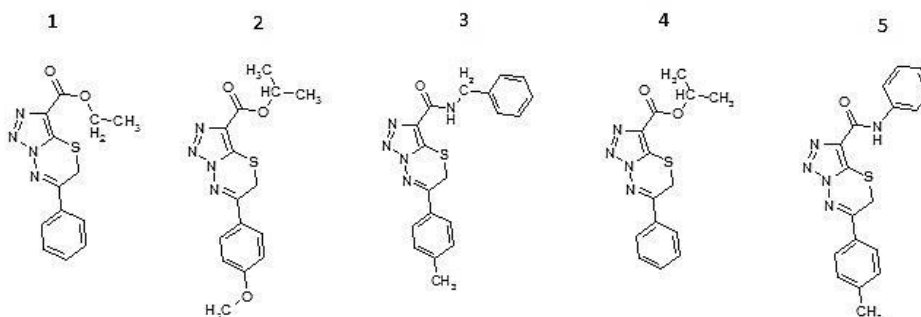


Рис. 1. Структуры исследуемых веществ

Для культивирования клеток использовали среду Игла DMEM с глутамином (1%), содержащую 10% эмбриональной телячьей сыворотки и гентамицин (50 мг/л). Клетки рассевали в 96-луночные планшеты в посевной дозе  $2 \times 10^5$  кл/мл по 0,1 мл на лунку и культивировали в течение 24 часов при 37°C, в увлажненной атмосфере 5% CO<sub>2</sub>, после чего в лунки добавляли по 10 мкл исследуемых веществ в конечной концентрации  $10^{-3}$  М. Инкубацию клеток с веществами производили в течение 24 часов.

Выживаемость клеток определяли с помощью теста на захват нейтрального красного, основанного на способности жизнеспособных клеток поглощать и накапливать краситель в лизосомах. Повреждение лизосомальных мембран приводит к снижению накопления красителя, потому окрашивание пропорционально количеству жизнеспособных клеток. Оптическую плотность экстракта нейтрального красного регистрировали при 490 нм на планшетном сканере VICTOR X3 (PerkinElmer, США). Оценку результатов теста на захват нейтрального красного жизнеспособными клетками проводили путем сопоставления оптической плотности экстракта нейтрального красного в опытных и контрольных лунках, рассчитывая индекс цитотоксичности (IC) по формуле [4, 5]:

К – оптическая плотность в контрольных пробах; О – оптическая плотность в опытных пробах.

Все исследуемые вещества обладали цитотоксичностью, однако их влияние на жизнеспособность клеток зависело от типа клеточных культур. Более чувствительными к исследуемым веществам оказались культуры нормальных фибробластов крысы и человека (рис. 2, 3). Жизнеспособность клеток глиомы снижалась только под воздействием веществ 3, 4 и 5 (рис. 4). Вещества не оказали цитотоксического воздействия на культуру клеток рабдомиосаркомы человека.

Наибольшую цитотоксичность проявило вещество 3, индекс цитотоксичности которого составил 30,37% для фибробластов человека, 22,33% для фибробластов крысы и чуть меньшую – для глиомы крысы 2211. Вещество 4 проявило сходную цитотоксическую активность в отношении клеток глиомы крысы 2211 (индекс цитотоксичности 15,56%) и нормальных фибробластов кожи человека и крысы (индекс цитотоксичности 17,40% и 19,32 % соответственно). Остальные вещества обладали избирательной цитотоксичностью. Вещества 2 и 5 проявили цитотоксичность в отношении нормальных клеток, оказывая на



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

клетки глиомы очень слабое воздействие. Вещество 1 проявило слабую цитотоксическую активность по отношению к фибробластам человека (индекс цитотоксичности 7,27%) и незначительно воздействовало на фибробласты крысы (индекс цитотоксичности 0,38%).



Рис. 2. Влияние производных 1,2,3-триазола на выживаемость фибробластов кожи человека



Рис. 3. Влияние производных 1,2,3-триазола на выживаемость фибробластов кожи крысы



Рис. 4. Влияние производных 1,2,3-триазола на выживаемость клеток глиомы крысы 2211

Таким образом, все исследованные производные 1,2,3-триазола оказали цитотоксическое воздействие на нормальные фибробласты крысы и человека, часть веществ была активна также и в отношении клеток глиомы крысы. Эффект воздействия зависел от типа клеточной культуры, так как нормальные и трансформированные клетки имеют различный уровень чувствительности к цитотоксическому действию соединений данного ряда. Наиболее чувствительными были нормальные фибробласты кожи человека, жизнеспособность которых снижалась под воздействием всех тестируемых веществ. Наименьшую чувствительность проявили клетки глиомы крысы 2211. Культура рабдомиосаркомы оказалась не чувствительной к цитотоксическому действию изучаемых производных 1,2,3 – триазола.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хажиева И.С., Можерин Ю.Ю., Глухарёва Т.В., Ельцов О.С., Минин А.А., Поздина В.А., Улитко М.В. Определение цитотоксической активности производных 1,2,3-триазола // Современные проблемы органической химии. –2014. –С. 214.
2. Еропкин М.Ю., Еропкина Е.М. Культуры клеток как модельная система исследования токсичности и скрининга цитопротекторных препаратов. – СПб.: Морсар АВ, 2003. – 239 с.
3. Cinelli S., Falezza A., Meli C. Alternative methods in toxicology tests: in vitro toxicity // Cytotechnology. – 1991. – Vol. 5. – № 1. –Р. 51–54.
4. Borenfreund E., Puerner J.A. Toxicity determined in vitro by morphological alterations and neutral red absorption // Toxicol. Lett. – 1985. – Vol. 24. –Р. 119-124.
5. Коваленко В.Н. Альтернативные методы в доклиническом изучении токсичности лекарственных средств // Современные проблемы токсикологии. – 2002. – № 4. – С. 14–18.

**АНАЛИЗ ЭКСПРЕССИИ ГЕНОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В РЕГУЛЯЦИИ ГЛИКИРОВАНИЯ В  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПИСТОРХОЗЕ**

И.В. Салтыкова<sup>1</sup>, О.А. Богданов<sup>1</sup>, Е.А. Перина<sup>1</sup>

Научный руководитель: д.м.н. А.Э. Сазонов

<sup>1</sup>Сибирский государственный медицинский университет

Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050

E-mail: ira.saltikova@mail.ru

**ANALYSIS OF THE EXPRESSION OF THE GLYCATION REGULATION FACTORS GENES IN  
THE EXPERIMENTAL OPISTHORCHIASIS**

I.V. Saltykova<sup>1</sup>, O.A. Bogdanov<sup>1</sup>, E.A. Perina<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Dr. A.E. Sazonov

<sup>1</sup>Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovsky trakt, 2, 634050

E-mail: ira.saltikova@mail.ru

**Annotation.** This work aimed to study the pathomorphological changes and gene expression in the liver of hamsters with longstanding *Opisthorchis felineus* infection compared with the uninfected animals. The increase of the RAGE expression and down regulation of glyoxalase genes were shown, that confirm the role of the carbonyl stress in liver complications, associated with *O. felineus* infection.

*Opisthorchis felineus* – паразит, относящийся к плоским червям, зрелая форма которого обитает в крупных и средних желчных протоках печени человека. Для плоских червей, основным метаболическим путем служит гликолиз. В результате одним из метаболитов, которые плоские черви выделяют в микроокружение, является метилглиоксаль и его производные, которые участвуют в процессах гликирования ДНК, что может являться одним из патогенетических механизмов формирования холангиокарциномы, ассоциированной с описторхозной инвазией. О роли конечных продуктов гликирования в формировании осложнений хронического описторхоза на сегодняшний день ничего не известно. Наиболее важными факторами регуляции гликирования являются ферменты глиоксалазной системы и рецептор для конечных продуктов гликирования (RAGE). Ферменты глиоксалазы 1 и глиоксалазы 2 с глутатионом в качестве кофермента образуют глиоксалазную ферментативную систему защиты клеток от метилглиоксаля и других реактивных кетоальдегидов [1]. Исследование механизмов, которые лежат в основе патологических морфофункциональных изменений печени при хроническом описторхозе, позволит найти молекулярные мишени для превентивной терапии этих патологий.

Для воспроизведения модели экспериментального описторхоза использовали 170 золотистых хомяков *Mesocricetus auratus* линии SPF (источник – Питомник «Пушино»). Метацеркарии *O. felineus* выделяли из зараженной рыбы семейства карповых (*Leuciscus leuciscus* и *Rutilus rutilus lacustris*), выловленной из реки Обь. Животным с помощью зонда вводили 50 метацеркарий. Вывод животных из эксперимента осуществляли на 8, 12, 24, 36, 48 неделях от заражения. Печень животных фиксировали для гистологического исследования, а также замораживали на -80С для последующего выделения РНК.



Обзорную микроскопию осуществляли с использованием бинокулярного светового микроскопа Carl Zeiss Axioskop 40 FL на микропрепаратах, окрашенных гематоксилином и эозином. Оценку экспрессии проводили путем определения содержания мРНК для гена рецептора конечных продуктов гликирования (*RAGE*), глиоксилазы 1 (*GloI*), глиоксилазы 2 (*GloII*), методом ПЦР в реальном времени. Выделяли тотальную РНК из 30 мг ткани печени с использованием TRIZOL и последующей очисткой на колонках (Qiagen RNeasy mini kit, UK). Проверку целостности мРНК проводили, оценивая качество рибосомальной РНК с помощью гель-электрофореза в 1,2% агарозном геле. Реакцию обратной транскрипции проводили с использованием набора (MMLV RT kit, Евроген), в реакционную смесь вносили 1 мкг РНК. В качестве генов кандидатов для эксперимента по подбору оптимальных для данного эксперимента референсных генов выбрали ген глицеральдегидфосфатдегидрогеназы (*GAPDH*), ген бета-актина (*ACTB*), ген бета-глюкуронидазы (*GUSB*). Оценивали стабильность экспрессии генов *GAPDH*, *ACTB*, *GUSB* в пилотном эксперименте использованием программы GeNorm qbase+. Проводили процедуру нормализации и вычисления уровня экспрессии гена в условных единицах CNRQ с использованием лицензионного программного обеспечения qbase (Biogazelle, Zwijnaarde, Belgium). Статистическая обработка результатов и анализ данных экспрессии генов регуляции гликирования ДНК проводили с помощью программы SPSS (IBM, США). Нормальность закона распределения данных CNRQ анализируемых генов проверяли с помощью критерия Шапиро-Вилка. Для выявления статистически значимых различий в контрольной и экспериментальной группах использовали непараметрический критерий Манна-Уитни. Все показатели считали статистически значимыми при  $p < 0,05$ .

В гистологическом препарате печени животного на 8 неделе инвазии среди гепатоцитов определяли дистрофически-измененные клетки или полностью разрушенные. В цитоплазме некоторых гепатоцитов обнаруживали мелкие базофильные зерна (белковая дистрофия) или мелкие вакуоли (гидропическая (баллонная) дистрофия). Выявляли выраженные гемодинамические нарушения, проявляющиеся расширением центральной вены, междольковых артерий и вен. Синусоидные капилляры были расширены и полнокровны, вокруг них определяли небольшие диапедзные геморрагии и мелкоочаговые кровоизлияния. Долевой желчный проток расширен, представлен однорядным, цилиндрическим эпителием, который формирует множественные складки. Полиморфноклеточные инфильтраты определяли и внутри желчных протоков. Таким образом, выявляли морфологические признаки холангита. На 12 неделе инвазии отмечали признаки холестаза в мелких желчных протоках: гепатоциты с пигментными включениями, что сочетается с развитием холангита (лимфатическая и плазмочитарная инфильтрация с единичными эозинофилами). Вокруг крупных внутрипеченочных желчных протоков обнаруживали диффузную и фокальную лимфоплазмочитарную инфильтрацию. На 24 неделе инвазии в препарате печени полностью изменена печеночная долька за счет того, что большая часть гепатоцитов находится в состоянии выраженной гидропической дистрофии. В цитоплазме данные клетки имели мелкие и крупные вакуоли, глыбчатую, крупнодисперсную структуру хроматина. Определяли более выраженный холестаз, при этом желчь и желчные пигменты накапливались в гепатоцитах, желчных протоках и в купферовских клетках. Застой желчи приводил к холангиту с расширением просвета, отеком и инфильтрацией вокруг желчных протоков лимфоцитами, плазмочитами, эозинофилами. На 36 неделе в гистологических препаратах у хомяков структура печени изменена с формированием

множественных «ложных» долек, что является морфологическим маркером цирроза. Холестаз определяли на данном сроке исследования не только в мелких, но и в крупных внутрипеченочных желчных протоках. В препарате визуализировали морфологические признаки холангита. Слизистая оболочка внутрипеченочных желчных протоков складчатая, выстлана многорядным эпителием с признаками пролиферации. Эпителий внутрипеченочных желчных протоков превратился в многорядный, цилиндрический, сформировались множественные складки с морфологическими признаками гиперплазии. На 48 неделе инвазии в гистологических препаратах обнаруживали признаки холестаза не только мелких внутрипеченочных желчных протоков, но крупных желчных ходов с расширением их просвета, переполнением их желчью. На всех препаратах определяли мелкоузелковый цирроз печени.

В ходе эксперимента по поиску оптимального референсного гена установлено, что *GAPDH* не является стабильно экспрессирующимся геном в печени при описторхозной инвазии у золотистых хомячков и не может быть использован для нормализации. Полученные нами результаты находятся в соответствии с данными о том, что экспрессия широко используемого в качестве гена домашнего хозяйства гена *GAPDH* значительно варьирует в зависимости от экспериментальных условий [2].

Показано статистически значимое увеличение экспрессии гена *RAGE* на 8, 12, 24, 36, 48 неделях при сравнении инвазированных и интактных животных. Наблюдали снижение экспрессии гена *GloII* на 8, 12, 24, 36 неделях инвазии при сравнении инвазированных животных с интактными. Экспрессия гена *GloI* снижалась аналогично *GloII*, за исключением 12 недели, на которой для этого гена не выявлено значимых различий. На 48 неделе экспрессия генов *GloI* и *GloII* не различалась при сравнении инвазированных *O. felineus* и интактных животных, за счет снижения экспрессии этих генов в последней группе.

Таким образом, в настоящей работе исследовали морфологические изменения в печени при экспериментальном описторхозе в зависимости от стадии инвазии. Экспрессия гена *RAGE* повышалась на фоне снижения экспрессии генов глиоксилазной системы. Полученные данные указывают на роль карбонильного стресса в формировании осложнений печени, ассоциированных с описторхозной инвазией.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-04-98056.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rabbani N., Xue M., Thornalley P.J. Activity, regulation, copy number and function in the glyoxalase system // Soc. Trans. – 2014. – Vol. 42. – P. 419-424.
2. Bustin S.A., Benes V., Garson J.A., Hellemans J., Huggett J., Kubista M., Mueller R., Nolan T., Pfaffl M.W., Shipley G.L., Vandesompele J., Wittwer C.T. The MIQE guidelines: minimum information for publication of quantitative real-time PCR experiments // Clin Chem. – 2009. – Vol. 55. – P. 611-22.

**ТРЕХМЕРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПРИЦЕНТРОМЕРНОГО ГЕТЕРОХРОМАТИНА  
ПОЛИТЕННЫХ ХРОМОСОМ ТРОФОЦИТОВ У АНЦЕСТРАЛЬНЫХ ВИДОВ DROSOPHILA  
ГРУППЫ VIRILIS (DIPTERA: DROSOPHILIDAE)**

К.Е. Усов, И.Э. Вассерлауф, В.Н. Стегний

Научный руководитель: профессор, д.б.н. В.Н. Стегний

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: usovke@rambler.ru

**THREE-DIMENSIONAL ORGANIZATION PERICENTROMERIC HETEROCHROMATIN OF  
POLYTENE CHROMOSOMES NURSE CELLS IN DROSOPHILA ANCESTRAL VIRILIS  
GROUP SPECIES (DIPTERA: DROSOPHILIDAE)**

K.E. Usov, I.E. Wasserlauf, V.N. Stegny

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Stegny

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: usovke@rambler.ru

**Annotation.** In this paper we have shown that chromosomal rearrangements in *D. virilis* and *D. kanekoi* play a role in redistribution of heterochromatin in the genome, which may influence the change in orientation of the chromosomes in three-dimensional space nucleus nurse cells.

Изучение разных аспектов проблемы пространственной организации хромосом и их отдельных районов в интерфазном ядре является актуальным направлением генетики. Гетерохроматин выполняет важную роль в пространственной организации и эволюции генетического аппарата эукариот [1–5]. Предполагают, что различные хромосомные перестройки и перемещение мобильных элементов при видообразовании приводят к перераспределению гетерохроматина по плечам хромосом, либо к его элиминации [6; 7]. Это может приводить к реорганизации хромосом в пространстве ядра. Виды *Drosophila* являются удобным объектом для изучения вопросов, касающихся пространственной организации хромосом в интерфазном ядре, т.к. имеют крупные и хорошо структурированные политенные хромосомы. Было показано, что особое значение имеет исследование архитектуры ядер именно в генеративной клеточной системе [2]. Архитектура ядер трофоцитов яичников *Drosophila* видоспецифична и определяется взаимоотношением хромосом между собой и главным образом с ядерной оболочкой. Согласно известным филогенетическим схемам группы *virilis* [8], именно *Drosophila virilis* и *Drosophila kanekoi* занимают анцестральное положение. Анцестральные виды *D. virilis* (филада *virilis*) и *D. kanekoi* (филада *montana*) отличаются друг от друга по количеству и распределению гетерохроматина в хромосомах [9], а также наличием в кариотипе *D. kanekoi* метацентрической хромосомы 2, возникшей в результате перичентрической инверсии при видообразовании [8]. Целью настоящей работы являлся сравнительный анализ линейной и пространственной организации районов прицентромерного гетерохроматина политенных хромосом трофоцитов *D. virilis* и *D. kanekoi*. Нами была проведена

микродиссекция хромоцентра политенных хромосом слюнных желез *D. virilis* (рис. 1), получена ДНК-библиотека этого района (DvirIII).

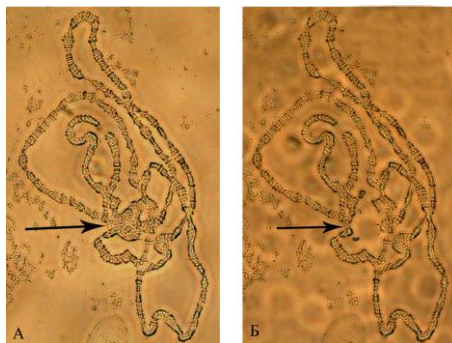


Рис. 1. Микродиссекция хромоцентра политенных хромосом клеток слюнных желез *D. virilis*: А – до проведения микродиссекции, Б – после проведения микродиссекции. Стрелкой указан район диссектирования

С помощью метода FISH проведена гибридизация DvirIII с политенными хромосомами трофоцитов *D. virilis* и *D. kanekoi*. Была установлена локализация DvirIII в прицентромерных районах хромосом и в прителомерном районе хромосомы 5 у обоих видов, а также выявлена видовая специфичность локализации последовательностей ДНК DvirIII (рис. 2).

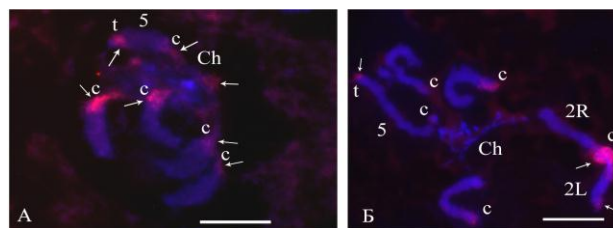


Рис. 2. FISH DvirIII с политенными хромосомами трофоцитов *D. virilis* (А) и *D. kanekoi* (Б); Ch – хромоцентр, с – центромерный район; t – теломерный район; 5, 6 – хромосомы 5 и 6; 2L, 2R – плечи хромосомы 2. Стрелками указаны районы хромосом с локализованной ДНК-библиотекой DvirIII.

Масштабная линейка 10 мкм.

У *D. kanekoi*, в отличие от *D. virilis*, сигнал DvirIII выявлялся в теломерном районе хромосомы 2. Нами была проведена 3D FISH ДНК хромоцентра политенных хромосом *D. virilis* (DvirIII) с хромосомами трофоцитов *D. virilis* и *D. kanekoi*. В результате была выявлена видовая специфичность распределения сигналов DvirIII в пространстве ядра (рис. 3). Так у *D. virilis* сигнал был обнаружен в локальном хромоцентре на одном полюсе ядра, а на другом полюсе выявляется сигнал, принадлежащий теломерному району хромосомы 5, в то время как у *D. kanekoi* сигналы DvirIII в пространстве ядра занимают две обособленные области. Одна, из которых принадлежит прицентромерному району хромосомы 2, а другая прицентромерным районам остальных хромосом (рис. 3).

Таким образом, полученные нами результаты позволяют считать, что хромосомные перестройки играют важную роль в перераспределении последовательностей ДНК гетерохроматина в геноме, которые являются одним из механизмов видообразования, что в целом, могло повлиять и на изменение ориентации хромосом в трехмерном пространстве ядра.

Работа проведена при финансовой поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» и частичной поддержке гранта НШ-1279.2014.4.

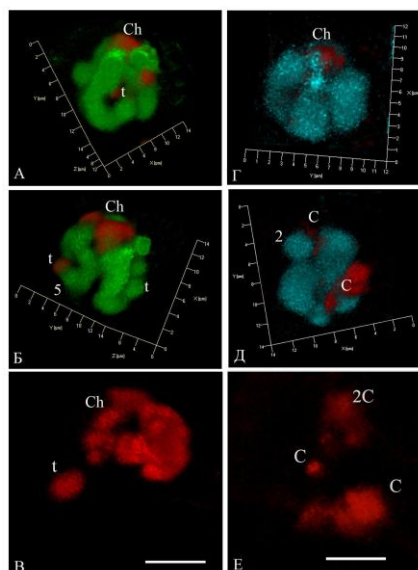


Рис. 3. 3D FISH DvirIII с политенными хромосомами трофоцитов (на рисунке представлены проекции трехмерной организации политенных хромосом в одном ядре трофоцита) *D. virilis* (A-B) и *D. kanekoi* (Г-Е); C – центромерные районы хромосом; Ch – хромоцентр; 2, 5 – хромосомы 2 и 5; t – теломерный район хромосомы 5; Хроматин окрашен DAPI (зеленый, голубой), DvirIII (красный); B, E - представлен только сигнал DvirIII. Масштабная линейка 10 мкм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manuelidis L., Borden J. Reproducible compartmentalization of individual chromosome domains in human CNS cells revealed by in situ hybridization and three-dimensional reconstruction // Chromosoma. – 1988. – V. 96. – P. 397–410.
2. Стегний В.Н. Архитектоника генома, системные мутации и эволюция. – Новосибирск: Издательство НГУ, 1993. – 110 с.
3. Guttenbach M., Haaf T., Steinlein C., Caesar J., Schinzel A., Schmid M. Ectopic NORs on human chromosomes 4qter and 8q11: rare chromosomal variants detected in two families // J. Med. Genet. – 1999. – V. 36. – P. 339–342.
4. Podgornaya O.I., Voronin A.P., Erukashvily N.I., Matveev I.V., Lobov I.B. Structure-specific DNA-binding proteins as the foundation for three-dimensional chromatin organization // Int. Rev. Cytol. – 2003. – V. 224. – P. 227–296.
5. Усов К.Е., Шелковникова Т.А., Вассерлауф И.Э., Стегний В.Н. Молекулярно-цитогенетический анализ прицентромерного гетерохроматина хромосом трофоцитов яичников у видов подгруппы *Drosophila melanogaster* // Цитология. – 2008. – Т. 50. – № 12. – 1044–1049.
6. Евгеньев М.Б., Мнджоян Е.И., Зеленцова Е.С. Мобильные элементы и видообразование // Молекулярная биология. – 1998. Т. – 32. – № 1. – С. 184–192.
7. Корочкин Л.И. Биология индивидуального развития. – М.: МГУ, 2002. – 264 с.
8. Throckmorton L.H. The *virilis* species group // The genetics and biology of *Drosophila*. – 1982. – V. 3. – P. 227–297.
9. Mahan J.T., Beck M.L. Heterochromatin in mitotic chromosomes of the *virilis* species group of *Drosophila* // Genetica. – 1986. – V. 68. – P. 113–118.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЧИВОСТИ P.INTRICATA НА ТЕРРИТОРИИ СИБИРИ**

Н. С. Мезина, М. В. Олонова, Д. С. Феоктистов

Научный руководитель: профессор, д.б.н. Олонова М. В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: n.s. mezina@gmail.com

**RESEARCH OF POA INTRICATE WEIN AGGR. VARIABILITY IN SIBIRIA**

N. S. Mezina, M. V. Olonova, D. S. Feoktistov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M. V. Olonova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: n.s. mezina@gmail.com

**Annotation.** *A critical analysis of morphological and genetic structure of the complex P.intricata. The variability of the main qualitative characteristics were investigated (length of the tongue, pubescence axis spikelets, pubescence lemmas between veins and callus) of P.palustris. and P.nemoralis from a whole of the Siberian part of the range, and in some populations. Haplotype phylogenetic network was constructed using median joining algorithm based on the sequenced ITS region. More than 150 individuals and populations 5 has been studied. The study reveals high genetic diversity of the group in Siberia.*

Все сибирские виды секции *Stenopoa* Dum (за исключением *P.glauca* Vahl s.l., представляющего самостоятельную ветвь эволюции) предположительно произошли от двух мезоморфных видов – лугового *P.palustris* L. и лесного *P.nemoralis* L. (Цвелев, 1976). Несмотря на относительную древность, эти виды не остановились в развитии, и вследствие сложных гибридизационных отношений (Олонова, 2001; Цвелев, 1972) происходит размывание границ между видами. Настоящим исследование предполагается выявить степень морфологического и генетического различия между видами *P. nemoralis* и *P. palustris*, предположительно лежащих в основании двух основных ветвей эволюционного дерева секции.

Для морфологического исследования были использованы материалы, собранные автором во время экспедиций в разные районы Сибири методом таксономического трансекта (Скворцов, 1968), так же материалы, предоставленные научным руководителем М. В Олоновой и фонды Гербария им. П.Н. Крылова. Изучение изменчивости основных качественных признаков (длина язычка, характер поверхности оси колоска и каллуса нижней цветковой чешуи) в популяциях выявило их высокую неоднородность. При этом число особей с признаками, характерными для *P. palustris* существенно превышает таковое для *P. nemoralis*. (рис. 1). В популяции 4 (Семилужки) по исследованным признакам практически все особи соответствовали морфотипу *P.palustris*. Хотя и в этой популяции некоторая доля особей имела язычок несколько короче 2 мм (рис 1). Детальное исследование изменчивости длины язычка на большом гербарном материале и в популяциях показало, что абсолютная длина язычка до некоторой степени зависит от мощности всего растения и даже в чистых популяциях *P.palustris* у слабо развитых и угнетенных особей язычок нередко бывает немного короче 2 мм. В популяциях 2 (Аникино) и 3 (Которово) были обнаружены морфотипы обоих родительских видов, а так же и «промежуточные» формы. Популяции 1 (Богашево), 5 (Калтай) и 6 (Синий Утес) содержали особи, как явно относящиеся к *P. palustris*, так и предположительно



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

гибридного происхождения (рис.1.). Присутствие в исследованных популяциях особей, сочетающих признаки обоих родителей, позволяет предполагать их гибридную природу.

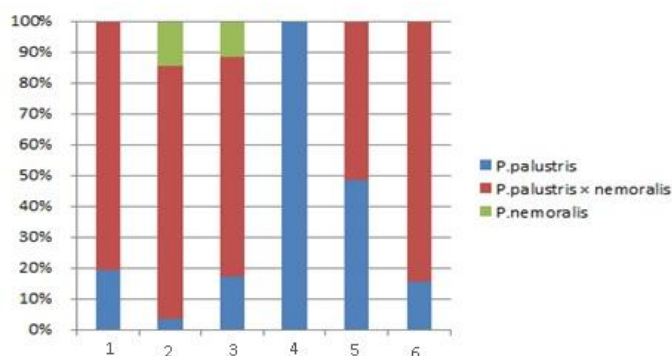


Рисунок 1. Частоты встречаемости морфологических типов *Poa palustris* и *P. nemoralis* в популяциях 1-6.

Варьирование качественных признаков нельзя объяснить исключительно влиянием разных условий произрастания, поскольку каждый отдельно взятый признак внутри вида может изменяться лишь настолько, насколько это оказывается возможным в пределах имеющихся связей, которые образовались в ходе приспособления и обособления видов (Берг, 1959, 1964; Шмальгаузен, 1968). На основании этого можно предположить неоднородность популяций на генетическом уровне.

Для оценки генетического разнообразия была исследована нуклеотидная последовательность участка ITS у представителей 5 популяций из разных районов Сибири. Амплификация обоих фрагментов была проведена с использованием стандартных праймеров ITS-4 и ITS-L (Hsiao et al. 1995). С помощью данного маркера было выявлено 10 гаплотипов, в том числе рекомбинантной природы. Все исследуемые 5 популяций оказались полиморфны по данному локусу (рис.2.).

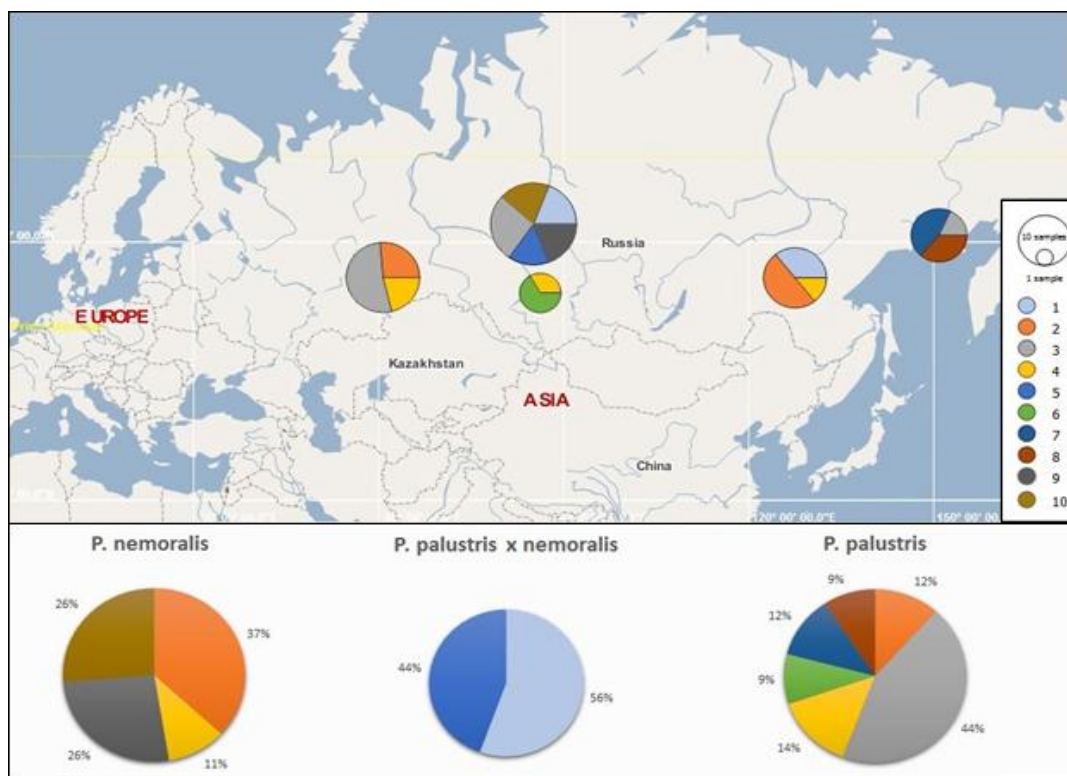


Рисунок 2. Географическое распространение гаплотипов ITS в популяциях *P. palustris x nemoralis*.



На рисунке показаны 5 разнородных генетических групп, которые также хорошо дифференцируются по географическому распространению (рис.2). В Томской области были обнаружены 5 гаплотипов, два из которых характерны для *P. nemoralis*, один для *P. palustris* и остальные гибридогенному комплексу *P. palustris* × *P. nemoralis*. Обнаружено два гаплотипа (2 и 4), встречающихся как в популяциях *P. palustris* так и *P. nemoralis*, что свидетельствует об эволюционном родстве. В Кемеровской области выявлено два гаплотипа *P. palustris*. В Екаренбурге и на Дальнем Востоке присутствуют гаплотипы как родительских видов, так и гибридов. В Магадане встречаются три гаплотипа *P. palustris*. В целом *P. palustris* показывает большее генетическое разнообразие, чем *P. nemoralis* (рис.2.).

Разнообразие гаплотипов не может быть результатом ответа на окружающую среду, что подтверждает существование сложного гибридогенного комплекса *agg. P.intricata* на территории Сибири.

Проведенные исследования позволили расширить имеющиеся представления о морфологическом и генетическом разнообразии *agg. P.intricata* на территории Сибири. Проведенный анализ позволяет предполагать гибридную природу всех исследованных популяций и широкое развитие этих процессов на территории Сибири.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 14- 34- 50493.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берг Р.Л. Корреляционные плеяды и стабилизирующий отбор //Применение математ. методов в биологии. – Л., 1964. – №. 3. С. 23-60.
2. Берг Р.Л. Экологическая интерпретация корреляционных плеяд //Вестн. ЛГУ. – 1959. – Т.9, – № 2. – С. 142-152.
3. Олонова М.В. Популяционное исследование гибридогенных комплексов *Poa palustris* L. - *P.nemoralis* L. - *P.urssulensis* Trin. на юге Западной Сибири // Ботанические исследования Сибири и Казахстана. Тр.Гербария им. В.В.Сапожникова. – Барнаул. – 2001. – №. 7. – С. 13-33
4. Скворцов А.К. Ивы СССР. – М.: Наука, – 1968. – 336 с.
5. Цвелев Н. Н. Злаки СССР/отв. ред. Ан. А.Федоров. – Л: Наука, Л. отд-ие, – 1976. – С. 433-472.
6. Цвелев Н.Н. О значении гибридизационных процессов в эволюции злаков (Poaceae) //История флоры и растительности Евразии –. Л., – 1972. – С. 5-16.
7. Шмальгаузен И. И. Кибернетические вопросы биологии / Под общ. ред. и с предисл. Р. Л. Берг и А. А. Ляпунова. Новосибирск, Наука, сиб. отделение. – 1968. – 224 с.
8. HsiaoC, Chatterton NJ, Asay KH, Jensen KB. Phylogenetic relationships of the monogenic species of the wheat Tribe, Triticeae (Poaceae), inferred from the nuclear rDNA (ITS) sequences. Genome – 1995. – № 38: P 211–223.

**КЛОНАЛЬНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ОПУХОЛИ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ В ПРОЦЕССЕ  
НЕОАДЬЮВАНТНОЙ ХИМИОТЕРАПИИ И ГЕМАТОГЕННОЕ МЕТАСТАЗИРОВАНИЕ**

М.К. Ибрагимова<sup>1</sup>, М.М. Цыганов<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: к.б.н. Н.В. Литвяков

<sup>1</sup>Томский НИИ онкологии, Россия, г. Томск, пер. Кооперативный, 5, 634050

<sup>2</sup>НИ Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: [imk1805@yandex.ru](mailto:imk1805@yandex.ru)

**CLONAL EVOLUTION OF BREAST CANCER DURING  
NEOADJUVANT CHEMOTHERAPY AND HEMATOGENOUS METASTASIS**

M.K. Ibragimova<sup>1</sup>, M.M. Tsyganov<sup>1,2</sup>

Scientific Supervisor: PhD, N.V. Litviakov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Cancer Research Institute, Russia, Tomsk, Kooperativny str. 5, 634050

<sup>2</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [imk1805@yandex.ru](mailto:imk1805@yandex.ru)

**Annotation.** *Carcinogenesis, malignancy and tumor progression are results of clonal evolution - process in which certain cell population gains competitive advantage on the basis of their new genetic configuration, resulting in their segregation into new daughterly clones. Chemotherapeutic drugs used during cancer treatment maybe responsible for introduction of additional clonal diversity, as they are known to possess mutagenic effect, which may end up in new advantageous genetic changes, resulting in an increase in the number of cancer clones. This research is aimed at studying clonal evolution of breast cancer. High density microarray «CytoScan HD Array» (Affymetrix, USA) was used to survey clonal evolution of mutant cancer clones. This study shows first obtained evidence that conduction of neoadjuvant chemotherapy in breast cancer metastasis is associated with appearance of new clones. It was also shown, that detection of new amplification clones during preoperative chemotherapy is an unfavorable prognostic factor in breast cancer cases.*

**Актуальность.** Предполагается, что движущим фактором клональной эволюции опухолевых клеток является образование драйверных мутаций. Это подтверждается результатами секвенирования геномов 21 опухоли молочной железы, при котором была составлена их генеалогия. Оказалось, что драйверные мутации являются иницирующими в образовании опухоли и предшествуют развитию геномной нестабильности, а значительная часть времени развития рака молочной железы (РМЖ) связана с генерацией внутриопухолевого разнообразия [1]. В результате опухолевые клоны (ОК) могут характеризоваться точковыми мутациями, структурными хромосомными и числовыми aberrациями, присутствием анеуплоидных клеточных популяций, образованных в процессе клональной эволюции [2]. Субклональные и новообразованные мутации развиваются постепенно в течение длительного времени, создавая обширное клональное разнообразие [3]. Дополнительные изменения в клональное разнообразие могут быть внесены при использовании химиотерапевтических средств. Обладая мутагенным эффектом и воздействуя на опухолевые клетки, химиопрепараты могут приводить к возникновению генетических

нарушений и, как следствие, новых ОК [4, 5]. **Целью** данного исследования являлось изучение клональной эволюции опухоли молочной железы в процессе неоадьювантной химиотерапии (НХТ).

**Материал и методы.** Материалом для исследования служили 26 парных образцов биопсийного материала до лечения и операционного материала после проведения НХТ для каждого из пациентов. Была выделена ДНК из исследуемого материала при помощи набора QIAamp DNA mini Kit (Qiagen, Germany # 51304). Для изучения клональной эволюции мутантных ОК использовали микроматрицу CytoScan HD Array (Affymetrix, USA), позволяющую оценивать одновременно весь спектр хромосомных нарушений в ОК и проводить количественный анализ представленности мутации на фоне нормальной ДНК стромы. Для анализа изменения ОК в процессе НХТ проводили сравнение количества цитобэндов с CNA (Copy Number Aberration) (амплификациями и делециями) у каждого больного до лечения и после НХТ и анализировали число мутантных клонов в каждой опухоли и их изменение в процессе НХТ.

**Результаты.** Установлено, что изменение частоты CNA и числа мутантных клонов напрямую коррелируют с изменением объема опухолевого узла в ответ на химиотерапию (ХТ) (с эффективностью НХТ) по данным УЗИ и маммографии (коэффициент корреляции Спирмена  $r = 0,64-0,82$ ,  $p < 0,05$ ). Объем опухоли является важным показателем, который определяет возможность проведения органосохранной операции, но слабо связан с прогнозом заболевания [6]. По нашему мнению, изменение частоты CNA и числа мутантных клонов может использоваться в качестве дополнительного критерия для оценки эффективности НХТ, которая отражает истинное влияние ХТ на опухоль. В процессе НХТ под влиянием химиопрепаратов происходит клональная эволюция опухоли, при которой происходит изменение ОК – полное/частичное исчезновение или появление новых клонов (рис. 1).

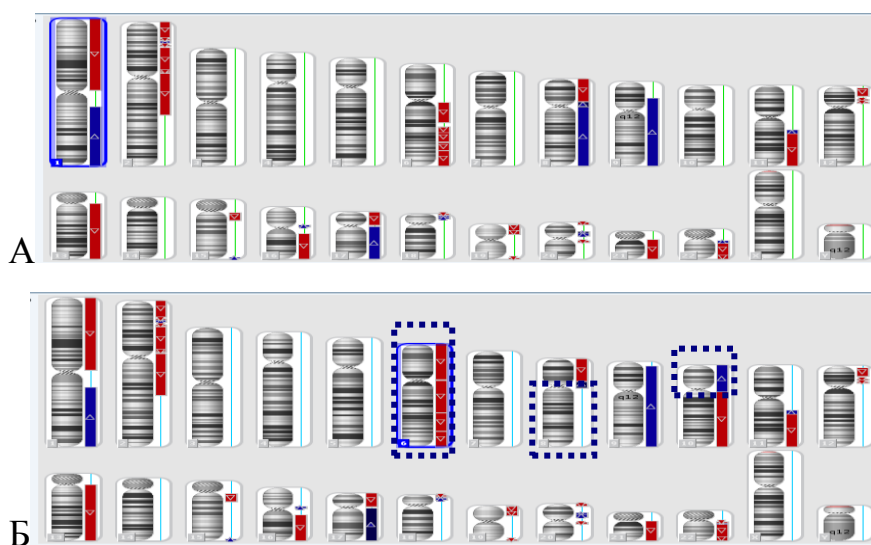


Рис. 1. Хромосомные аномалии в опухоли больной БЗ до лечения (А) и после НХТ (Б). Выделено появление новой делеции в коротком плече 6 хромосомы, делеции и амплификации в 10 хромосоме, а также элиминация амплификации в длинном плече 8 хромосомы.

Установлено, что в процессе НХТ у 50 % (13/26) больных уменьшалось количество мутантных клонов (вплоть до полной элиминации: 1 случай полной генетической регрессии опухоли), в 19 % случаев химиотерапия не оказывало никакого влияния на количество мутантных ОК и частоту хромосомных аномалий. У 31 % (8/26) больных наблюдались случаи появления в процессе НХТ новых

мутантных клонов, при этом у всех 8 пациентов появлялись клоны, содержащие новые делеции различных участков генома, и у 6 пациентов отмечалось появление клонов, которые содержат амплификации. У 83% (5/6) этих пациентов наблюдались отдаленные метастазы, у всех остальных больных с элиминацией ОК, отсутствием действия ХТ на клоны или у больных с появлением делеционных клонов не было гематогенных метастазов в 5-ти летний период наблюдения (по методу Каплана-Майера,  $p = 0,00001$  Log-rank test) (рис. 2).

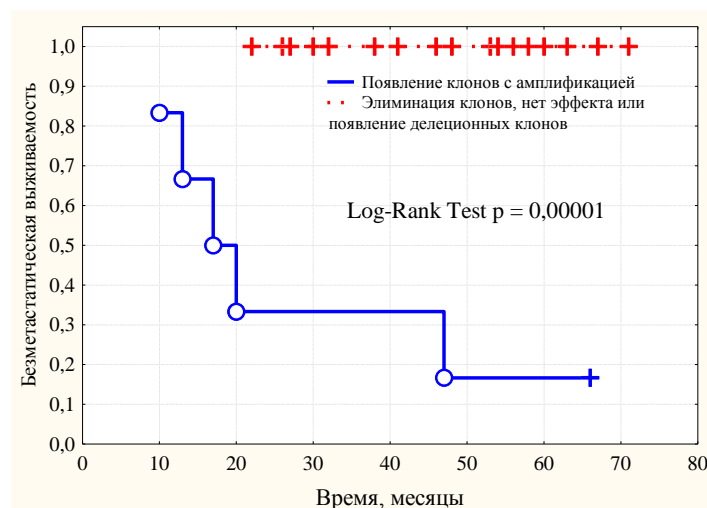


Рис. 2. Безметастатическая выживаемость больных РМЖ в зависимости от появления или элиминации мутантных опухолевых клонов в процессе НХТ.

**Заключение.** Впервые получены доказательства того, что при проведении НХТ метастазирование опухоли молочной железы связано с появлением новых ОК с амплификациями. Установлено, что селекция или новообразования этих клонов может происходить в результате воздействия на опухоль неоадьювантной химиотерапии. Детекция новых амплификационных клонов при проведении предоперационной химиотерапии является неблагоприятным прогностическим фактором РМЖ.

Работа поддержана грантом РФФИ 15-04-03091А и выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности НИ ТГУ

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nik-Zaina S. et al. Mutational Processes Molding the Genomes of 21 Breast Cancers // Cell. – 2012. – Vol. 149. – P. 979-993.
2. Ng C.K. et al. Breast cancer intratumor genetic heterogeneity: causes and implications // Expert Rev Anticancer Ther. – 2012. – V. 12, № 8. – P. 1021-1032.
3. Yong Wang et al. Clonal evolution in breast cancer revealed by single nucleus genome sequencing// Nature. – 2014 – V.512. – P. 155-160.
4. Greaves M., Maley C.C. Clonal evolution in cancer// Nature. – 2012. – V. 481. – P. 306-313.
5. Swanton C. Intratumor Heterogeneity: Evolution through Space and Time // Cancer Res. – 2012. – Vol. 72, № 19. – P. 4875-4882.
6. Wolmark N. et al. Preoperative chemotherapy in patients with operable breast cancer: nine-year results from National Surgical Adjuvant Breast and Bowel Project B-18 // JNCI Monographs. – 2001. – Vol. 30. – P. 96-102.

**ПРИМЕНЕНИЕ БИОИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ**

К.Н. Сактаганова, Н.Д. Тургунова

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.Н. Алейник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [ivanov@tpu.ru](mailto:ivanov@tpu.ru)**APPLICATION OF BIOIMPEDANCE SPECTROSCOPY IN RADIATION THERAPY**

K.N. Saktagonova, N.D. Turgunova

Scientific Supervisor: Ph.D. A.N. Aleinik

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

E-mail: [ivanov@tpu.ru](mailto:ivanov@tpu.ru)

**Annotation.** *Cancer cells exhibit altered local dielectric properties compared to normal cells because of the difference in shape, size and orientation. These properties are measurable as a difference in electrical conductance using electrical impedance spectroscopy. Electrical impedance is one of the most often used parameters for characterizing material properties, especially in biomedical applications. The electrical parameters of the tissues could be used to distinguish the tissue's status. Changes in electrical properties at different frequency rate reveal that there exist differences between conductivity of non-irradiated and irradiated tissues.*

Radiation therapy is a reliable method in the treatment of malignancies. However, the radiation affects both healthy tissue and tumor. It damages the parenchymal and vascular tissue. The value of radiation damage is dependent on dose and has a latency period, which is determined by the type of tissues. Studies have shown that in the irradiated skin changes are observed in the conductivity and dielectric constant. The dependence of the complex conductivity of the frequency is determined by the charging capacity of cell membranes and the relaxation of protein dipoles. These properties can be very sensitive in the case of a tissue damage progress. The use of bioimpedance spectroscopy for assessment of tissue damage after irradiation is perspective method for planning secondary irradiation sessions.

Measuring the impedance of living tissues in vivo presents certain difficulties. First, it depends on what parameters may vary for each patient. Living tissues are heterogeneous material, but to date there is enough accumulated data for an understanding of the conducting properties of tissues [2,3]. The electric impedance has two components: active (ohmic) and reactive (capacitive) resistance. The first of these reflects the extracellular space, the second - the structure, limited to a biological membrane, i.e. cells. The range of frequencies used for the study of biological objects, ranging from 1 kHz to 1.3 MHz. At low frequencies (less than 50 kHz) electric current passes mainly through the intercellular fluid. By increasing the frequency of the current total electrical resistance of the tissues is reduced. This is due to capacitive properties of cell membranes. The purpose of this study was to evaluate the feasibility of electrical bioimpedance spectroscopy for measurement of damaged tissues after irradiation.

The model device for measuring complex impedance of the tissues in the frequency range 100 Hz – 1 MHz has been developed at the Department of Applied Physics, Tomsk Polytechnic University.

The selected microcontroller is ATmega-16 (Atmel Corporation), which performs analog-digital conversion, and calculates the impedance value and stores it in the memory EEPROM. The software is written in assembly language and C ++ Builder. Voltage drop across the measured tissue and reference resistor is fed to the phase detector. The phase detector outputs a voltage proportional to the amplitude and phase. AD8302 as an amplitude-phase detector is used. In our work we use 4-wire circuit, in order to improve the accuracy of resistance measurement. The method allows to reduce the error arising in the case of contact between the tissues and the electrodes. This means that the resistance of the leads and existing contacts is completely excluded from the measuring circuit. In addition four-wire circuit measuring helps to eliminate much of the random and systematic errors. The electrodes were fabricated on a printed circuit board with two parallel plates. The electrodes were polished using a sponge and then cleaned with an alcohol swab.

For calibration of the device a simple RC circuit is used, which consists of two resistors and a capacitor, as shown in Fig. 1.

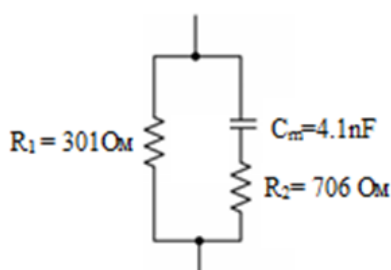


Figure 1. The model RC circuit

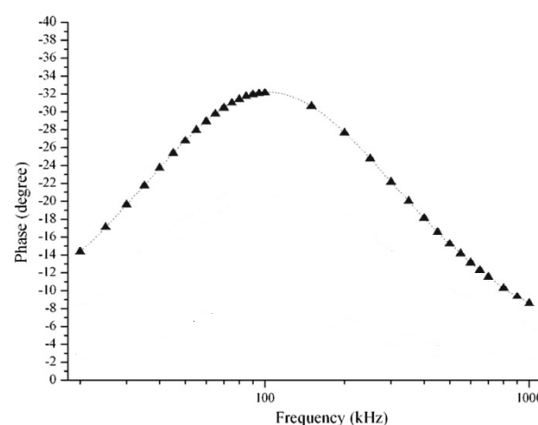


Figure 2. The magnitude-frequency characteristic of the RC circuit

We made the assumption, that the extra-cellular liquid and intra-cellular liquid act like resistors and the cell membrane like a capacitor in biological tissues [4]. The RC circuit has a characteristic frequency  $f_c$ , at which phase  $\theta$  reaches its peak  $\theta_p$ .

The mathematical calculation indicates  $f_c = 100$  kHz and  $\theta_p = -32,6^\circ$ . The measurement of the calibration circuit characteristics was performed by using the model device. Each sweep-frequency measurement collects impedance data at 30 frequency points. The result at each frequency point is averaged by sampling 50 samples, which makes the random errors negligible. The results are presented in Fig. 2.

As can be seen from the graph, the phase has maximum at frequency value 100 kHz. This result coincides with the calculated data. It implies that the instrument can measure the complex resistance of tissue in the frequency range 100 Hz – 1 MHz.

The next test of the device was made by measuring the real and imaginary parts for the hand of a healthy person. The results are shown in Figure 3.

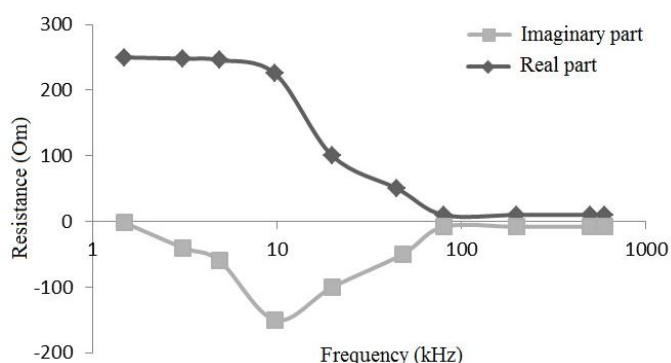


Figure 3. The value of the real and imaginary parts of the impedance for the hand of a healthy person

The measured results of the real and imaginary part of a healthy person coincide with the literature data[2].

The changes in the electrical properties of irradiated tissue have been measured in patients with breast cancer. The phase angle change was measured twice with an interval of 3 days at a frequency 110 kHz. The first measurement was made prior to irradiation, and the second immediately after irradiation in a cyclotron with a dose of 1.6 Gy of neutrons, third - after 3 days. The graph shows that the value of the phase angle after exposure differs considerably from the original. It can be seen that the second irradiation resulted in greater destruction of tumor cells, leading to a decrease in the phase angle.

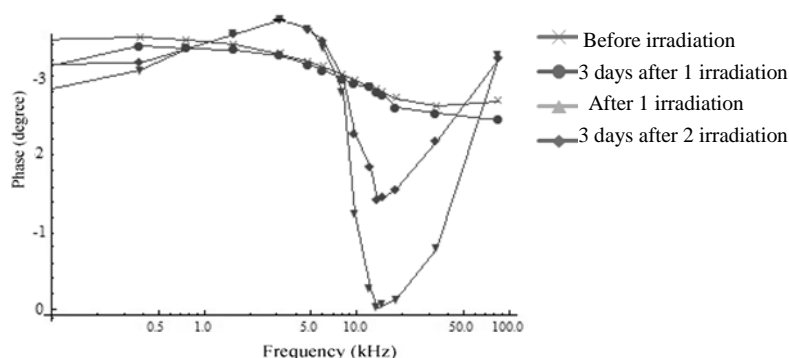


Figure 4. The phase-frequency dependence for the irradiated and non-irradiated tissues .

The value of the phase angle reflects the relative contributions of the fluid (resistance) and cell membranes (impedance) in the human body. Decrease value of the phase angle involves cell death or violation of their integrity, while its growth is associated with an increase in the number of intact cell membranes

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Program on National Research Tomsk Polytechnic University Competitiveness Enhancement

#### REFERENCES

1. Grimnes S, Martinsen ØG, Bioimpedance and bioelectricity basics. – 2nd ed. Academic Press, 2008.
2. Selberg O, Selberg D., Norms and correlates of bioimpedance phase angle in healthy human subjects, hospitalized patients, and patients with liver cirrhosis // Eur. J. Appl. Physiol., – 2002 – v.86 – pp.509- 516.
3. D.G. Beetner, S. Kapoor, S. Manjunath, X. Zhou, and W. Stoecker, Differentiation among basal cell carcinoma, benign lesions, and normal skin using electrical impedance // IEEE Trans Biomed Eng.,– 2003.– v. 50. – pp. 1020-1025.
4. P. Åberg, I. Nicander, U. Holmgren, P. Geladi, and S. Ollmar, Assessment of skin lesions and skin cancer using simple electrical impedance indices// Skin Res Technol.–2003.– v.9 – pp. 257-261.



**СОЗДАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ДЕЯТЕЛЬНОСТИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАТФОРМЫ «МЕДИЦИНА БУДУЩЕГО»**

И.П. Каминский

Научный руководитель: профессор, д.э.н. А.В. Ложникова

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

E-mail: [medicff@yandex.ru](mailto:medicff@yandex.ru)**CREATION OF PROSPECTIVE BIOMEDICAL MATERIALS IN THE ACTIVITY OF  
TECHNOLOGICAL PLATFORM «MEDICINE OF THE FUTURE»**

I.P. Kaminskii

Scientific Supervisor: Prof., Dr.. A.V. Lojnikova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av., 36, 634050

E-mail: [medicff@yandex.ru](mailto:medicff@yandex.ru)

**Annotation.** The new federal law on “Strategic Planning in the Russian Federation” (June 28, 2014, N 172-FZ) was created to form a united and integrated system based on activities in the field of long-term scientific, technological, and socio-economic predictions, and providing resources in the form of government programs. The new legislation appeared in the well-established practice of contemporary domestic forecasting of contradictions, among which, the following are distinguished: the unclear orientation of government documents on the types of economic activity or economic sectors; the multi-directionality of results from long-term forecasts of scientific and technological development and the directions of research and development, subject to the income tax on businesses in the Tax Code of the Russian Federation; and the absence of a close relationship between technological platforms indicators and key performance indicators of innovation development programs for state-owned companies. The goal of the paper is to develop scientific approaches to forming an integrated system of strategic planning, provided with trade documents and resources, not only in the form of government programs, but also through investment projects and programs for the innovative development of private and government companies concerned with “Medicine and Health Care”. The goal of the paper will also be provided with practical experience in designing Foresight and Strategic Planning processes connected the foundation of new laboratory named «Medical Material Science» under the supervision of Prof. Dan Shechtman (Haifa, Israel) at the Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS).

Новый федеральный закон от 28.06.2014 N 172-ФЗ "О стратегическом планировании в РФ" призван сформировать единую интегрированную систему, основанную на деятельности в сферах долгосрочного научно-технологического и социально-экономического прогнозирования, ее ресурсном обеспечении в форме государственных программ. Новое законодательство появилось в условиях сложившихся в практике современного отечественного прогнозирования противоречий, среди которых выделим в первую очередь: нечеткую ориентацию государственных документов на виды экономической деятельности, рынки или отрасли экономики; разнонаправленность результатов ДПНТР и направлений НИОКР, льготированных по налогу на прибыль бизнеса в Налоговом кодексе РФ; отсутствие тесной

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

взаимосвязи между индикаторами технологических платформ и КРІ программ инновационного развития госкомпаний. В этой связи необходима разработка подходов к формированию интегрированной системы стратегического планирования, обеспеченной отраслевыми документами и ресурсами как государственных программ, так и инвестиционных проектов, программ инновационного развития частных и государственных компаний по направлению «Медицина и здравоохранение» [1-2].

Одним из примеров перспективных направлений, требующих государственной поддержки, является новый класс продукции из биodeградируемых полимеров медицинского назначения, производимой в России, с помощью финансирования КППЦ и при условии принятия следующих комплексных мер:

- Подготовки кадров для создаваемых предприятий с помощью обучения части персонала в зарубежных учебно-образовательных учреждениях (патентоведов, юристов по антидемпинговым делам, маркетологов, антикризисных управленцев и т.д.)
- Политического давления на некоторые страны-импортеры в сторону либерализации таможенных процедур;
- Изменений технических стандартов, регламентов и систем сертификации путем приближения их к международным, требований к экологичности продукции, требований к маркировке по международному образцу. Помогать в этом деле российскому производителю могли бы государственные органы - Ростехрегулирование, Торгово-промышленная палата, Российские внешнеторговые представительства.
- Мер государственной поддержки национальных производителей на федеральном и региональном уровнях с помощью госзаказа. Большинство европейских компаний и компаний развитых стран столкнулось с проблемой крупнотоннажного производства биополимеров, в т.ч. медназначения, благополучно пройдя стадию исследований и малотоннажного производства и забуксовав на стадии его масштабирования. В нашей стране эта проблема практически непреодолима для всех производителей без мер целенаправленного госрегулирования. Необходима многосторонняя адресная поддержка новых конкурентоспособных производств по производству биополимеров (например, с помощью ФЦП), а также - изменение политики на рынке госпитальных закупок в сторону предпочтительного приобретения изделий из материалов нового поколения. Сегодняшняя структура госпитальных госзакупок показывает, что для продвижения биополимеров на рынок в условиях вступления России в ВТО необходимы существенные нормативно-правовые изменения и серьезные государственные вложения не только на стадии клинических испытаний, создания опытно-промышленных и промышленных производств, но и на стадии коммерциализации продукции;
- Политико-экономического давления при соблюдении принципа транспарентности (прозрачности) в законодательстве стран-импортеров при реализации ограничительных мер органами ВТО (например, введение процедуры уведомления о принятии защитных мер; предварительных консультаций с компетентными государственными органами до принятия ограничительных мер) и др.

На основании опроса экспертов технологической платформы «Медицина будущего», технологии производства биоразлагаемых полимеров и изделий на их основе должны развиваться по следующим направлениям:

- разработка технологий синтеза новых классов биоразлагаемых мономеров и полимеров, в том числе разработка технологии получения новых соединений на основе природных тритерпенов методами

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

микробиологической трансформации, разработка технологии рекомбинантных ДНК для создания протеаз и их ингибиторов направленного действия;

- создание нового поколения медицинских изделий и технологий их производства, не имеющих аналогов за рубежом, а именно:

высокочувствительных сенсорных систем для анализа метаболитов, диагностики инфекционных и наследственных заболеваний,  
композитных материалов на основе наноматериалов интеркалированных в нетканые и 3D матрицы,  
методов и систем целевой доставки цитостатиков, контрастных диагностических средств и других лекарственных средств,  
биомиметических композитных материалов с контролируемыми свойствами,  
полимерных имплантатов с эффектом памяти формы,  
методов и технологий физической, химической и физико-химической модификации поверхности для синтеза различных мультифункциональных материалов с заданными свойствами и параметрами;

- создание нового класса медицинских изделий, интегрирующих технологические возможности микроэлектроники, биоразлагаемые полимеры и биоорганические элементы, в частности биоразлагаемых микроэлектронных чипов-имплантатов (биочипов), способных контролировать процесс заживления органа и/или контролируемо влиять на процессы гистогенеза посредством подаваемых на них радиосигналов; персонифицированные тканно-инженерные конструкции.

В 2014 году в рамках многолетней совместной работы Института физики прочности материаловедения СО РАН, ТПУ и ТГУ принято решение о более тесном сотрудничестве по медицинскому материаловедению как направлению деятельности технологической платформы «Медицина будущего», а именно - об организации на базе университетов совместной лаборатории. Таким образом, научная организация ИФПМ СО РАН и два ведущих исследовательских университета - ТПУ, ТГУ- создали новую лабораторию «Медицинское материаловедение». К участию в этой работе был приглашен нобелевский лауреат Дан Шехтман, профессор технологического университета «Технион» (Хайфа, Израиль). ИФПМ СО РАН, являясь в технологической платформе «Медицина будущего» координатором направления «Многокомпонентные биоконпозиционные медицинские материалы», уже в течение нескольких лет реализует ряд крупных инновационных проектов. Среди них особенно можно отметить такой, как технологическая линия по производству ранозаживляющих повязок для лечения ран различной этиологии – от хирургических и гнойных до ожогов и трофических язв [3].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ложникова А.В., Скрыльникова Н.А., Кичко Н.И., Муравьев И.В. Найдут ли «новые материалы» место в отечественных индустриальных парках? // Экономист. – 2013. – № 6. – С. 30–38.
2. Каминский И.П., Огородова Л.М., Патрушев М.В., Чулок А.А. Медицина будущего: возможности для прорыва сквозь призму технологического прогноза // Форсайт. – 2013. – Т. 7. – № 1. – С. 14–27.
3. Александров Д. Синергия сотрудничества // Территория интеллекта. – 2014. – № 1 (37). – С.12–14.

**ПОИСК АССОЦИАЦИЙ ИНСЕРЦИЙ ALU-ЭЛЕМЕНТОВ С ДОЛГОЛЕТИЕМ В РЕСПУБЛИКЕ  
БАШКОРТОСТАН**

Д.Д. Каримов, А.К. Мазай, В.В. Эрдман

Научный руководитель, проф., д.б.н. О. Е. Мустафина.

Институт Биохимии и Генетики Уфимского Научного Центра РАН.

Россия, г. Уфа, проспект Октября 71, 450054.

E-mail: [karriden@gmail.com](mailto:karriden@gmail.com)

**SEARCH FOR ASSOCIATION OF ALU-ELEMENT INSERTIONS WITH LONGEVITY IN  
BASHKORTOSTAN REPUBLIC**

D.D. Karimov, A.K. Mazay, V.V. Erdman

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.E. Mustafina.

*Institute of Biochemistry and Genetics URC RAS,*

*Russia, Ufa, Oktyabrya Avenue 71, 450054.*

E-mail: [karriden@gmail.com](mailto:karriden@gmail.com)

**Annotation:** *Alu-insertion polymorphisms in EVI5, COL13A1 and PKHD1L1 genes were investigated. The frequencies of genotypes EVI5\*I/\*I, EVI5\*I/\*D, EVI5\*D/\*D were 88.35%, 10.04% and 1.61% respectively; COL13A1\*I/\*I, COL13A1\*I/\*D and COL13A1\*D/\*D were 55.76%, 36.36% and 7.87% respectively; PKHD1L1\*I/\*I, PKHD1L1\*I/\*D and PKHD1L1\*D/\*D were 21.1%, 54.25% and 24.65% respectively. Association of PKHD1L1\*D/\*D genotype with human longevity was found.*

Среди гипотез о причинах и механизмах старения особое внимание привлекает гипотеза о роли нестабильности генома. Предполагается, что нестабильность оказывает глубокое влияние на экспрессию генов, приводит к нарушению процессов жизнедеятельности клетки и в итоге к старению организма. Одним из пусковых механизмов нестабильности генома является активация *Alu*-элементов под влиянием стрессоров [1]. Геном человека содержит приблизительно 1 млн. копий ретропозонов семейства *Alu*, широко представлен полиморфизм, обусловленный их вставкой или выпадением [2, 3]. Исходя из этих фактов, возникает вопрос: может ли *Alu*-инсерционный полиморфизм влиять на вариабельность продолжительности жизни человека?

Цель исследования состояла в анализе ассоциаций *Alu*-инсерционных локусов с долголетием человека: 1104685458125 в гене *EVI5*, Ya5ac1986 в гене *COL13A1* и Yb8AC702 в гене *PKHD1L1*.

В работе была использована выборка из 1722 человек, в возрасте 20 – 109 лет, этнических татар, проживающих в республике Башкортостан. Выделение ДНК осуществлялось методом фенольно-хлороформной экстракции; генотипирование проводилось методом ПЦР; статистический анализ производился с использованием ПО SPSS V. 13.0. Для сравнения частот аллелей и генотипов использовался точный двусторонний тест Фишера. При анализе результатов исследования выборку подразделяли на возрастные группы согласно классификации, принятой на 7-й Всесоюзной конференции по проблемам возрастной морфологии, физиологии и биохимии: 21 - 35 лет (первый зрелый возраст), 36 -

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

60 лет (второй зрелый возраст), 61 - 75 лет (пожилой возраст), 76 - 90 лет (старческий возраст), 91 и старше (долгожители) [4].

Охарактеризовано распределение частот Alu-инсерционного локуса 1104685458125 гена *EVI5*. В популяции татар частоты генотипов *EVI5*\*I/\*I, *EVI5*\*I/\*D, *EVI5*\*D/\*D составили 88,35%, 10,04% и 1,61%, частоты аллелей *EVI5*\*I и *EVI5*\*D – 93,37% и 6,63% соответственно. Наблюдаемое в общей выборке распределение частот генотипов не соответствует теоретически ожидаемому по закону Харди-Вайнберга ( $\chi^2=281.359$ ,  $P<0,001$ ). В группе мужчин частоты генотипов *EVI5*\*I/\*I, *EVI5*\*I/\*D, *EVI5*\*D/\*D составили 88,87%, 10,32% и 0,81% соответственно; частоты аллелей *EVI5*\*I и *EVI5*\*D составили 94,03% и 5,97% соответственно. Наблюдаемое распределение частот генотипов не соответствует ожидаемому по закону Харди – Вайнберга ( $\chi^2=5.031$ ,  $P=0,08083425$ ), равновесное распределение в каждой возрастной группе соблюдается. В группе женщин частоты генотипов *EVI5*\*I/\*I, *EVI5*\*I/\*D, *EVI5*\*D/\*D составили 87,95%, 9,81% и 2,24% соответственно; частоты аллелей *EVI5*\*I и *EVI5*\*D составили 92,86% и 7,14% соответственно. Наблюдаемое распределение частот генотипов не соответствует теоретически ожидаемому по закону Харди – Вайнберга ( $\chi^2=56.61$ ,  $P<<0,001$ ). При подразделении выборки по гендерным и возрастным особенностям статистически значимых различий не выявлено.

Согласно данным логистического регрессионного анализа, наблюдается повышение частоты генотипа *EVI5*\*I/\*I у мужчин 77 – 87 лет ( $P=0,018$ ,  $OR=0,818$ ,  $CL_{OR}=0,693 - 0,966$ ) а также уменьшение частоты генотипа *EVI5*\*I/\*D у женщин в возрасте 65 – 78 лет ( $P=0,029$ ,  $OR=1.131$ ,  $CL_{OR}=1.013 - 1.263$ ). Таким образом, вероятность дожития до возраста долголетия повышена у мужчин, носителей генотипа *EVI5*\*I/\*I.

Охарактеризовано распределение частот Alu-инсерционного локуса Ya5ac1986 гена *COL13A1*. Частоты генотипов *COL13A1*\*I/\*I, *COL13A1*\*I/\*D и *COL13A1*\*D/\*D составили 55,76%, 36,36% и 7,87% соответственно; частоты аллелей *COL13A1*\*I и *COL13A1*\*D составили 73,94% и 26,06% соответственно. Наблюдаемое распределение частот генотипов соответствует теоретически ожидаемому по закону Харди-Вайнберга ( $\chi^2=4,985$ ,  $P=0,0826993$ ). В группе мужчин частоты генотипов *COL13A1*\*I/\*I, *COL13A1*\*I/\*D и *COL13A1*\*D/\*D составили 58,77%, 34,65% и 6,58% соответственно; частоты аллелей *COL13A1*\*I и *COL13A1*\*D составили 76,1% и 23,9% соответственно. Наблюдаемое распределение частот генотипов соответствует ожидаемому по закону Харди – Вайнберга ( $\chi^2=1.592$ ,  $P=0,4506238$ ). В группе женщин частоты генотипов *COL13A1*\*I/\*I, *COL13A1*\*I/\*D и *COL13A1*\*D/\*D составили 53,42%, 37,7% и 8,88% соответственно; частоты аллелей *COL13A1*\*I и *COL13A1*\*D составили 72,27% и 27,73% соответственно. Наблюдаемое распределение частот генотипов соответствует теоретически ожидаемому по закону Харди – Вайнберга ( $\chi^2=3.127$ ,  $P=0,0744039$ ). При подразделении выборки по гендерным и возрастным особенностям статистически значимых различий не выявлено.

Согласно результатам логистического регрессионного анализа у женщин частота генотипа *COL13A1*\*D/\*D повышается в диапазоне 73 – 109 лет ( $P=0,020$ ,  $OR=1,053$ ,  $CL_{OR}=1,008 - 1,100$ ). Таким образом, вероятность дожития до возраста долголетия повышена у носительниц генотипа *COL13A1*\*D/\*D.

Охарактеризовано распределение частот Alu-инсерционного локуса Yb8AC702 гена *PKHD1L1* (8q23.2). Частоты генотипов *PKHD1L1*\*I/\*I, *PKHD1L1*\*I/\*D и *PKHD1L1*\*D/\*D составили 21,1%, 54,25% и 24,65% соответственно; частоты аллелей *PKHD1L1*\*I и *PKHD1L1*\*D составили 48,23% и 51,77%.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Наблюдаемое распределение частот генотипов не соответствует теоретически ожидаемому по закону Харди – Вайнберга ( $\chi^2=11.002$ ,  $P=0,00408345$ ), однако при подразделении выборки по возрастным группам равновесное распределение в каждой группе соблюдается. Частоты генотипов *PKHD1L1*\*I/\*I, *PKHD1L1*\*I/\*D, и *PKHD1L1*\*D/\*D в группе мужчин составили 23,37%, 50,99% и 25,64% соответственно. Частоты аллелей *PKHD1L1*\*I и *PKHD1L1*\*D составили 48,86% и 51,14% соответственно. Наблюдаемое распределение частот генотипов соответствует теоретически ожидаемому по закону Харди – Вайнберга ( $\chi^2=0,219$ ,  $P=0,89639809$ ). Частоты генотипов *PKHD1L1*\*I/\*I, *PKHD1L1*\*I/\*D, и *PKHD1L1*\*D/\*D в группе женщин составили 18,13%, 57,66% и 24,21% соответственно. Частоты аллелей *PKHD1L1*\*I и *PKHD1L1*\*D составили 46,96% и 53,04% соответственно. Наблюдаемое распределение частот генотипов не соответствует теоретически ожидаемому по закону Харди – Вайнберга ( $\chi^2=20,081$ ,  $P=0,00004361$ ).

При сравнении частот генотипов в разных возрастных группах выявлено статистически значимые различия в частотах аллелей у людей второго зрелого возраста в сравнении с людьми пожилого и старческого возрастов ( $P=5,5103 \cdot 10^{-6}$  и  $P=0,0021$  соответственно) и у индивидов пожилого возраста в сравнении с людьми старческого возраста ( $P<0,01$ ). В группе женщин обнаружены статистически значимые различия частот генотипа *PKHD1L1*\*D/\*D в группе первого зрелого возраста по сравнению с группами лиц пожилого, старческого возрастов и долгожителями ( $p=0,0021$ ,  $p=0,0004$  и  $p=0,0005$ ). При сравнении частот аллелей выявлены значимые различия в группе старческого возраста в сравнении с группой пожилого возраста ( $P=4,7183 \cdot 10^{-8}$ ).

Согласно результатам логистического регрессионного анализа частота генотипа *PKHD1L1*\*I/\*I растёт у женщин в возрасте 86 – 94 лет ( $P=0,046$ ,  $OR=1.116$ ,  $CL_{OR}=1.002 – 1.243$ ) и снижается у мужчин 80 – 98 лет ( $P=0,017$ ,  $OR=0,876$ ,  $CL_{OR}=0,785 – 0,977$ ). Частота генотипа *PKHD1L1*\*D/\*D повышается у мужчин 60 – 83 лет ( $P=0,009$ ,  $OR=1.071$ ,  $CL_{OR}=1.017 – 1.127$ ), а также у женщин 20 – 109 лет ( $P<0,001$ ,  $OR=1.025$ ,  $CL_{OR}=1.013 – 1.038$ ).

Таким образом, генотип *PKHD1L1*\*D/\*D можно рассматривать как фактор долголетия.

Работа поддержана грантом РФФИ-Поволжье №14-04-97094.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mustafina O.E. The possible roles of human Alu elements in aging // *Frontiers in Genetics*. – 2013. – Vol. 4. – № 96. – pp. 1–3.
2. *Genome and Disease* / Volff J.N. (ed.). – Basel: Karger, 2006. – 246 p.
3. Комков Ю.А., Масчан А.М., Швец И.В., Лебедев Б.Ю. Функциональный анализ полиморфных инсерций Alu–ретроэлементов при остром лимфобластном лейкозе // *Биоорганическая Химия*. – 2012. – Т. 38. – № 3. – С. 351–364.
4. Хрисанфова Е.Н. Основы геронтологии (Антропологические аспекты). – М.: Владос, 1999. – 151 с.



**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ  
ИЗОЛИРОВАННЫХ ГЛАДКОМЫШЕЧНЫХ СЕГМЕНТОВ СОСУДОВ И ВОЗДУХОНОСНЫХ  
ПУТЕЙ ЖИВОТНЫХ**

А.А. Оспан, Н.И. Карпович, А.А. Кулумаев, А.В. Носарев

Научный руководитель: к.ф.-м.н., А.Н. Алейник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

Сибирский государственный медицинский университет,

Россия, г.Томск, ул.Московский тракт 2, 634050

E-mail: [karpovitchnatalia88@mail.ru](mailto:karpovitchnatalia88@mail.ru)

**DEVELOPMENT OF THE DEVICE FOR INVESTIGATION OF MECHANICAL TENSION OF  
ISOLATED SMOOTH MUSCLE VESSEL SEGMENTS AND AIRWAYS OF ANIMALS**

A.A. Ospan, N.I. Karpovich, A.A. Kulumaev, A.V. Nosarev

Scientific Supervisor: Ph.D., A.N.Aleinik

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

Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovskii tract 2, 634050

E-mail: [karpovitchnatalia88@mail.ru](mailto:karpovitchnatalia88@mail.ru)

**Annotation:** *For the purpose of testing and the search for new drug compounds, designed to heal many human diseases, it is necessary to investigate the deformation of experimental samples under influence of these drugs. For this task was created a precision force sensor for measuring the mechanical tension, produced by isolated ring segments of blood vessels and airways. The hardware and software system for the study of changes in contractile responses of smooth muscles of the airways and blood vessels of experimental animals was developed.*

**Introduction**

The fundamental mechanisms for regulation of contractile activity of vascular smooth muscle and the airways are currently actively investigated to find new drugs to correct pathological states. The special relevance of the study of contractile activity of smooth muscle is associated with an increase in the number of vascular (hypertension, pulmonary hypertension, atherosclerosis) and airways diseases (bronchial asthma). Smooth muscle hyperactivity is a key mechanism of these diseases and pathological conditions associated with the development of an inflammatory response under the influence the radiation exposure to the organism [1-3]. Reactive oxygen species, generated during irradiation of the body, can induce carcinogenesis and participate in the growth of malignant neoplasm, contribute to the development of diabetes and diseases of the central nervous system, including Parkinson's and Alzheimer's diseases, causing cataracts and some other diseases [3]. Research of contractile activity of smooth muscle in biomedical experiments is not conceivable without the use of high-precision force sensors available that can measure mechanical tension of small diameter bronchus and blood vessels. So, the actual task is to develop a hardware and software system for medical and biological experiments in this field.



### The operating principle of capacitive sensor

Capacitive sensors can directly measure various quantities - motion, chemical composition, electric fields and many other variables, which can be converted into a movement or dielectric constant. The principle of operation of capacitive sensors for measuring mechanical quantities is based on the measurement of displacements. Movement of the two electrodes with respect to a fixed one creates variable capacitor. A capacitive transducer can be easily adapted to measure the force, if it is attached directly to the plate of the capacitor. Because small capacitance changes can be easily measured, such a sensor will be very sensitive. The capacitive sensor consists of two metal plates separated by an air gap. In this case, the capacitance value is determined by

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{h} \quad (1)$$

where  $C$  - capacity in farads (F),  $\varepsilon_0$  - the dielectric constant of free space,  $\varepsilon_r$  - the dielectric constant of the insulator,  $A$  - area of the overlapping of the two plates,  $h$  - the width of the gap between the plates.

Theoretically, reducing the amount of clearance can increase the sensitivity of the sensor to high values. However, it is necessary to consider the electrical and mechanical conditions, which limit the maximum sensitivity. One of the major advantages of the capacitive sensor: for move one of the plates a very small value of the force is required. Another advantage is stability and weak influence of the ambient temperature and pressure, as well as high reliability and linear response.

### Development and research of the capacitive force sensor

The block diagram of the device is shown in Fig. 1.

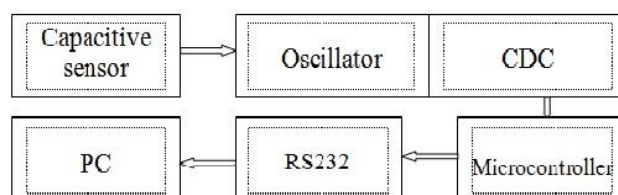


Fig.1 Block diagram of the device

In some applications, the measured capacitance change is sufficiently small compared to a predetermined capacitance. In addition, if instability of the main capacitance is high, it may cause additional problems. In this case, a possible solution would be to use differential capacitance.

To accurately measure the change in capacitance chip AD7745 is used, which is a capacity-digit converter with high resolution. The measured capacitance is connected directly to the input of the chip. The structure includes a 24-bit ADC with 0.01% linearity. Measurement accuracy is  $\pm 4$  fF. However, the maximum measuring range is 17 pF, which can be somewhat extended by using built-in digital-capacity converters. To extend the range of measurements the circuit shown in Fig. 2 is used. In this case, the spreading factor  $F$  is the ratio between the output voltage  $EXCA$  and  $EXCB$  and the attenuated signal at the input of the operational amplifier. Expansion coefficient can be calculated as

$$F = \frac{V_{EXC(A-B)}}{V_{EXCS}} = \frac{R_1 + R_2}{R_1 - R_2} \quad (2)$$

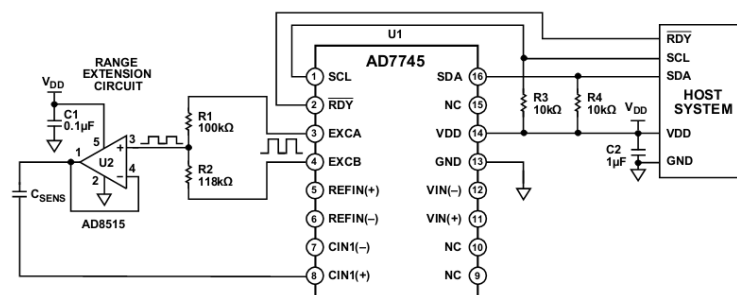


Fig. 2. Diagram the dynamic range [4]

The operational amplifier also serves as a low-impedance source to ensure a full charge capacitance during the measurement.

Calibration of the device was made using weights of a known mass. The capacitance value for each sample was measured. The results of calibration are shown in Fig. 3.

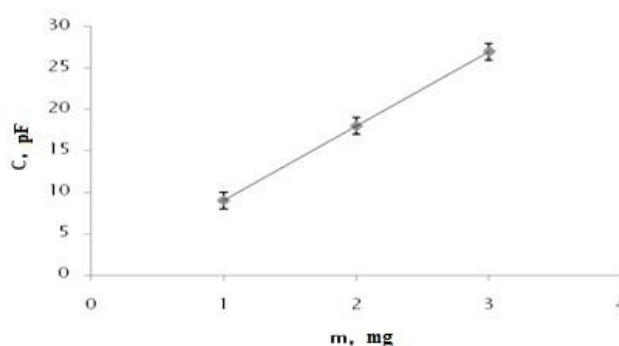


Fig. 3. Calibration curve device

Calibration curve dependence confirms the efficiency of the device. The further test experiments on the blood vessels models are expected.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Program on National Research Tomsk Polytechnic University Competitiveness Enhancement.

### REFERENCES

1. Mulvany M.J., Halpern W. Contractile properties of small arterial resistance vessels in spontaneously hypertensive and normotensive rats. - Circulation Research, 1977. – pp. 19-26.
2. Richard L., Twort H.C., Cameron I.R., Jeremy P.T. A comparison of contractile function in large and small pulmonary arterial vessels of the rat. // Quarterly Journal of Experimental Physiology. – 1989. – v.74. – pp. 947-950.
3. Gainullina D., Tarasova O.S., Kiryukhina O.O., Shestopalov V.I., Panchin Y. Endothelial function is impaired in conduit arteries of pannexin1 knockout mice // Biology Direct. – 2014. – v.9. – pp. 2-5.
4. Extending the Capacitive Input Range of the AD7745/AD7746 Capacitance-to-Digital Converter // Circuit Note CN-0129. - 2012. - p. 4.

**ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННОГО УРОВНЯ ЛЕПТИНА У МЫШЕЙ В ПЕРИОД БЕРЕМЕННОСТИ  
НА РОСТ В ПРЕ- И ПОСТНАТАЛЬНЫЙ ПЕРИОДЫ РАЗВИТИЯ И СКЛОННОСТЬ К  
ОЖИРЕНИЮ У ПОТОМСТВА РАЗНОГО ПОЛА**

В.В. Кожевникова<sup>1</sup>, В.О. Парфенов<sup>1</sup>

Научный руководитель: к.б.н. Е.Н. Макарова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, <sup>2</sup>Институт  
цитологии и генетики СО РАН, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

E-mail: [kozhevnikova.it@yandex.ru](mailto:kozhevnikova.it@yandex.ru)

**INFLUENCE OF HIGH LEPTIN LEVELS DURING PREGNANCY ON PRE- AND POSTNATAL  
GROWTH RATE AND SEX-DEPENDENT SUSCEPTIBILITY TO OBESITY IN PROGENY MICE**

V.V. Kozhevnikova<sup>1</sup>, V.O. Parfenov<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: E.N. Makarova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Novosibirsk State University, <sup>2</sup>Institute of Cytology and Genetics, Siberian Branch of the Russian Academy of  
Sciences, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090

E-mail: [kozhevnikova.it@yandex.ru](mailto:kozhevnikova.it@yandex.ru)

**Annotation.** *Our results show that hyperleptinemia during pregnancy has sex-specific long-term effects on progeny metabolic phenotypes, however day 12 of pregnancy is not critical developmental window by which leptin induces diet-induced obesity in female progeny.*

В настоящее время предполагается, что одной из причин широкого распространения метаболических заболеваний, таких как диабет 2 типа и ожирение, является пренатальное программирование развития. Показано, что ожирение матери во время беременности повышает риск развития ожирения у потомства, причем выраженность этих эффектов зависит от пола [1]. Остается неизвестным, какие именно факторы материнской среды, связанные с ожирением матерей, потенцируют развитие ожирения у потомства. Гормон жировой ткани лептин рассматривается в качестве перспективного кандидата на роль программирующего фактора: концентрации лептина в крови возрастают при ожирении, рецепторы к лептину широко распространены как в плаценте, так и у плодов. Введение лептина самкам мышей в конце беременности снижало вес плодов, замедляло рост потомков мужского пола и в дальнейшем предотвращало у них развитие алиментарного ожирения, но не оказывало влияния на женское потомство. Остается неизвестным, оказывает ли материнский лептин программирующее действие на метаболизм и склонность к развитию ожирения у потомства на более ранних стадиях беременности.

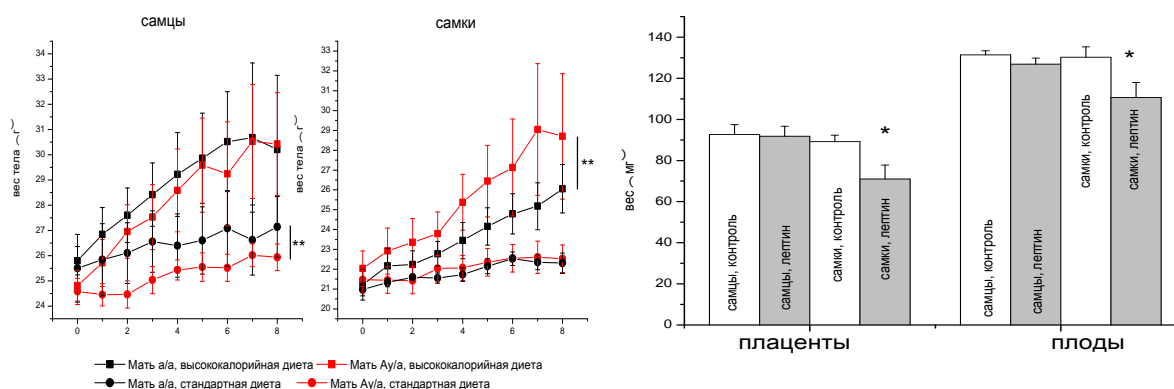
Целью нашего исследования стало изучение влияния хронической гиперлептинемии в течение всей беременности и краткосрочного повышения уровня лептина в середине беременности у мышей на вес плацент и плодов, рост потомства в период материнской опеки и после отъема от матерей и развитие алиментарного ожирения у потомков в зависимости от их пола.

Для изучения влияния хронической гиперлептинемии в период беременности использовали генетическую модель - мышей линии C57Bl/6J, несущих мутацию yellow в локусе агути ( $A^y/a$ ). У  $A^y$ -

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

мышей с возрастом развивается ожирение и диабет. У самок  $A^y/a$ , по сравнению с самками  $a/a$ , вступающих в размножение на ранних стадиях развития ожирения, повышен только уровень лептина в крови (в 2 раза), тогда как остальные метаболические характеристики у них не изменены. Проводили реципрокные скрещивания  $a/a \times A^y/a$  и  $A^y/a \times a/a$ , покрытие регистрировали по наличию вагинальной пробки. У одной группы самок обоих генотипов на 13 день беременности оценивали вес плодов и плацент (в зависимости от пола) и помещали в жидкий азот образцы плацент для дальнейшей оценки экспрессии переносчиков глюкозы (методом ОТ-ПЦР) и образцы эмбриональной печени для определения пола (методом ПЦР). У другой группы самок обоих генотипов получали потомство, оценивали вес тела во время молочного вскармливания (1-28 дни жизни), вес тела и потребление пищи у мужского и женского потомства после отъема от матери (4-16 недели жизни) при содержании на стандартной диете и на сладко-жирной пище (16-24 недели). В этом эксперименте использовали потомков только  $a/a$  генотипа (нормальный метаболизм). Для оценки влияния краткосрочного повышения уровня лептина в середине беременности  $a/a$  самкам подкожно вводили лептин в дозе 4мг/кг на 12 день беременности (скрещивания  $a/a \times a/a$ ). В одной группе через сутки после введения лептина оценивали вес плацент и плодов и производили забор материала для определения пола эмбрионов, в другой группе от самок получали потомство, у которого еженедельно регистрировали вес тела и потребления пищи как в эксперименте с хронической гиперлептинемией. Для введения лептина самкам мышей был выбран 12 день беременности, поскольку у мышей аналогичные промежутки эмбрионального развития закладываются нейроны ядер гипоталамуса и происходит становление пола, запускаемое экспрессией гена *Sry*.

Было обнаружено, что на 13 день беременности плоды у  $A^y/a$  самок весят меньше, чем у  $a/a$  самок ( $0,145 \pm 0,002$ г и  $0,128 \pm 0,002$ г,  $a/a$  и  $A^y/a$  соответственно,  $P < 0.001$ , t-тест Стьюдента). Уровень мРНК основного переносчика глюкозы (*Glut1*) в плацентах был снижен у  $A^y/a$  по сравнению с  $a/a$  самками (2-way ANOVA, влияние генотипа самки,  $P < 0.01$ ).



содержание на высококалорийной диете  
(с 0 по 6 неделю)

Рис.1. Влияние генотипа матери на изменение веса тела при содержании на стандартной и сладко-жирной пище у самцов и самок мышей. (\*\*  $P < 0.01$ , влияние генотипа матери, 2-way ANOVA)

Рис. 2. Вес плацент и плодов через сутки после введения лептина на 12 день беременности, белые столбцы - контроль, серые столбцы - введение лептина, достоверные различия между весом плацент и плодов женского пола при введении лептина и физ. раствора (\*  $P < 0.1$ , влияние эксперимента, 1-way ANOVA)

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В период материнской опеки вес детенышей у а/а и А<sup>y</sup>/а самок не различался. Хроническая гиперлептинемия в период беременности не влияла на вес тела у женского потомства и снижала вес тела у мужского потомства (ANOVA, влияние генотипа матери,  $P < 0.001$ ) после отъема от матерей при содержании на стандартной диете. Добавление к стандартному корму семян подсолнечника, свиного сала и сладкого печенья (сладко-жирная пища) стимулировало развитие ожирения как у самцов, так и у самок (Рис.1). Гиперлептинемия матерей в период беременности не оказала влияния на развитие и выраженность ожирения у мужского потомства, однако, стимулировала развитие ожирения у женского потомства (2-way ANOVA, влияние генотипа матери,  $P < 0.01$ ) (Рис.1). Введение лептина самкам мышей на 12 день беременности через сутки снизило вес плодов и плацент у женского потомства, и не оказало влияния на эти показатели у мужского потомства (ANOVA, влияние эксперимента,  $P < 0.1$ ) (Рис. 2). В период материнской опеки было обнаружено, что у потомства женского пола, матерям которых вводили лептин на 12 день беременности, был снижен вес тела (ANOVA, влияние эксперимента,  $P < 0.01$ ), но при содержании особей на стандартном корме эти различия постепенно нивелировались. Предоставление сладко-жирной пищи вызывало развитие ожирения и снижало толерантность к глюкозе, но, в отличие от хронической гиперлептинемии, введение лептина самкам на 12 день беременности не оказывало влияния на темпы развития ожирения и толерантность к глюкозе у женского потомства.

В результате наших исследований было показано, что лептин является фактором программирования развития у мышей и его программирующее влияние по-разному реализуется у особей разного пола. Мыши с мутацией А<sup>y</sup> имитируют естественную гиперлептинемию, присущую ожирению. Результаты, полученные на этой модели, позволяют предполагать, что гиперлептинемия в период беременности может предрасполагать женское потомство матерей, обладающих избыточным весом, к развитию диетарного ожирения. Одним из возможных путей, посредством которых материнский лептин влияет на развитие потомства, может быть его ингибирующее влияние на рост плодов в первой половине беременности. Возможно, это ингибирующее влияние связано с тем, что материнский лептин снижает экспрессию *Glut1* в плацентах. Поскольку *Glut1* является основным плацентарным переносчиком глюкозы, изменение его экспрессии может влиять как на транспорт глюкозы к плоду, так и на метаболизм самой плаценты. В эксперименте с введением лептина мы пытались выявить критический период в реализации программирующего действия лептина на склонность к развитию ожирения у женского потомства. Хотя лептин снижал вес женских плодов и оказывал отсроченное влияние на развитие женского потомства в период материнской опеки, его однократное введение не сказалось на темпах развития диетарного ожирения у женского потомства. Можно предположить, что для особей женского пола, рожденных от матерей с хронической гиперлептинемией, существует другое «временное окно» для программирующих действий лептина, в результате чего мы наблюдаем их повышенную восприимчивость к алиментарному ожирению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dahlhoff M, Pfister S, Blutke A, Rozman J, Klingenspor M et al. Peri-conceptional obesogenic exposure induces sex-specific programming of disease susceptibilities in adult mouse offspring// Biochim Biophys Acta. – 2014. – Vol. 1842. – P. 304-317.

**РАЗМЕР ГЕНОМА И ПЛОИДНЫЕ УРОВНИ ВЕРОНИК ПОДРОДА PSEUDOLYSIMACHIUM  
(VERONICA, PLANTAGINACEAE) НА АЛТАЕ**

П.А. Косачев, Д. Альбах, А.В. Ваганов

Научный руководитель: профессор, д.б.н. А.И. Шмаков

Алтайский государственный университет, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, 656049

Е-mail: [pakosachev@yandex.ru](mailto:pakosachev@yandex.ru)

**GENOME SIZE AND PLOIDY LEVEL OF SPECIES PSEUDOLYSIMACHIUM (VERONICA,  
PLANTAGINACEAE) IN ALTAI**

P.A. Kosachev, D. Albach, A.V. Vaganov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Shmakov

Altai state University, Russia, Barnaul, Lenina str., 61, 656049

Е-mail: [pakosachev@yandex.ru](mailto:pakosachev@yandex.ru)

**Annotation.** The paper presents new data on genome size and ploidy level of 7 Taxa of Veronica subgen. *Pseudolysimachium* (Plantaginaceae) from the territory of the Altai Mountains.

Подрод *Pseudolysimachium* (W.D.J. Koch) Buchenau – однородная и обособленная группа вероник (за исключением промежуточной *V. schmidtiana*), происходящая из Евразии. Благодаря успешным филогенетическим исследованиям, основанным на последовательностях ДНК, было наглядно показано расположение этой группы в границах рода *Veronica* [1, 2]. На территории Алтая произрастает 16 видов и 3 подвида подрода *Pseudolysimachium*.

В последние годы активно развиваются исследования по выявлению содержания ДНК и пloidных уровней с помощью проточной цитометрии. Результаты этих исследований важны для выяснения родственных отношений между близкими таксонами.

Материалом для проточной цитометрии послужили сборы вероник с территории республики Алтай (гербарные материалы хранятся в ALTB, OLD). Всего была проанализирована 21 проба от 7 таксонов: *Veronica porphyriana* Pavl., *V. pinnata* L. s.str., *V. pinnata* ssp. *nana* (Kryl.) Polozhij, *V. × czemalensis* Kosachev et Albach, *V. incana* L., *V. × sessiliflora* Bunge, *V. × schmakovii* Kossatschev.

Пloidные уровни ДНК были оценены методом проточной цитометрии от трех индивидуумов на популяцию. Проточная цитометрия проводилась на проточном цитометре CyFlow ML (Partec GmbH, Мюнстер, Германия), оборудованном зеленым лазером (Cobolt Samba 532 nm, Cobolt AB, Solna, Sweden) с использованием гербарного материала и материала, высушенного силико-гелем. Подготовка проб для проточной цитометрии проводилась согласно протоколу Baranyi, Greilhuber [3]. Было использовано окрашивание с помощью пропидиум йодида и буфера ОТТО I. В качестве внутреннего стандарта использовались *Solanum pseudocaspicum* (справочное содержание ДНК  $C_1 = 1,2946$  пг [4]) и *Zea mays* (справочное содержание ДНК  $C_1 = 2,73$  пг) [5] (для *V. incana* и *V. czemalensis*).

Количество ядерной ДНК неизвестного образца и пloidность были вычислены согласно формулам из работы J. Dolezel, J. Greilhuber, J. Suda [6]. Данные содержания ДНК исследованных таксонов представлены на рис. 1–7.

Все популяции содержат только один единственный цитотип. Пloidные уровни ДНК, выведенные из оцененных размеров генома, показали, что тетраплоиды ДНК (для простоты в последующем называемые “тетраплоиды”) обнаружены только для *V. incana* и *V. czemalensis*, остальные 5 таксонов являются диплоидами ДНК (“диплоиды”). Выявленный размер генома и ploидность вероник представлены в таблице 1. Размер генома посчитан, как среднее значение пика 1С, 2С от трех популяций.

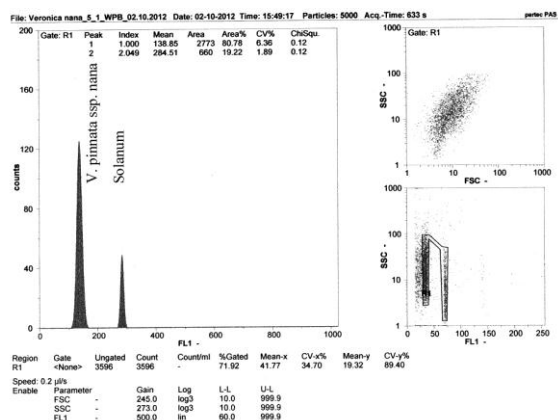
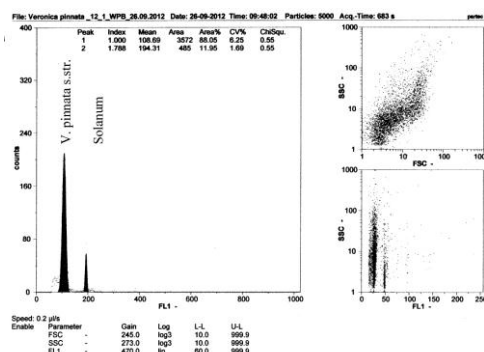
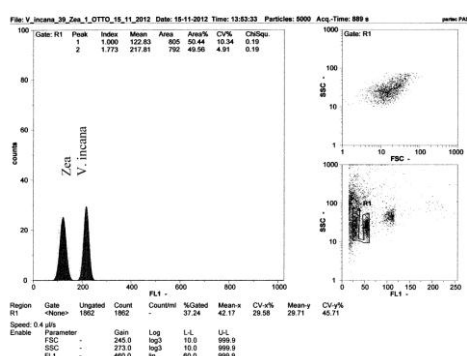
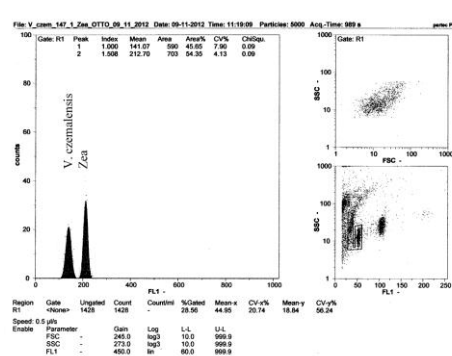
Таблица 1

Размер генома и ploидность алтайских вероник подрода *Pseudolysimachium*

Таксон	Плоидность	Содержание ДНК, значение пика 1С, 2С, пг
<i>V. pinnata</i> ssp. <i>nana</i>	2x = 2n	0,630
<i>V. pinnata</i>	2x = 2n	0,730
<i>V. incana</i>	4x = 4n	1,507
<i>V. × czemalensis</i>	4x = 4n	1,562
<i>V. porphyriana</i>	2x = 2n	0,933
<i>V. × sessiliflora</i>	2x = 2n	0,703
<i>V. × schmakovii</i>	2x = 2n	0,852

Размер генома для диплоидов: среднее значение – 0,700 пг (1С); минимальное – 0,589 пг (1С) – *V. pinnata* ssp. *nana*; максимальное – 0,935 пг (1С) – *V. × schmakovii*.

Размер генома для тетраплоидов: среднее значение – 1,546 пг (2С); минимальное – 1,357 пг (2С) – *V. incana*; максимальное – 1,703 пг (2С) – *V. czemalensis*.

Рис. 1. Данные  $G_1$  пиков *V. pinnata* ssp. *nana*Рис. 2. Данные  $G_1$  пиков *V. pinnata* s.str.Рис. 3. Данные  $G_1$  пиков *V. incana*Рис. 4. Данные  $G_1$  пиков *V. × czemalensis*



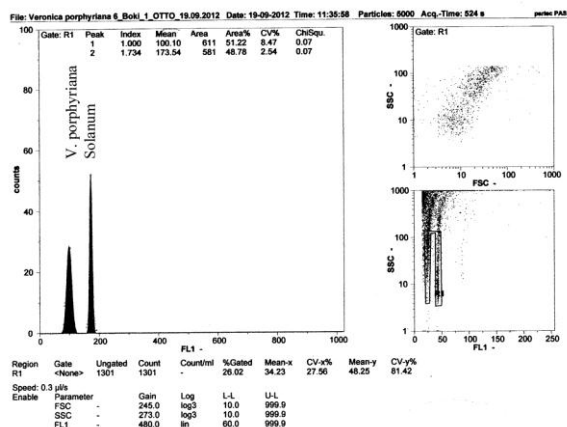


Рис. 5. Данные  $G_1$  пиков *V. porphyriana*

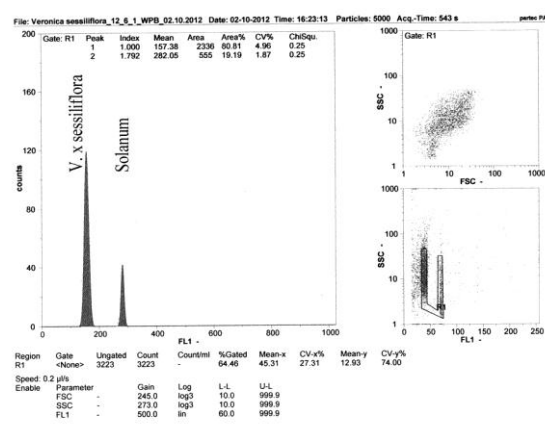


Рис. 6. Данные  $G_1$  пиков *V. x sessiliflora*

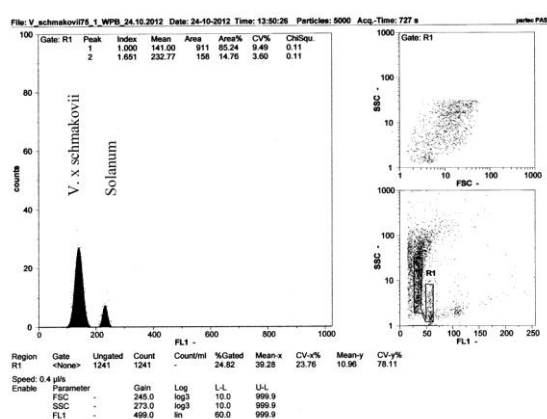


Рис. 7. Данные  $G_1$  пиков *V. x schmakovii*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Albach D., Chase M. Incongruence in Veroniceae (Plantaginaceae): evidence from two plastid and a nuclear ribosomal DNA region // Molecular Phylogenetics and Evolution. – 2004. – Vol. 32. – P. 183–197.
2. Albach D., Fischer M. AFLP- and genome size analyses: contribution to the taxonomy of Veronica subg. Pseudolysimachium sect. Pseudolysimachion (Plantaginaceae), with a key to the European taxa // Phytologia Balcanica. – 2003. – Vol. 9(3). – P. 401–424.
3. Baranyi M., Greilhuber J. Flow cytometric and Feulgen densitometric analysis of genome size variation // Pisum. Theor. Appl. Genet. – 1996. – Vol. 92. – P. 297–307.
4. Temsch E.M., Greilhuber J., Krisai R. Genome size in liverworts // Preslia. – 2010. – Vol. 82. – P. 63–80.
5. Doležel J., Greilhuber J., Lucretti S., Meister A., Lysák M.A., Nardi L., Obermayer R. Plant genome size estimation by flow cytometry: inter-laboratory comparison // Annals of Botany. – 1998. – Vol. 82, supplement A. – P. 17–26.
6. Dolezel J., Greilhuber J., Suda J. Estimation of nuclear DNA content in plants using flow cytometry // Nature Protocols. – 2007. – Vol. 2. – № 9. – P. 2233–2244.

**СКРИНИНГ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ФЛОРЫ АЛТАЯ  
МЕТОДОМ СКФ-ЭКСТРАКЦИИ**

М.А. Краснобородкина<sup>1</sup>, М.С. Иванова<sup>1,2</sup>, М.Г. Куцев<sup>1</sup>

Научный руководитель: профессор, д.б.н. А.И. Шмаков

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный университет»,

Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, 656049

<sup>2</sup>Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 8, 630090

E-mail: [maniasha090@mail.ru](mailto:maniasha090@mail.ru)

**SCREENING OF ADVANCED MATERIALS PLANT ORIGIN OF REPRESENTATIVES OF  
THE FLORA OF ALTAI USING SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION**

M.S. Krasnoborodkina<sup>1</sup>, M.S. Ivanova<sup>1,2</sup>, M.G. Kutsev<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Shmakov

Altay State University, Russia, Barnaul, Lenin str., 61, 656049

Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine,

Russia, Novosibirsk, Lavrentiev avenue 8, 630090

E-mail: [maniasha090@mail.ru](mailto:maniasha090@mail.ru)

**Annotation.** *The results of screening on the presence of antibacterial activity of 34 plant species of the flora of Altai are given. The supercritical fluid extracts from 22 plant species have antibacterial effect of different effectiveness. The extracts from *Pentaphylloides fruticosa* and *Ribes nigrum* are most perspective for the further researches.*

В настоящее время продолжающееся увеличения количеств внутрибольничных инфекций, рост резистентности многих болезнетворных микроорганизмов к антибиотикам, высокий уровень заболеваемости населения делает необходимым поиск альтернативных средств, обладающих широким спектром антибиотического действия. Широкое распространение антибиотикорезистентности среди различных патогенных и условно-патогенных микроорганизмов диктует необходимость поиска новых эффективных антимикробных средств [1]. Это делает актуальным изучение антибиотических свойств препаратов природного происхождения. На данный момент все более широкое применение в медицинской практике находят лекарственные средства растительного происхождения, обладающие малой токсичностью, мягкостью действия и редким проявлением аллергических реакций. При этом большинство растений не полностью исследованы на наличие биологически активных веществ, которые впоследствии могут проявлять отчетливый терапевтический эффект. Биологически активные вещества лекарственных растений могут быть эффективным дополнением в комплексной терапии инфекционных заболеваний, а фитопрепараты реже, чем традиционные антибиотические средства вызывают формирование резистентных штаммов микроорганизмов. В настоящее время в РФ разрешено

использование в медицинской практике около 320 видов лекарственных растений [2], это очень малая доля из всего биоразнообразия высших растений.

Интерес к фитотерапии, значительно возросший в последние годы, а также необходимость выявления новых источников биологически активных веществ, способствуют исследованию ранее не востребованных объектов. Начальным этапом фитохимических исследований являются скрининговые работы. Они не предполагают детального изучения соединений, выявляя общие закономерности накопления различных групп веществ [3].

Нами были проведены исследования антимикробной активности 35 видов из 19 семейств дикорастущих растений флоры Алтая. Сырье исследуемых растений собирали на территории Алтайского края и Республики Алтай в 2013–2014 гг.: надземную часть в фазу цветения, подземные органы после плодоношения. Сырье высушивали на воздухе при температуре 25–35 °С до воздушно-сухого состояния.

Получение исследуемых экстрактов происходило при помощи сверхкритической флюидной экстракции (СКФ) с использованием сверхкритического диоксида углерода. В настоящее время это наиболее эффективный и перспективный метод получения липофильных соединений. СКФ – это технология, основанная на переходе газа до сверхкритической точки, в результате чего газ переходит в сжиженное состояние для наилучшего растворения биологически активных веществ. Преимуществом СКФ технологии также является легкая возможность избавиться от растворителя – для этого необходимо всего лишь сбросить давление. Для получения растительных экстрактов использовалась лабораторная экстракционная система модели SFE-200-2-FM, для проведения экстрагирования изначально подбирались оптимальные давление, температура, время для получения наибольшего выхода активных веществ.

Антимикробную активность полученных экстрактов определяли микрометодом серийных разведений в жидких средах [4]. Этот метод позволяет определить минимальную подавляющую концентрацию (МПК) – основной количественный показатель, характеризующий микробиологическую активность антибактериального препарата. За МПК принимали дозу экстракта, полностью угнетающую рост тест-микроорганизма [5]. В качестве тесткультур использовали штаммы *Escherichia coli* XL-1 blue и *Staphylococcus aureus*. Исследование антибактериальной эффективности каждого экстракта проводилось в трехкратной повторности. В качестве питательного бульона использовали среду LB (Лурия-Бертани). Эксперименты проводили в 96-луночных иммуноферментных планшетах. В каждом планшете осуществлялись серийные разведения 7 экстрактов, восьмой ряд использовался для контроля, в него вносили антибиотик широкого спектра действия – канамицин. Питательный бульон для определения чувствительности разливали по 0,1 мл в каждую лунку в планшете. Заранее готовили рабочий раствор с исследуемыми экстрактами 1:1 (LB : экстракт), а также один раствор с антибактериальным препаратом для контроля. Его концентрацию рассчитывали исходя из необходимой максимальной концентрации в ряду серийных разведений. Затем рабочий раствор в количестве 0,1 мл при помощи микропипетки со стерильным наконечником вносили в первую пробирку, содержащую первоначально 0,1 мл бульона, тщательно перемешивали и новым стерильным наконечником переносили 0,1 мл раствора из первой пробирки во вторую, содержащую первоначально 0,1 мл бульона. Эту процедуру повторяли, пока не был приготовлен весь необходимый ряд разведений. Из последней пробирки 0,1 мл удаляли. Затем планшеты инокулировали приготовленной суспензией, содержащей стандартное количество жизнеспособных

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

клеток бактерий, и добавляли краситель Alamar Blue. Подготовленные планшеты термостатировали в течение 2 часов при температуре  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . Краситель Alamar Blue необходим для визуализации эксперимента, т.к. при инкубировании с жизнеспособными клетками цвет реагента изменяется от синего к розовому и появляется флуоресценция [6]. Учет результатов осуществляли путем измерения изменения флуоресценции с помощью микропланшетного ридера.

В результате проведенных экспериментов установили, что СКФ-экстракты 22 видов растений в разной степени обладают антибактериальной активностью. Максимальную активность проявили экстракты из сырья *Pentstemon fruticosus* (МПК – 0,0353 мг/мл) и экстракт из сырья *Ribes nigrum* (МПК – 0,283 мг/мл). Экстракты из этих растений были одинаково эффективны против обоих модельных штаммов микроорганизмов. В концентрации 0,566 мг/мл бактерицидное действие проявили извлечения из сырья 8 видов: *Antennaria dioica*, *Thymus marshallianus*, *Hesperis sibirica*, *Onobrychis arenaria*, *Ranunculus submarginatus*, *Panzeria lanata*, *Dracocephalum grandiflorum* и *Bergenia crassifolia*. Водные извлечения остальных исследуемых видов растений проявили слабую антимикробную активность: бактерицидная доза 12 образцов (из сырья *Inula salicifolia*, *Inula helenium*, *Trollius altaicus*, *Hippophae rhamnoides*, *Caltha palustris*, *Taraxacum officinale*, *Ziziphora clinopodioides*, *Spirea chamaedryfolia*, *Rosa acicularis*, *Fragaria vesca*, *Valeriana officinalis*, *Polygonum aviculare*) составила 1,132 мг/мл.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что СКФ-экстракты из 22 изученных нами растений флоры Алтая обладают противомикробным эффектом разной степени выраженности. Для дальнейшего изучения можно считать наиболее перспективными экстракты из сырья *Pentstemon fruticosus* и *Ribes nigrum*.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zy E.A., Area A., Aam K. Antimicrobial activity of some medicinal plant extracts in Palestine // Pak. J. Med. Sci., 2005. – № 21. – P. 187–193.
2. Регистр лекарственных средств России / под ред. Ю.Ф. Крылова. Изд-е 5-е, перераб. и доп. – М. : Ремако, 1998. – 879 с.
3. Шинкаренко Ю.В. Вторичные метаболиты представителей семейства Boraginaceae Juss. в связи с таксономией и биологической активностью: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Новосибирск, 2007. – 17 с.
4. Веслополова Е.Ф. Микрометод определения численности колониеобразующих микроорганизмов // Микробиология, 1995. – Т. 64. – № 2. – С. 279–284.
5. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам (Методические указания МУК 4.2.1890-04) // Клиническая микробиологическая антимикробная химиотерапия, 2004. – Т. 6. – № 4. – С. 306–359.
6. Rampersad S.N. Multiple Applications of Alamar Blue as an Indicator of Metabolic Function and Cellular Health in Cell Viability Bioassays // Sensors, 2012. – № 12. – P. 12347–12360.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОЗДУХА В КНИЖНЫХ ФОНДАХ НАУЧНОЙ  
БИБЛИОТЕКИ ТОМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**А.Н. Крестьянникова А.Л. Немойкина

Научный руководитель: Н.Н. Наплекова,

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 643050

E-mail: [a.krestiannikova@gmail.com](mailto:a.krestiannikova@gmail.com)**IDENTIFICATION AND CONTROL OF AIR QUALITY IN THE BOOK FUND OF  
SCIENTIFIC LIBRARY OF TOMSK STATE UNIVERSITY**

AN Krestyannikova AL Nemoikina

Scientific Supervisor: NN Naplekova,

National Research Tomsk State University

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 643050

E-mail: [a.krestiannikova@gmail.com](mailto:a.krestiannikova@gmail.com)

**Annotation.** Investigated the microbiological composition of the air in the premises of the library for the presence of viable spores of microscopic fungi. The air of libraries revealed a high number of representatives of the genera *Penicillium* and *Aspergillus*, which have high cellulose properties. Identified the need for repair of air intake areas, which are a source of contamination of air passing through them.

Миллионы книг, хранящиеся в библиотеках и архивах, постоянно подвергаются воздействию факторов окружающей среды. Среди наиболее важных факторов, влияющих на ухудшение культурного наследия являются биологические, в частности микроскопические грибы. Микромицеты используют бумагу в качестве источника питания, разрушая её. Сложные биохимические процессы приводят также к появлению на бумаге пигментных пятен. Одним из важнейших требований к внутренней среде библиотечных зданий является обеспечение постоянства ее температурных и влажностных характеристик, показателей состава воздуха независимо от смены сезона года или ухудшения экологии, что отмечают исследователи разных стран [1].

Целью данного исследования было изучить микробиологическое состояние воздуха и определить целлюлозолитическое действие микромицетов, выделенных в книгохранилищах Научной библиотеки Томского государственного университета (НБ ТГУ).

Исследование проводилось в НБ ТГУ. Общий фонд библиотеки сегодня насчитывает более 4 миллиона экземпляров – книги, журналы, газеты, карты, личные дневники, письма и прочее. Были обследованы книгохранилища в старом здании библиотеки (книгохранилище располагается на этажах с 1 по 6) и новом здании (книгохранилище занимает с 9 по 14 этажи).

Определение количества микроорганизмов в воздухе книгохранилищ осуществляли методом седиментации [6]. Целлюлозолитическую активность определяли, с целью выделения наиболее опасных микромицетов для книг, рукописей, графики [2].

Микробиологическое состояние воздуха, во всех книгохранилищах соответствует нормам. Нормой считают 10 КОЕ/чашку после 1 часа экспозиции [6]. Воздухозаборные камеры №2С и под

БИЦом находились в удовлетворительном состоянии 8 и 9 КОЕ/чашку микромицетов. При проверке воздухозаборных помещений в подвале отмечено неудовлетворительное санитарно-гигиеническое состояние, и соответственно, повышенное содержание грибов в воздухе в камерах №37 и №1С (рис.1,2). Эти помещения необходимо привести в надлежащее состояние. Так как возрастание концентрации микроскопических грибов в воздухозаборных помещениях приведет к ухудшению воздушной среды во всех книгохранилищах. Биоразнообразие микромицетов помещений НБ представлено 8 родов: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Ulocladium*, *Trichoderma*, *Mucor*, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Stachybotrys*. Определение видового состава выделенных грибов проводили с помощью определителей [3,4,5]. Большинство этих грибов наносят значительные поражения бумаги и относится к микроорганизмам - возбудителям инфекционных заболеваний

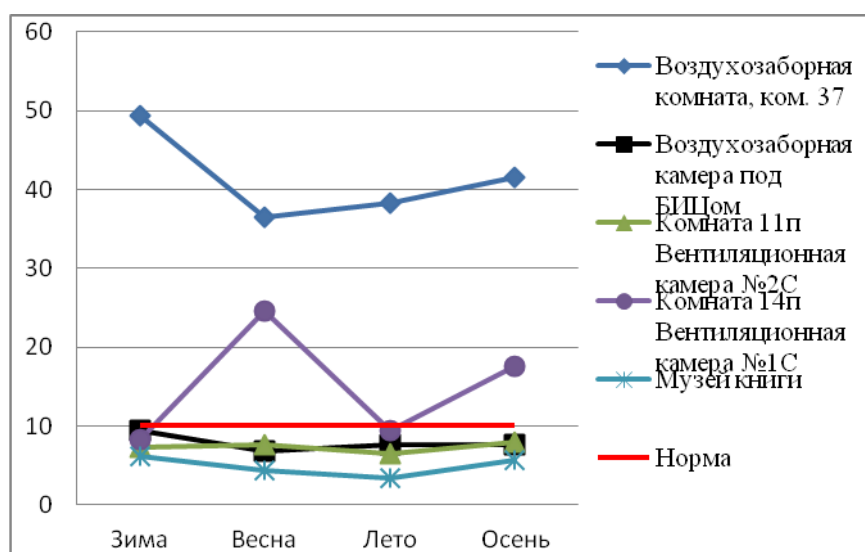


Рис. 1. Среднее количество микромицетов в воздухе воздухозаборных помещений НБ ТГУ, (КОЕ/чашку)

Рис. 2. Количество микромицетов в воздухе

Для определения наиболее опасных деструкторов бумаги, грибы были проверены на интенсивность разложения целлюлозы. Среди наиболее важных микроорганизмов, влияющих на ухудшение документов, являются плесневелые грибы, так как вырабатывают ферменты, разрушающие целлюлозу, и вызывают необратимое повреждение бумаги. У выделенных из воздуха НБ, микроскопических грибов наибольшая активность разложения целлюлозы установлена у *Aspergillus niger* (59%), *Aspergillus ochraceus* (50%), *Penicillium notatum* (46%) (рис. 3).

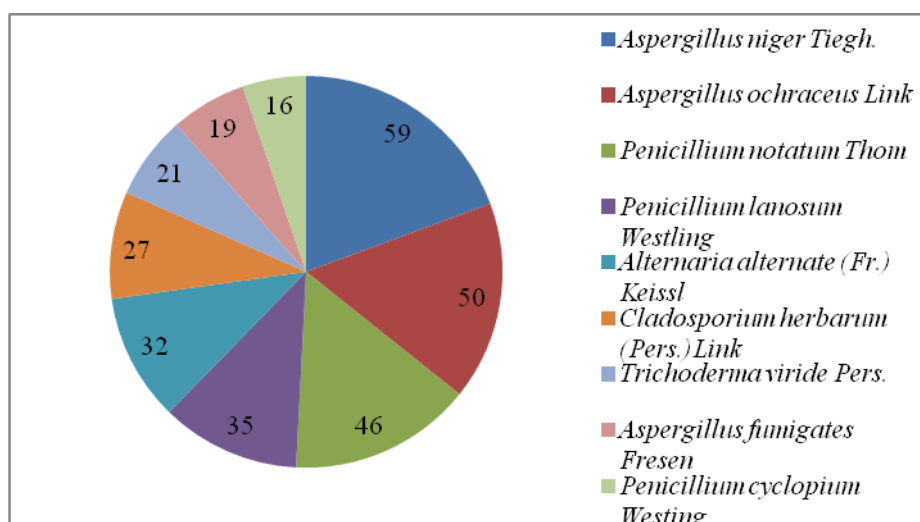


Рис. 3. Целлюлозолитическая активность, выделенных микромицетов, %

Таким образом, произведен анализ воздуха в книгохранилищах Научной библиотеки ТГУ, выявлены преобладающие микромицеты, представители родов *Penicillium* и *Aspergillus*. Видовой состав микроорганизмов воздуха двух зданий библиотек в целом однотипен. Получены результаты по целлюлозолитической активности выделенных грибов. Высокую активность разложения бумажных фильтров на жидкой питательной среде Гетчинсона показали также представители родов *Penicillium* и *Aspergillus*. Для сохранения фондов библиотек важно контролировать количество активных микроорганизмов в воздухе книгохранилищ и воздухозаборных комнат. Выявлена необходимость ремонта воздухозаборных комнат, так как повышенное содержание грибов в них способствует заражению проходящего воздуха.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joanna Karbowska-Berent, Rafa L. Gyrny, Alicja B. Strzelczyk, Agnieszka Wlazio Airborne and dust borne microorganisms in selected Polish libraries and archives // Building and Environment. – 2011. - №10. – P. 1872–1879
2. Наплекова Н.Н. Аэробное разложение целлюлозы микроорганизмами в почвах Западной Сибири. - Новосибирск: Наука, 1974. – 249 с.
3. Пидопличко Н.М. Пенициллии (ключи для определения видов). - Киев: Наукова Думка, 1972. – 150 с.
4. Билай В.И., Коваль Э.З. Аспергиллы. - Киев: Наукова Думка, 1988. - 204 с.
5. Литвинов М.А. Определитель микроскопических почвенных грибов (Порядок Moniliales, за исключением семейства Aspergillaceae). - Л.: Наука, 1967. - 304 с.
6. Попихина Е.А. Микробиологическое состояние воздуха // Комплексное обследование хранилищ. - 2007. - С. 65–75.
7. .



**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ МАТРИКСОВ ИЗ ПОЛИ-L-МОЛОЧНОЙ  
КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА**В.Л. Кудрявцева, Д. В. Пономарев

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м. н. С. И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [kudruavtseva.valeriya93@gmail.com](mailto:kudruavtseva.valeriya93@gmail.com)**THE INFLUENCE OF PULSED E-BEAM TREATMENT ON PROPERTIES OF PLLA MATRIX**V. L. Kudryavtseva, D. V. Ponomarev

Scientific Supervisor: As. Prof., Ph.D., S.I. Tverdokhlebov

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

E-mail: [kudruavtseva.valeriya93@gmail.com](mailto:kudruavtseva.valeriya93@gmail.com)

*The article investigates the changes in the properties of PLLA matrix formed by “solution blow spinning” under pulsed electron beam irradiation with delivered surface doses in the range of 26.3 to 263 kGy. Degradation of these films was investigated by wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and viscosimetry.*

Изделия из биополимеров находят широкое применение в реконструктивной и регенеративной медицине. Одним из широко используемых полимерных материалов является поли-L-молочная кислота (PLLA) [1]. PLLA представляет собой кристаллический полимер со степенью кристалличности (около 37%), зависящей от молекулярного веса полимера и параметров его переработки. При использовании медицинских имплантатов из полимолочной кислоты важным фактором является скорость их деградации, которая должна определенным образом коррелировать со скоростью формирования регенерируемой ткани [2]. Поэтому актуальной задачей является регулирование скорости деградации различными методами.

Одним из методов модифицирования биополимеров является радиационная обработка, основанная на воздействии электронного пучка. Использование электронного пучка позволяет менять степень кристалличности полимера, что дает возможность снизить реактогенность изделий и добиться оптимальной скорости деградации *in vivo*. В работе было проведено исследование воздействия импульсного электронного пучка на матриксы из PLLA.

Трехмерные нетканые матриксы изготавливали методом аэродинамического формования в турбулентном газовом потоке из 4%-го раствора поли-L-молочной кислоты в трихлорметане (Panreac). Для приготовления раствора был использован полилактид PURASORB® PL38 (Purac) с характеристической вязкостью 3,8 дл/г [3].

Модифицирование нетканых матриксов проводили импульсным электронным ускорителем ТЭУ-500, разработанным в ТПУ под руководством профессора Г. Е. Ремнева. Параметры ускорителя были следующими: диаметр пучка 5 см, кинетическая энергия электронов до 550 кэВ, выведенный ток пучка до 12 кА, длительность импульса напряжения 60 нс на полувисоте, выведенная энергия электронного пучка за импульс до 180 Дж.

Образцы располагали в воздухе перед выходным окном ускорителя, обработку проводили электронным пучком, число импульсов  $N$  составляло 1, 2, 5 и 10. Для минимального термического воздействия на полимер, интервал между импульсами был около 1 минуты.

Поглощенную дозу определяли по изменению оптической плотности дозиметрической радиационно-чувствительной пленки (сополимер с феназиновым красителем) типа ПОР. Измерения вязкости проводили при 25 °С с помощью ВПЖ-4 вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0,37 мм. Фазовый анализ полученных пленок проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000S с вертикальным высокоточным гониометром. Образцы облучали монохроматическим  $\text{Cu}_\alpha$ -излучением с длиной волны 1,54056 Å при следующих параметрах съемки: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток пучка 30 мА, диапазон углов сканирования 7–35°, шаг сканирования 0,03°, время набора сигнала 1 с. Расчет степени кристалличности исследуемых образцов проводили с использованием пакета программ POWDERCELL 2.4.

Одним из наиболее явных показателей деградации полимера является снижение молекулярной массы. Графики зависимости молекулярной массы образцов и степени кристалличности от сообщенной поглощенной дозы представлены на рис. 1 и рис. 2, соответственно. Как видно из рис. 1, наблюдается сильное снижение молекулярной массы при увеличении сообщенной поглощенной дозы, что указывает на разрыв цепи в молекуле PLLA. Кроме того, рис. 1 показывает, что уменьшение молекулярной массы происходит не равномерно: резкий спад наблюдается приблизительно до 20 кГр, при дальнейшем увеличении поглощенной дозы уменьшение молекулярной массы замедляется. Подобный результат объясняется тем, что деградация происходит в результате разных радиационных механизмов. При низких дозах, когда PLLA находится еще в аморфном состоянии, деградация происходит в основном за счет разрыва основной длинной цепи макромолекул на более короткие цепи. При более высоких дозах основной причиной деградации является реакция отщепления водорода, которая снижает молекулярный вес в значительно меньшей степени.

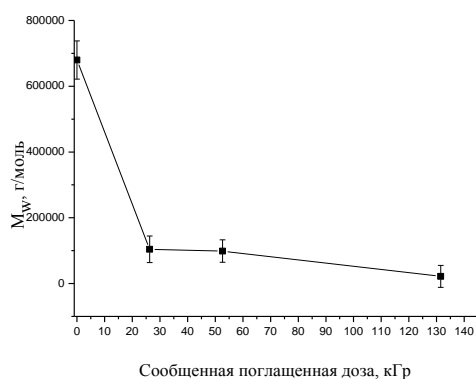


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы образцов от сообщенной поглощенной дозы

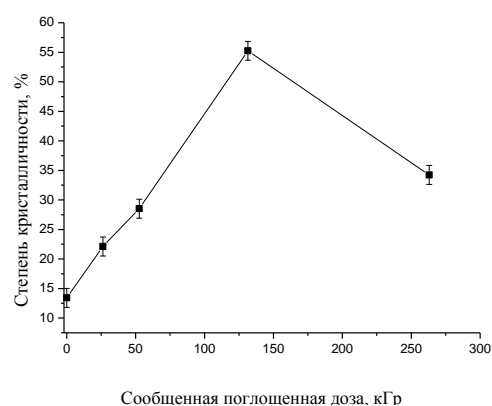


Рис. 2. Изменение степени кристалличности образцов в зависимости от сообщенной поглощенной дозы

Изменения в кристаллической структуре PLLA исследовались методом рентгеновской дифракции. На рисунке 3 представлены дифрактограммы исходных образцов и образцов, модифицированных импульсным электронным пучком. Об аморфности образца в исходном состоянии свидетельствует

обширное гало в области  $15 - 25^\circ$ . Однако с увеличением сообщенной поглощенной дозы проявляются интенсивные рефлексы, при углах  $2\theta$  равных  $17, 19^\circ$ , соответствующих отражению от кристаллографических плоскостей (200/110), (203). Такие изменения свидетельствуют об образовании кристаллических фаз полимера [4].

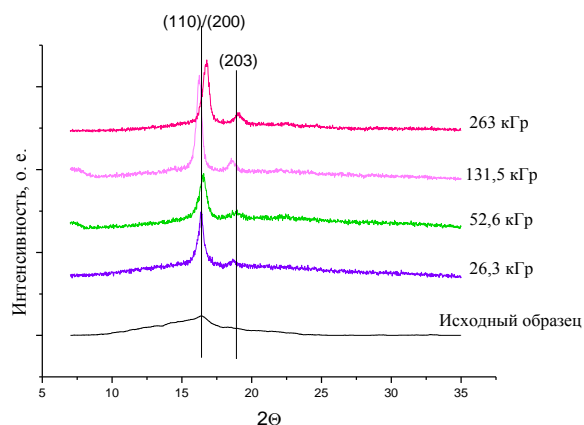


Рис. 3. Дифрактограмма исследуемых образцов

Как видно из рис. 2, при увеличении сообщенной поглощенной дозы наблюдается увеличение кристалличности образцов, а при поглощенной дозе больше 150 кГр – снижение. Такая зависимость объясняется переориентацией коротких цепей PLLA при малых поглощенных дозах и рекомбинацией свободных радикалов в пределах кристаллических областей полимера, которая происходит при дальнейшем увеличении дозы [5]. Возможность образования кристаллического состояния полимера зависит от способности полимерных молекул выстраиваться в упорядоченные структуры. Данный процесс проще осуществить коротким цепям макромолекул с меньшей степенью запутывания, нежели длинным. В связи с этим, при уменьшении молекулярной массы степень кристалличности PLLA очевидно увеличивается. При более высоких дозах плотно упакованная кристаллическая структура PLLA стимулирует свободные радикалы внутри кристаллических областей на рекомбинацию, что приводит к образованию более разветвленных и неоднородных цепей PLLA и кристалличность PLLA снова начинает снижаться.

### Список литературы

1. Tian H. et al. Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application // Progress in Polymer Science. – 2012. – V. 37. – №. 2. – P. 237-280.
2. Nair L. S., Laurencin C. T. Biodegradable polymers as biomaterials // Progress in polymer science. – 2007. – V. 32. – №. 8. – P. 762-798.
3. Bol'basov E. N., Lapin I.N., Tverdokhlebov S.I., Svetlichnyi V.A. Aerodynamic Synthesis of Biocompatible Matrices and their Functionalization by Nanoparticles Obtained by the Method of Laser Ablation // Russian Physics Journal. – 2014. – V. 57. – №. 3. – P. 293-300.
4. Zhang J. et al. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly (L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC // Macromolecules. – 2008. – V. 41. – №. 4. – P. 1352-1357.
5. Loo J. S. C., Ooi C. P., Boey F. Y. C. Degradation of poly (lactide-co-glycolide)(PLGA) and poly (L-lactide)(PLLA) by electron beam radiation // Biomaterials. – 2005. – V. 26. – №. 12. – P. 1359-1367.

**ПОПУЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ TANACETUM VULGARE L. НА ОСНОВЕ RAF (RANDOMLY  
AMPLIFIED DNA FINGERPRINTS)**

М.Г. Куцев, Т.А. Сеницына, С.В. Смирнов, О.В. Уварова

Научный руководитель: профессор, д. б. н. А.И. Шмаков

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет»,

Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, 656049,

E-mail: [m\\_kucev@mail.ru](mailto:m_kucev@mail.ru)

**POPULATION-GENETIC ANALYSIS OF TANACETUM VULGARE L. BASED ON RAF (RANDOMLY  
AMPLIFIED DNA FINGERPRINTS)**

M.G. Kutsev, T.A. Sinitsyna, S.V. Smirnov, O.V. Uvarova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Shmakov

Federal state educational institution of higher professional education «Altai state university»,

Russia, Barnaul, pr. Lenina, 61, 656049,

E-mail: [m\\_kucev@mail.ru](mailto:m_kucev@mail.ru)

**Annotation.** This report presents the results of population-genetic analysis of 4 populations of *Tanacetum vulgare* (common tansy) from Siberia based on RAF. We used RAF to find some molecular-genetic differences between typical common tansy and northern tansy. The study did not show the clear differences between common and northern tansy at species rank so we suggest *T. vulgare* includes 2 subspecies – typical and *T. vulgare* ssp. *boreale*.

*Tanacetum vulgare* L. (пижма обыкновенная) является ценным лекарственным растением [1]. П. обыкновенная распространена на северном полушарии Земного шара [1-3]. Согласно обработке рода *Tanacetum* L. для Флоры Сибири [4] вид включает в себя 2 подвида. Типовой подвид распространен от Европы до Сев.Америки [1-3]. *T. vulgare* subsp. *boreale* (Fisch. ex DC.) A. et D. Love (п. северная) отличается от типового подвида выраженным опушением, более крупными и менее многочисленными корзинками с темно-бурой широкой перепончатой каймой на листочках обертки и большей рассеченностью листьев [2, 4]. П. северная произрастает на Дальнем Востоке, в Сибири, в горах Восточного Казахстана и Киргизии [1, 3]. Границы между ареалами этих подвигов нечетки и между ними имеются переходные формы. Экологически подвиды тоже сходны. Обитают на лугах, в степях, по берегам водоемов, опушкам, в негустых смешанных и березовых лесах и колках, у дорог, на залежах [2, 4]. П. северная поднимается в средний и верхний горные пояса, в отличие от П. обыкновенной, предпочитающей равнины.

Отличий в химическом составе северной и типичной формы пижмы не найдено, в медицине используются одинаково [1]. Число хромосом у обоих подвигов  $2n=18$  [4]. Несмотря на отсутствие значительных отличий, многие авторы выделяют п. северную в отдельный вид [2, 5].

Таким образом, нет единого мнения о составе вида *T. vulgare*. Для того, чтобы выяснить, оправдано ли выделение п. северной в отдельный вид и определить степень изоляции ее от типовой формы, нами был

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

проведен популяционно-генетический анализ с помощью метода произвольно амплифицированных фрагментов ДНК (RAF – randomly amplified DNA fingerprints) [6]. RAF активно используется в последнее время для оценки генетического разнообразия и межпопуляционных отношений как у животных, так и у растений [6–8].

**Материалы и методы.** Материал для исследования был собран в области перекрытия ареалов изучаемых таксонов – на территории Южной Сибири. Растительный материал (листья) был собран в августе 2010 г. в четырех точках произрастания. ДНК выделена с помощью Diamond DNA kit (ООО «АБТ», Россия) в соответствии с инструкцией производителя. Далее проводили амплификацию с подбором праймеров. Для подбора использовали праймеры серий А – 01-10 и RAF – K-01, K-01a, K-01b, K-02, K-02a, K-02b [6], из которых для дальнейшего анализа был выбран праймер RAF K-02a, дающий полиморфный продукт амплификации. Фрагменты ДНК разделяли электрофорезом с помощью автоматической электрофорезной станции Experion (Bio-Rad, USA) с использованием набора реагентов для микрофлюидного анализа на чипах Experion DNA 1K Analysis Kit (Bio-Rad, USA). В ходе анализа составляли матрицу для фенетического анализа в программе Microsoft Excel. Матрицу из 47 фрагментов для 39 образцов анализировали с помощью программы для фенетического анализа NTSYS-pc, Numerical Taxonomy System, version 2.1 [9]. Парные генетические расстояния были посчитаны, используя коэффициент Жаккара, на основе которого данные были обработаны UPGMA (unweighted pair group method with arithmetic mean) методом. Многомерное шкалирование (multidimensional scaling) [10] также проведено в программе NTSYS-pc.

**Результаты.** Полиморфизм амплифицированных фрагментов, выявленный с помощью кластерного анализа и многомерного шкалирования, показал отсутствие достоверных различий между подвидами *T. vulgare subsp. boreale* и *T. vulgare subsp. vulgare* (Рис. 1). Незначительные отличия могут свидетельствовать о том, что на территории сбора образцов произрастают переходные формы. Возможно, следует в дальнейшей работе изучить формы с частей ареалов, не перекрывающих друг друга. Таким образом, выделение пижмы северной в отдельный вид не оправдано. Учитывая комплекс морфологических и молекулярно-генетических признаков, мы считаем п. северную подвидам пижмы обыкновенной – *T. vulgare subsp. boreale*.

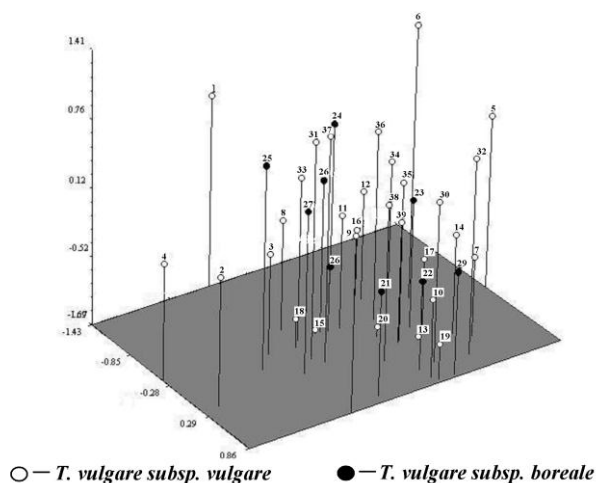


Рис. 1. Результаты анализа полиморфизма представителей *Tanacetum vulgare* L. на основе многомерного шкалирования

*Работа выполнена в рамках государственного контракта № П483, Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР / Гл.ред. П.С. Чиков; отв.ред. Л.Н. Зайко, А.И. Шретер. – М.: ГУГК, 1980. – 340 с.
2. Цвелев Н.Н. Пижма – *Tanacetum L.* – В кн.: Флора СССР. Т. 26. / Под ред. Б.К. Шишкина. – М.–Л., Изд-во АН СССР, 1961. – С. 317–359.
3. Meusel H., Jager E. Vergleichende chorologie der Zentraleuropaischen flora. – Karten, literature, register – В. III. 1992. (Asteraceae – G. Wagenitz).
4. Болдырева Н.М. *Tanacetum L.* – В кн.: Флора Сибири. Т.13. Asteraceae (Compositae) / Под ред. И.М. Красноборов и др. – Новосибирск: «Наука», 1997. – С. 78–81.
5. Баркалов В.Ю. Пижма – *Tanacetum L.* – В кн.: Сосудистые растения Советского дальнего востока. Т.6. Астровые (Сложноцветные) / Отв. ред. С.С. Харкевич. – С-Пб: «Наука», 1992. – С.116–118.
6. Waldron J., Peace C.P., Searle I.R., Furtado A., Wade N., Findlay I., Gaham M.W., Carroll B.J. Randomly Amplified DNA Fingerprinting: a culmination of DNA marker technologies based on arbitrarily-primed PCR amplification // *Journal of Biomedicine and Biotechnology.* – 2002. – Vol. 2. – No 3. – P. 141–150.
7. Cunningham D.C., Walsch K.B., Anderson E.R., Harrison D.K., Carroll B.J. Analysis of genetic diversity in *Cassia brewsteri* with randomly amplified DNA fingerprints (RAFTs) // *Australian Systematic Botany.* – 2002. – Vol. 15. No 2. – P. 237–244.
8. Chan K., Glover D.R., Ramage C.M., Harrison D.K. Low genetic diversity in the ground parrot (*Pezoporus wallicus*) revealed by randomly amplified DNA fingerprinting // *Ann. Zool. Fennici.* – 2008. – Vol. 45. – P. 211–216.
9. Rohlf F.J. NTSYS-pc. Numerical taxonomy and multivariate analysis systems // Exeter Software, Applied Biostatistics. – N.Y., 1992.
10. Kruskal J. B. Nonmetric multidimensional scaling: A numerical method // *Psychometrika.* – 1964. – Vol. 29. – P.115–129.

**МИТОЗ-ПОДОБНОЕ ДЕЛЕНИЕ И МЕЙОТИЧЕСКАЯ РЕСТИТУЦИЯ У ПШЕНИЧНО-РЖАНЫХ АМФИГАПЛОИДОВ**Д.Б. Логинова, О.Г. Силкова

Научный руководитель: к.б.н. О.Г. Силкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт цитологии и генетики

Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 10, 630090

E-mail: [loginova@bionet.nsc.ru](mailto:loginova@bionet.nsc.ru)**MITOSIS-LIKE DIVISION AND MEIOTIC RESTITUTION IN WHEAT-RYE AMPHIHAPLOIDS**D.B. Loginova, O.G. Silkova

Scientific Supervisor: Dr. O.G. Silkova

Institute of Cytology and Genetics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,

Russia, Novosibirsk, Lavrentiev aven.10, 630090

E-mail: [loginova@bionet.nsc.ru](mailto:loginova@bionet.nsc.ru)

**Annotation.** *Meiotic nonreduction resulting in unreduced gametes is thought to be the predominant mechanism underlying allopolyploid formation in plants. However, its genetic and cytogenetic base is largely unknown. In this paper, a cytogenetic analysis of meiotic division in wheat-rye amphihaploids is performed. It contains materials of hybridization with biotin-labeled centromeric probe and the percentage of meiocytes with equational division type in 9 groups of wheat-rye hybrids. Differences between the centromere DNA structure in hybrid plants with mitosis-like division type and in normal rye meiosis (M I) are shown.*

Мейоз растений с полигаплоидным геномом (амфигаплоиды) характеризуется множественными нарушениями. В геноме нет гомологов, не образуются биваленты, поэтому унивалентные хромосомы не способны нормально распределяться в дочерние клетки. При получении пшенично-ржаных гибридов возникает проблема стерильности гибридов первого поколения. Частично-фертильные растения способны образовываться только в случае образования диплоидных гамет при блокировании одного из делений в мейозе. Этот процесс называется мейотической реституцией. Реституция хорошо охарактеризована для двудольных растений. Примером могут служить растения капусты, и резуховидки, для которых показано наличие мутаций в генах, отвечающих за построение веретена деления (образование параллельных веретен деления в анафазе II), приводящих к образованию диплоидных спор [1, 2]. Нередуцированные гаметы являются основным механизмом в эволюции злаков. Однако до настоящего времени нет однозначного ответа, каким образом реализуется мейотическая реституция у однодольных. Целью данной работы было изучение цитогенетических характеристик при реституции у пшенично-ржаных амфигаплоидов.

В качестве материала для исследований были использованы амфигаплоиды 1R(1A)xR; 1Rv(1A)xR; 2R(2D)1xR; 2R(2D)2xR; 2R(2D)3xR; 5R(5A)xR; 5R(5D)xR; 6R(6A)xR (ABDR, 4x=28), полученные на основе пшенично-ржаных дисомно замещенных линий (*T. aestivum* L. / *S. cereale* L., 2n=42) [3-5]. В качестве контроля были использованы растения ржи *S. cereale* L. (RR, 2n=14), пшенично-ржаные



гибриды (C29xR, ABDR, 4x=28, пшеница сорта Саратовская 29, рожь сорта Онохойская). Гибридные генотипы имеют систему контроля Ph генов. В работе были использованы методы карминового окрашивания и флуоресцентная *in situ* гибридизация с использованием меченой геномной ДНК ржи и специфичных для области центромеры пробы *Ae. tauschii* pAet 6-09 [6], которая гибридизуется в области первичной перетяжки хромосом у ржи и пшеницы. Для статистического анализа было отобрано от 13 до 20 гибридных растений, для каждого из которых было проанализировано от 48 до 111 пыльников (от 8324 до 26109 клеток). Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при помощи t-критерия Стьюдента. При самоопылении гибридных растений завязалось от 2 до 6 зерен у гибридов 1R(1A)xR; 1Rv(1A)xR; 5R(5D)xR; 6R(6A)xR, а также у контрольных растений C29xR (3).

В амфигаплоидах с эквационным (рис.1е) типом деления (подобное митозу) и метафазе МII ржи (рис.1б), все исследованные хромосомы имели сайт гибридизации центромерной ДНК в виде тонкой полосы с диффузной структурой, расположенной поперек хромосом, что соответствует биполярной ориентации сестринских центромер. У остальных амфигаплоидов (с подобным мейозу типом деления) в метафазе I (рис.1в,г,д), как и в первом делении мейоза у ржи (рис.1а), центромеры детектировались в виде плотных точечных сигналов, что соответствует монополярной ориентации сестринских центромер. При разделении сестринских хромосом/хроматид в анафазе и телофазе обоих делений сигналы гибридизации локализовались точно на каждой хромосоме/хроматиде, ориентированно к полюсам деления (рис.1г,ж). Текущие результаты предполагают структурную разницу между центромерами с монополярной и биполярной ориентацией, таким образом, эквационно разделяющиеся униваленты имеют "митотические" центромеры. Наблюдаемое структурное различие центромер может отражать их функциональное различие.

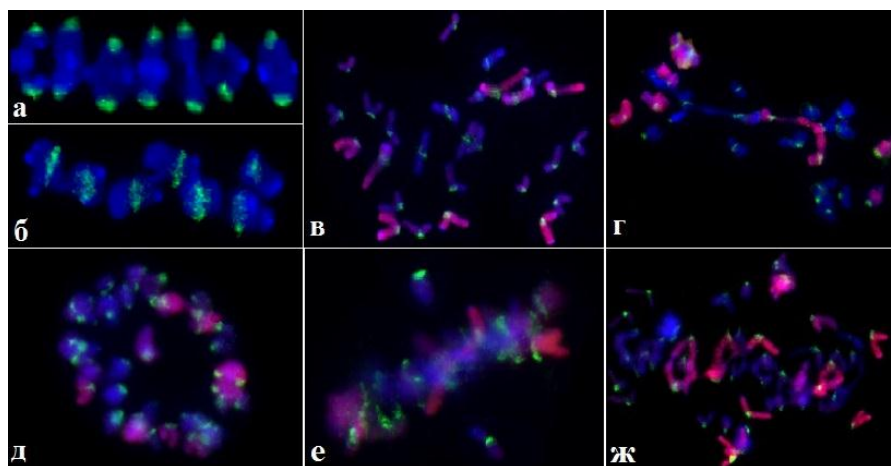


Рис. 1. *In situ* гибридизация препаратов мейотических хромосом: на стадиях метафазы I (а) метафазы II (б) у растений ржи *S. cereale* L; на стадиях метафазы I (в,г,д)- анафазы I (г,ж) у амфигаплоидов (ABDR); зеленый – центромерный зонд, красный – зонд ржаной ДНК.

Оценка поведения хромосом в метафазе и анафазе первого деления мейоза у амфигаплоидов выявила наличие микроспороцитов с делением, подобным митозу, во всех группах гибридных растений (включая контрольные растения C29 x R) кроме 2R(2D)1 x R и 2R(2D)2 x R (рис.2а). Также можно отметить наличие достоверных отличий от C29xR числа микроспороцитов с эквационным типом деления у растений 2R(2D)1 x R и 2R(2D)2 x R ( $p \leq 0,001$ ), 1Rv(1A)xR ( $p \leq 0,01$ ), 6R(6A)xR ( $p \leq 0,05$ ). По результатам анализа микроспороцитов в телофазе II у амфигаплоидов было выявлено наличие диад во

всех группах гибридных растений (рис.2б). Статистически значимое отличие числа диад от C29xR было показано для всех групп гибридных растений, кроме 1R(1A)xR. Число диад во втором делении мейоза достоверно отличалось от C29xR у растений 1Rv(1A)xR, 2R(2D)1xR и 2R(2D)2xR, 6R(6A)xR, при  $p \leq 0,001$ ; у растений 5R(5A)xR, при  $p \leq 0,01$ ; 2R(2D)3xR и 5R(5D)xR, при  $p \leq 0,05$ .

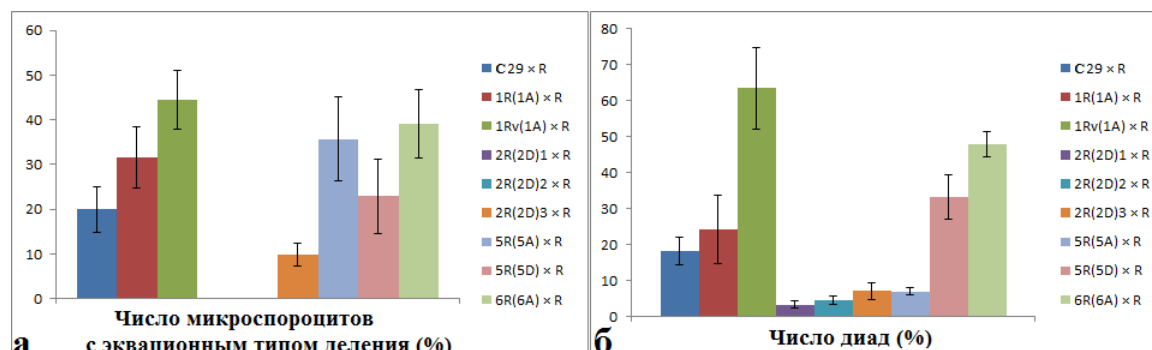


Рис. 2. Анализ поведения хромосом у амфигамплоидов (ABDR): в метафазе I - анафазе I (а) и число сформировавшихся диад в телофазе II (б).

Диады, являющиеся результатом мейотической реституции, в конце созревания микроспороцитов могут давать фертильную пыльцу и завязывать семена, что и наблюдалось у растений всех групп с количеством диад во втором делении, превышающем 18 %. Также для большинства групп растений соотношение числа эквационно делящихся микроспороцитов в мейозе I коррелировало с числом диад в мейозе II, что позволяет предположить, что митоз-подобное деление в мейозе является основным механизмом реализации реституции у пшенично-ржаных гибридов. Однако стоит отметить, что данный тип деления встречается с разной частотой в гибридах и даже в разных пыльниках одного колоса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nelson M.N., Mason A.S. Castello M-C. et al. Microspore culture preferentially selects unreduced (2n) gametes from an interspecific hybrid of *Brassica napus* L. *Brassica carinata* Braun // Theor Appl Genet. - 2009. - Vol. 119. - P. 497–505.
2. De Storme N., Geelen D. The *Arabidopsis* mutant jason produces unreduced first division restitution male gametes through a parallel/fused spindle mechanism in meiosis II // Plant Physiology. – 2011. - Vol. 155. - P. 1403–1415.
3. Щапова А.И., Кравцова Л.А. Цитогенетика пшенично-ржаных гибридов. – Новосибирск: Наука Сиб. Отд-ние. 1990. – 164 с.
4. Силкова О.Г., Добровольская О.Б., Дубовец Н.И. и др. Создание пшенично-ржаных замещенных линий с идентификацией хромосомного состава кариотипов методами С-бэндинга, GISH и SSR-маркеров // Генетика. - 2006. - Т. 42. - № 6. - С. 793–802.
5. Силкова О.Г., Добровольская О.Б., Дубовец Н.И. и др. Получение пшенично-ржаных замещенных линий на основе озимых сортов ржи с идентификацией кариотипов методами С-бэндинга, GISH и SSR-маркеров // Генетика. - 2007. - Т. 43. - № 8. - С. 1149–1152.
6. Zhang P., Wanlong L., Fellers J. et al. BAC-FISH in wheat identifies chromosome landmarks consisting of different types of transposable elements // Chromosoma. - 2004. - Vol. 112. - P. 288–299.

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГИДРОЛИЗАТОВ  
ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ ОТ ИНГИБИТОРОВ  
АЦЕТОНОБУТИЛОВОГО БРОЖЕНИЯ**

Т.С. Морозова, С.Ю. Семёнов

Научный руководитель: профессор, д.б.н. А.К. Сибатаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Lastaliya@sibmail.com

**EFFICIENCY ESTIMATION OF BIOLOGICAL DETOXIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC  
HYDROLYSATES FROM INHIBITORS OF ACETONE-BUTANOL FERMENTATION**

T.S. Morozova, S.Yu. Semyonov

Scientific Supervisor : Prof., Dr. A.K. Sibataev

National Research Tomsk State University, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Lastaliya@sibmail.com

**Annotation.** Forestry and agricultural residues are renewable and cost-effective sources of reducing substances for production of biofuels, such as biobutanol. Butanol production from lignocellulosic biomass comprises following main steps: hydrolysis of lignocellulosic materials, detoxification of lignocellulosic hydrolysates and fermentation of carbohydrate monomers. In present work investigated the biological detoxification of lignocellulosic hydrolysates by specially adapted activated sludge for improved biobutanol production. This agent can to utilize toxic components of hydrolysates without using carbohydrates as a carbon source. We used an enzymatic hydrolysate of cellulose of miscanthus and an acid hydrolysate of spruce in this study. The obtained results confirmed the effectiveness of the proposed method of detoxification hydrolysates of lignocellulosic materials from fermentation inhibitors.

Поиск источников недорогого и легкодоступного сырья в производстве альтернативных моторных топлив, в частности биобутанола, является актуальной задачей современности. Такими источниками могут служить отходы АПК и лесного хозяйства, которые предварительно гидролизуют с целью получения растворов, содержащих простые углеводы. Использование лигноцеллюлозной биомассы в технологиях производства биобутанола позволяет не только снизить его себестоимость, но и решить проблему эффективной утилизации отходов растениеводства и лесной промышленности.

Перед подготовкой сбраживаемых сред гидролизаты очищают от веществ, ингибирующих ацетонобутиловое брожение, которые образуются в ходе гидролиза в результате деградации лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз (фураны, карбоновые кислоты, фенольные компоненты) [1]. Разработанные на сегодняшний день физико-химические и биологические методы детоксикации гидролизатов являются дорогостоящими и трудоемкими процедурами [2, 3].

Общим недостатком известных способов физико-химической детоксикации является их дороговизна и/или образование большого количества отходов, что увеличивает нагрузку на окружающую среду.

Недостатком существующих биологических способов детоксикации является необходимость проведения трудоемких процедур выделения биологических агентов, поддержания их функциональных свойств и выборочная утилизация ингибирующих компонентов при полном отсутствии активности в отношении других токсикантов [4, 5].

Целью работы являлась оценка эффективности предложенного биологического способа детоксикации гидролизатов лигноцеллюлозного сырья, основанного на использовании специально адаптированного активного ила.

В качестве биоагентов детоксикации использовались специально адаптированные консорциумы микроорганизмов активных илов городских и свиноводческих канализационных очистных сооружений. Данные биоагенты способны утилизировать токсичные компоненты гидролизата, не используя при этом в качестве источника углерода редуцирующие вещества. Сбраживание сред на основе гидролизатов проводилось штаммом бактерий *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824, полученным из ВКПМ. Концентрации ацетона, бутанола, этанола, фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) в отбродившей среде определяли на газовом хроматографе Хроматэк кристалл. 5000.2. В работах использовались ферментативный гидролизат целлюлозы мискантуса и кислотный гидролизат ели, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав гидролизатов ели и целлюлозы мискантуса

Гидролизат	Компонент среды, [г/л]				
	глюкоза	манноза	ксилоза	5-ГМФ	Фурфурол
Кислотный гидролизат ели	22,3	15,6	7,9	3,06	1,3
Ферментативный гидролизат целлюлозы мискантуса	34,8	—	1,3	1,03	0,71

Для детоксикации гидролизаты вносили в емкость с адаптированным активным илом, объемная доля которого составляла 25–30 об. %. Далее осуществлялась аэрация гидролизата совместно с активным илом в течение 1–2 часов при комнатной температуре в нестерильных условиях. Ход процесса детоксикации гидролизатов оценивался путем измерения концентрации растворенного кислорода в иловой жидкости.

Очистка кислотного гидролизата ели проводилась адаптированным активным илом городских канализационных очистных сооружений в течение 2 часов при комнатной температуре в нестерильных условиях. В результате очистки гидролизата концентрация 5-ГМФ снизилась до 0,0027 г/л, фурфурола – до 0,0016 г/л. Детоксикация ферментативного гидролизата целлюлозы мискантуса данным биоагентом осуществлялась в течение 1 часа, в результате чего концентрация 5-ГМФ снизилась до 0,0019 г/л, фурфурола – до 0,0011 г/л.

Схожие результаты были получены и в опытах по детоксикации гидролизатов лигноцеллюлозного сырья при помощи специально адаптированного активного ила канализационных очистных сооружений свиноводческих предприятий. В результате очистки кислотного гидролизата ели в течение 2 часов и ферментативного гидролизата целлюлозы мискантуса в течение 1 часа концентрация 5-ГМФ снизилась до 0,0024 г/л и 0,0022 г/л, фурфурола – до 0,0018 г/л и 0,0014 г/л, соответственно.

Результаты опытов по сбраживанию сред на основе очищенных гидролизатов указывают на высокую эффективность предложенного метода детоксикации. При приготовлении сбраживаемых сред в качестве

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

источника факторов роста использовалась пивная дробина. Начало брожения во всех случаях было отмечено через 8–10 часов, завершение – через 72–80 часов. Результаты брожения представлены в таблице 2. Контрольные опыты по сбраживанию сред на основе неочищенных гидролизатов показали полное отсутствие брожения.

Таблица 2

*Средние результаты сбраживания сред на основе гидролизатов ели и целлюлозы мискантуса, очищенных адаптированным активным илом городских и свиноводческих канализационных очистных сооружений*

Используемый гидролизат	Биоагент детоксикации					
	Адаптированный активный ил городских канализационных очистных сооружений			Адаптированный активный ил свиноводческих канализационных очистных сооружений		
	Концентрация целевых продуктов [г/л]			Концентрация целевых продуктов [г/л]		
	Бутанол	Ацетон	Этанол	Бутанол	Ацетон	Этанол
Гидролизат ели	14,7±0,86	6,4±0,42	3,1±0,37	15,01±0,8	5,81±0,39	2,16±0,18
Гидролизат целлюлозы мискантуса	11,72±0,92	4,21±0,57	1,64±0,25	11,43±0,72	4,35±0,71	1,24±0,33 1

Полученные результаты подтвердили эффективность предложенного метода детоксикации гидролизатов лигноцеллюлозного сырья. Рассматриваемая методика эффективна как для очистки кислотных гидролизатов, так и для детоксикации ферментативных гидролизатов. На основании проведенных исследований можно заключить, что очистка гидролизатов лигноцеллюлозного сырья при помощи специально адаптированного активного ила является перспективным направлением в сфере совершенствования технологий производства биобутанола, что достигается, главным образом, за счет простоты методики, отсутствия необходимости в дорогом оборудовании и возможности осуществления детоксикации в нестерильных условиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. – М. : Лесн. пром-сть, 1989. – 496 с.
2. Cho H. D. Detoxification of model phenolic compounds in lignocellulosic hydrolysates with peroxidase for butanol production from *Clostridium beijerinckii* / Dae Haeng Cho [et. al.] // Appl Microbiol Biotechnol. – 2009. – V. 83. – P. 1035–1043.
3. Sun Z. Production of n-butanol from concentrated sugar maple hemicellulosic hydrolysate by *Clostridia acetobutylicum* ATCC824 / Z. Sun, S. Liu // Biomass and bioenergy. – 2010. – V. 30. – P. 1–9.
4. Jonsson L.J. Detoxification of wood hydrolysates with laccase and peroxidase from the white-rot fungus *Trametes versicolor* / L.J. Jonsson, [et. al.] // Appl Microbiol Biotechnol. – 1998. – V. 49. – P. 691–697.
5. Mussatto S.I. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review / S.I. Mussatto, I.C. Roberto // Bioresource Technology. – 2004. – V. 93. – P. 1–10.

**CALCIUM-PHOSPHATE COATING ON AZ91D MAGNESIUM ALLOY PREPARED VIA RF  
MAGNETRON SPUTTERING**T.M. Mukhametkaliyev, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: Dr. R.A. Surmenev

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

E-mail: [mtm91@mail.ru](mailto:mtm91@mail.ru)**КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ91D,  
СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ ВЧ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**Т.М. Мухаметкалиев, М.А. Сурменева

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [mtm91@mail.ru](mailto:mtm91@mail.ru)

***Аннотация.** В исследовании представлены результаты научной работы, посвященной изучению структурных и поверхностных свойств биокompозита на основе магниевого сплава AZ91D с кальций-фосфатным покрытием, сформированным методом ВЧ магнетронного распыления.*

Nowadays attention of many scientific groups is devoted to the development of magnesium implants in biomedicine area [1]. Magnesium is a lightweight metal with physical properties similar to that of bone. In recent years, there are several studies reported the investigation towards the magnesium alloys with the aim to decrease the degradation rate of the material in body fluids [1]. Due to the fact that magnesium alloys are actively corroded in the body one needs to improve its corrosion resistance. Calcium phosphate (*CaP*) coating on magnesium is a prospective way to enhance corrosion rate of alloy, furthermore *CaPs* are widely used in orthopedic and dental surgery because of their biocompatibility and high osteoinductivity [2].

A coating prepared via *RF*-magnetron sputtering is an attractive way because of its ability to prepare uniform, dense pore-free coating; high-purity films; ability to regulate structure of the coating (amorphous or crystalline) and the *Ca/P* ratio; ability to fabricate coating with a strong adhesion to the substrate (bonding strength 30 *MPa*) [3].

The aim of the study was to investigate the structure, chemical composition and wettability of *CaP* coating sputtered via *RF* magnetron on magnesium alloys.

The thickness of the prepared coating was investigated by optical ellipsometry (Ellipse 1891-SAG, Institute of Semiconductor Physics, RAS, Siberian Branch). Morphology of the surface was estimated using *SEM* with an ESEM Quanta 400 FEG instrument combined with an energy-dispersive X-ray analysis (*EDX* analysis system Genesis 4000, SUTW-Si(Li) detector) operated in high vacuum. The samples were coated with platinum for 30 s before the *SEM* study, with the deposited *Pt* layer thickness equaled 5 nm. The *EDX* spectra were collected for 60 s with a dead time of 30% and an electron beam energy of 15 keV. The presence of *Ca*, *P*, *O* and *Ca/P* ratio in the coating was determined by *EDX*.



The structure and phase composition of the *CaP* films were determined by X-ray powder diffraction (D8 Advance, Bruker, Germany) with *Cu-K $\alpha$*  radiation ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). The surface of the samples was irradiated using grazing incidence X-ray diffraction (incident beam angle was  $1^\circ$  and step size of  $0.01^\circ/2\theta$  at  $40 \text{ kV}$  and  $40 \text{ mA}$ ). The ICDD database was used as reference for the pattern of hydroxyapatite (HA) and magnesium.

Contact angle analyses were conducted by applying the sessile drop method using an optical contact angle equipment (OCA 15 Plus Data Physics Instruments GmbH, Germany) using an SCA20 software (Data Physics Instruments GmbH, Germany). Calculations of water contact angle and water hysteresis were performed using 10 droplets ( $5 \mu\text{L}$ ) for each to reveal an average  $\theta$  value.

The thickness of the coating was estimated to be  $800 \pm 50 \text{ nm}$ . Representative *SEM*-micrographs of the surface of *CaP* coating are shown in Fig.1. a. The coating corresponded uniform, homogeneous, dense layer and no cracks were observed.

One the most important characteristic is the molar *Ca/P* ratio of *HA* film [2, 4] . The lower the *Ca/P* molar leads to the more soluble condition of the *CaP*. *HA* is represented with the chemical formula:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , and the stoichiometric *Ca/P* atomic ratio close to that of natural bone (1,67). The *Ca/P* ratio of the coatings deposited for 8h as determined by *EDX* was 1,6 which was very close to the natural *Ca/P* ratio (measurement error was below 7%).

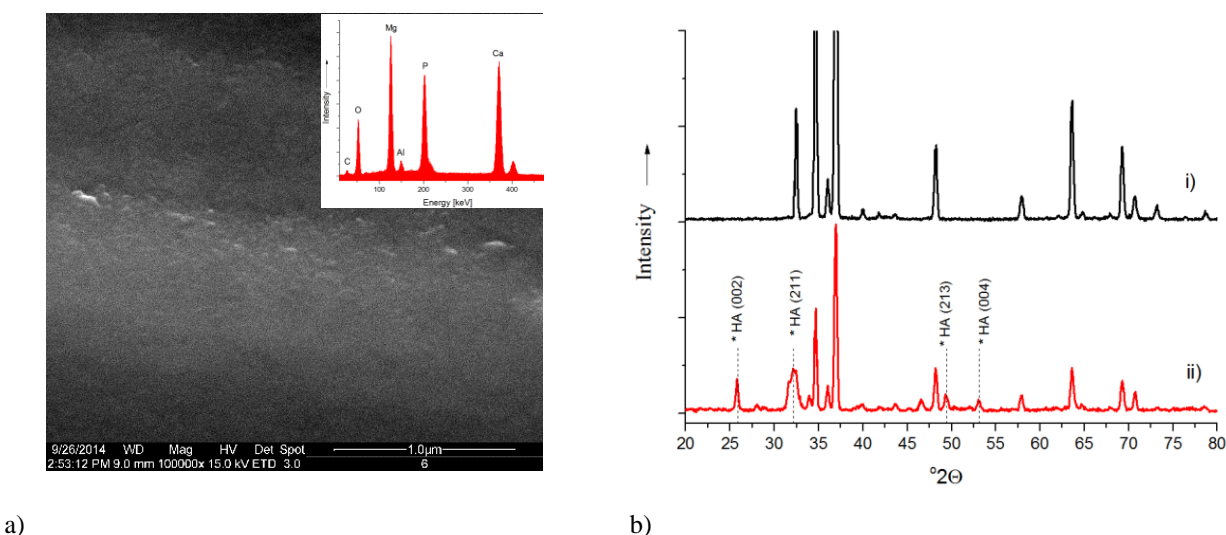


Fig.1. a) Typical *SEM* images and chemical composition of *CaP* coating on AZ91D magnesium alloy  
b) Representative *XRD* patterns of the *HA* coating deposited at  $500\text{W}$  for 8 hours on AZ91D magnesium alloy: i) bare substrate, ii) *CaP* coating. “\*” denotes the peaks attributed to hydroxyapatite. The peaks of hydroxyapatite (ICDD card number 09-432) is shown by vertical lines.

Based on the *XRD* results (Fig. 1.b) it is found that main diffraction peaks at  $25,8^\circ$  (002),  $53,1^\circ$  (004),  $31,8^\circ$  (211),  $32,2^\circ$  (112), and  $32,9^\circ$  (300) belong to crystalline *HA* with parameters of hexagonal lattice  $a=9,46$ ,  $b=9,46$ ,  $c=6,88$ .



Information on the wettability properties of a biomaterial is provided by the contact angle measurements. Protein absorption and cell behavior depended on the surface wettability [5, 6]. The initial osseointegration depended on the surface wettability. It influenced on the cell behavior during implantation. [6] The average



values of water contact angle, surface free energy and coating water hysteresis for bare substrate and *HA* coating are given in Table 1. It is observed that contact angle had a lower value compared to the bare alloy. On the other hand contact angle hysteresis increased in the case of the coating. These both tendencies reported an improvement of surface conditions for cells adhesion. In this investigation, wettability results have shown that the contact angle decreased (hydrophilic behavior) with the three liquid probes for the coated samples.

Table 1

*Contact angle values for CaP coating on AZ91D magnesium alloy*

Surface type	Average contact angle [°] - water, ethylene glycol, diiodomethane n = 10	Surface free energy (mJ/m <sup>2</sup> ), n = 10	Contact angle hysteresis [°]	Image of water droplets
Bare substrate	103±2 81±4 73±4	21,67	40,5	
CaP coating	92±2 85±2 71±5	21	44,1	

*CaP* coatings were fabricated onto AZ91D magnesium alloys via *RF*-magnetron sputtering. Surface morphology and structure results suggested that the coating is crystalline *HA* with the uniform, homogeneous, dense layer. Investigations showed improvement of the surface wettability of the *CaP* coated samples compared to the bare alloy.

We would like to thank Prof. M. Eppler, Prof. M. Ulrich, Dr. A. Wittmar (Duisburg-Essen University) and Dr. M. Mueller and Dr. C. Oehr (Fraunhofer IGB) for the assistance with the experiments.

## REFERENCES

1. Zheng Y.F., Gu X.N., and Witte F. Biodegradable metals // Materials Science & Engineering R-Reports. – 2014. №77. – P. 1–34.
2. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – A review // Acta Biomaterialia. – 2014. №10 (2) – P. 557–579.
3. Surmenev R.A. A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication // Surface & Coatings Technology. – 2012. № 206 (8–9). – P. 2035–2056.
4. ASTM F1185 – 03(2009). Standard specification for composition of hydroxylapatite for surgical implants.
5. Nishizawa K. Effects of the surface wettability and zeta potential of bioceramics on the adhesiveness of anchorage – dependent animal cells // Journal of Fermentation and Bioengineering. – 1993. №75(6). – P. 435–437.
6. Bodhak S., Bose S., Bandyopadhyay A. Role of surface charge and wettability on early stage mineralization and bone cell – materials interactions of polarized hydroxyapatite // Acta Biomaterialia. – 2009. – № 5(6). P. 2178–2188.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА В ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ СТОМАТОЛОГИИ

Е.М. Караваева<sup>1</sup>, В.Н. Никитин<sup>2</sup>, Ю.М. Черепенников<sup>3</sup>

Научный руководитель: профессор, д.м.н., Г.И. Рогожников

<sup>1</sup>Пермский государственный медицинский университет имени академика Е.А.Вагенра,

Россия, г.Пермь, ул. Петропавловская, 26, 614990

<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет,

Россия, г.Пермь, Комсомольский проспект, 29, 614990

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [sortior@mail.ru](mailto:sortior@mail.ru)

## POSSIBILITIES OF APPLICATION OF BASALT FIBER IN DENTISTRY

E.M. Karavaeva<sup>1</sup>, V.N. Nikitin<sup>2</sup>, Y.M. Cherepennikov<sup>3</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.I. Rogozhnikov

<sup>1</sup>Perm State University of Medicine, Russia, Perm, Peter and Paul Street, 26, 614990

<sup>2</sup>Perm National Research Polytechnic University, Russia, Perm, Komsomolskiy prospect, 29, 614990

<sup>3</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [sortior@mail.ru](mailto:sortior@mail.ru)

**Annotation.** *The work presents the results of the investigation of physical and mechanical properties of the constructions based on basalt fiber. It also describes the aspects of biomechanical modeling of such constructions in the ANSYS software package. On the basis of the conducted researches rationality of application of a basalt fiber in stomatologic practice is proved.*

Базальт – высокостабильные по химическому и минералогическому составу магматические горные породы, запасы которых в мире практически не ограничены и составляют от 25 до 38% площади, занимаемой на земле магматическими породами. Запасы базальта считаются неисчислимыми, так как установлено, что в результате вулканической активности они ежегодно пополняются на 1 млн. м<sup>3</sup> [1]. Базальт используют как сырье для щебня, каменного литья, кислотоупорного порошка и для производства базальтового волокна, которое в свою очередь применяется в строительстве, энергетике, машиностроении, авиационной, химической, атомной промышленности и прочих отраслях. Такая широта применения базальта и базальтового волокна объясняется его невысокой стоимостью, а также хорошими физико-механическими свойствами, устойчивостью к высоким температурам, кислотам и щелочам. Учитывая относительную инертность базальтового волокна, оно могло бы быть применимо в медицине. Однако в доступной нам литературе данных об использовании базальта в медицине мы не нашли. Для стоматологической практики мы видим две перспективы применения базальтового волокна: изготовление шин при заболеваниях пародонта и армирование съемных пластиночных протезов.

Шинирование – стягивание зубов крепкой тонкой нитью для уменьшения и профилактики дальнейшего увеличения подвижности – один из способов увеличения эффективности лечения заболеваний пародонта. Распространенность заболеваний пародонта по данным ВОЗ составляет 80–100% [2, 3]. При этом в шинировании нуждается 40-50% таких пациентов. Существует множество материалов для шинирования, но все они имеют ряд недостатков, таких как: разволокнение при разрезании или

моделировке, трудная адаптация к зубам, сложность в работе [4]. Нами предложена шина из базальтового волокна, лишенная этих недостатков [5]. Для обоснования рациональности ее применения в практике нами было проведено биомеханическое моделирование шинирующей конструкции из базальтового волокна. В программном пакете ANSYS был произведен расчет интенсивности напряжений по Мизесу в теле нижней челюсти, зубах и базальтовом волокне. Механические свойства зубов, костной ткани нижней челюсти и базальтового волокна были взяты из литературных источников и представлены в таблице 1. По результатам биомеханического моделирования максимальная интенсивность напряжения возникающая в случае шинирования базальтовым волокном составила  $6,763 \times 10^7$  Па (рис. 1), что не превышает допустимых значений предела прочности. Таким образом, можно сделать вывод, что базальтовое волокно может быть рекомендовано в качестве шинирующей конструкции при заболеваниях пародонта.

Таблица 1.

Механические свойства зубов, костной ткани нижней челюсти и базальта

Параметр	Материал		
	Зубы	Костная ткань нижней челюсти	Базальт
Модуль Юнга $E$ , ГПа	$1,8 \cdot 10^4$	10	$87,1 \pm 2,3$
Коэффициент Пуассона $\nu$	0,3	0,3	0,4
Предел прочности $\sigma_{пр}$ , МПа	11,5	100	$2245,3 \pm 126,8$

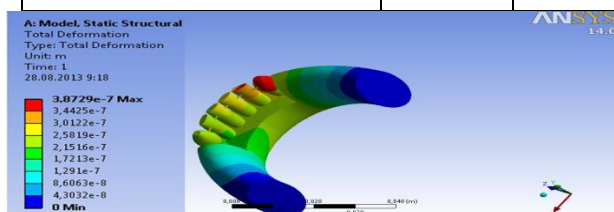


Рис. 1 Интенсивность напряжений по Мизесу в теле нижней челюсти, зубах и базальтовом волокне.

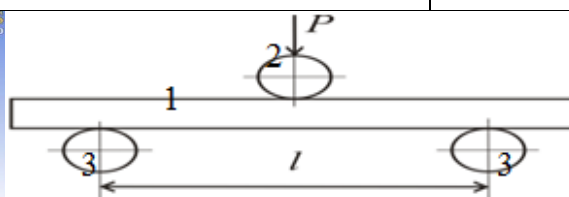


Рис. 2. Схема испытания на трехточечный изгиб: 1 — образец, 2 — нагружающий плунжер, 3 — опорные цилиндры.

Нуждаемость в ортопедическом лечении съемными протезами высока и составляет 33–58%. А в связи с выраженным в последние десятилетия демографическим сдвигом в сторону увеличения количества людей пожилого возраста она еще более возрастает, достигая, 65% и выше. При этом 90% съемных протезов изготавливаются из акриловых пластмасс, ввиду их дешевизны и легкости изготовления. Однако у акриловых пластмасс есть и недостатки, и одним из них является недостаточная механическая прочность, о чем свидетельствуют переломы базиса протеза, достигающие от 3–15% поломок в первый год пользования протезами или 19% за весь период диспансерного наблюдения – 3 года. При этом, перелом базиса протеза приносит большие неудобства и дополнительные материальные затраты пациенту, а врачу плохую репутацию. Существующий метод армирования золотой фольгой не только дорог, но и не позволяет избежать первичной поломки. Нами предложен метод армирования акриловых пластмасс базальтовым волокном на этапе изготовления съемных пластиночных протезов, что позволит избежать переломов протеза на всем периоде пользования ими. Для доказательства рациональности применения данной методики нами проведены физико-механические исследования, согласно ГОСТу 51889-2002 «Материалы полимерные для базисов зубных протезов. Технические требования. Методы испытаний». Для этого было изготовлено по 8 образцов из акриловой пластмассы и из акриловой пластмассы, армированной базальтовым волокном. Затем на испытательной машине Instron 5965 (рис. 2)

были проведены исследования зависимости нагрузки-перемещения (рис. 3, 4), с последующим вычислением предела прочности и модуля упругости. В результате исследования предел прочности и модуль упругости неармированных образцов составили  $67,1 \pm 0,6$  ГПа и  $2010 \pm 9,3$  МПа, а у армированных базисов эти показатели оказались выше и составили  $71,9 \pm 0,7$  ГПа и  $2021 \pm 8,9$  МПа соответственно (рис. 5). Таким образом, можно сделать вывод о том, что применение базальтового волокна для армирования базисов съемных протезов увеличивает их прочностные характеристики и тем самым может предотвратить поломки.

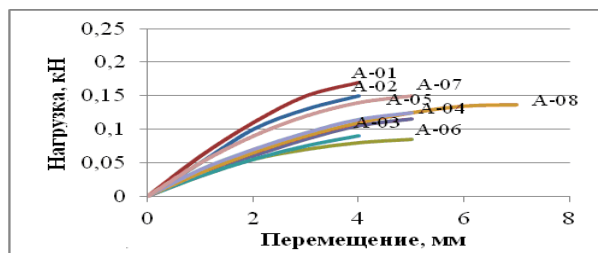


Рис. 3. Зависимости нагрузка-перемещение, полученные в опытах на трехточечный изгиб образцов из акриловой пластмассы.

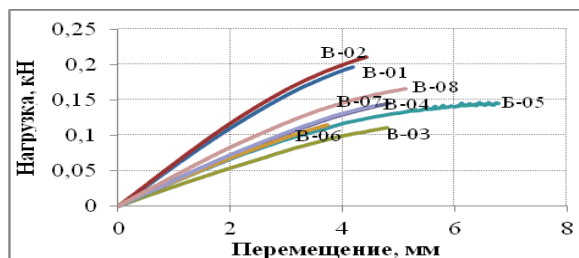


Рис. 4. Зависимости нагрузка-перемещение, полученные в опытах на трехточечный изгиб образцов из акриловой пластмассы, армированной базальтовым волокном.

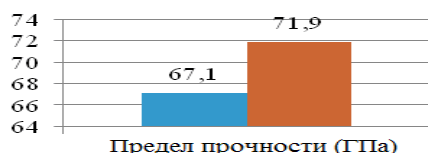


Рис. 5. Сравнение предела прочности и модуля упругости базисов из акриловой пластмассы (А) и из акриловой пластмассы, армированной базальтовым волокном (Б).

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что базальтовое волокно является перспективным материалом для стоматологической практики. Шина из базальтового волокна не только отвечает необходимым требованиям, но и обладает высоким запасом прочности. Кроме того, шина из базальтового волокна значительно дешевле своих конкурентов – шин из полиэтилена и стекловолокна. А базисы, армированные базальтовым волокном, имеют высокие физико-механические характеристики и позволяют избежать поломок протеза, а также продлят срок его службы пациенту.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kunal Singha. A short review on basalt fiber // International Journal of Textile Science. – 2012. – № 1. – С. 19–28.
2. Грудянов А.И., Дмитриева Л.А., Максимовский Ю.М. Пародонтология: современное состояние, вопросы и направления научных разработок // Пародонтология. – 1998. – № 3. – С. 5–7.
3. Burt. B. Position paper: epidemiology of periodontal diseases // Journal of periodontology. – 2005. – № 8. – С. 19.
4. Юдина Н.А., Азаренко В.И., Терехова Н.В. Временное шинирование в комплексном лечении болезней периодонта. – Мн.: БелМАПО, 2006. – С. 21–23.
5. Пат. 2012141769/14 РФ, 01.10.2012. Устройство для шинирования подвижных зубов / Рогожников Г.И., Ергалиев Р.Т., Караваева Е.М., Рогожников А.Г., Четвертных В.А., Асташина Н.Б., Аликина Н.Б. Заявлено 1.10.2012; Опубл. 23.07.2013, Бюл. № 8. – 6 с: ил.

**АНАЛИЗ МЕТОДОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ**П.В. Никитюк

Научный руководитель: доцент каф. ТиЭФ, к.ф.-м.н Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [baitiane@list.ru](mailto:baitiane@list.ru)**ANALYSIS OF STRUCTURING METHODS FOR MATERIALS, WHICH ARE USED IN  
MEDICINE**P.V. Nikityuk

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. R.A. Surmenev

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

E-mail: [baitiane@list.ru](mailto:baitiane@list.ru)

**Annotation.** *In this paper, structuring methods for materials, which are used in medicine, are analyzed. A comparison of obtained structures (surface's parameters) and biological tests' results is shown.*

Биоматериалы, удовлетворяющие требованиям по химическому составу и механическим характеристикам, дают основу для создания протезов, искусственных органов: сосудов, кожи, кости. Биоматериалы, с точки зрения материала, можно разделить на четыре класса: металлы, керамики, полимеры и их композиты. По шкале биологической переносимости у имплантатов можно наблюдать увеличение биологической активности. Например, чистый металл титан хорошо переносится организмом, однако механического соединения с окружающей тканью (костью) не происходит. Решением этой проблемы является шероховатая поверхность металла для достижения механического сцепления [1].

Поэтому актуальной является задача получения структур с параметрами поверхности (высота, ширина, глубина неровностей), которые способствуют адгезии, пролиферации и дифференцировки клеток.

Цель данной работы заключается в анализе методов структурирования поверхности материалов на микроуровне, с помощью которых создают определенные структуры поверхностей.

Анализ был проведен на основе четырех различных методов микроструктурирования поверхностей. В работе [2] представлены микрофотографии поверхностей материалов с указанными размерами неровностей, полученные с помощью трех различных методов структурирования. Материалами выступали титан, фоторезист SU-8 и кремний; последние два покрывали 100 нм слоем титана. Биологические тесты проводили на клетках MG 63 (табл. 1).

Клетки размещаются преимущественно в направлении микровыступов. При высоком увеличении микрофотографий наблюдаются различия в морфологии клеток в зависимости от технологии модифицирования поверхности образцов (рис. 1) [2].

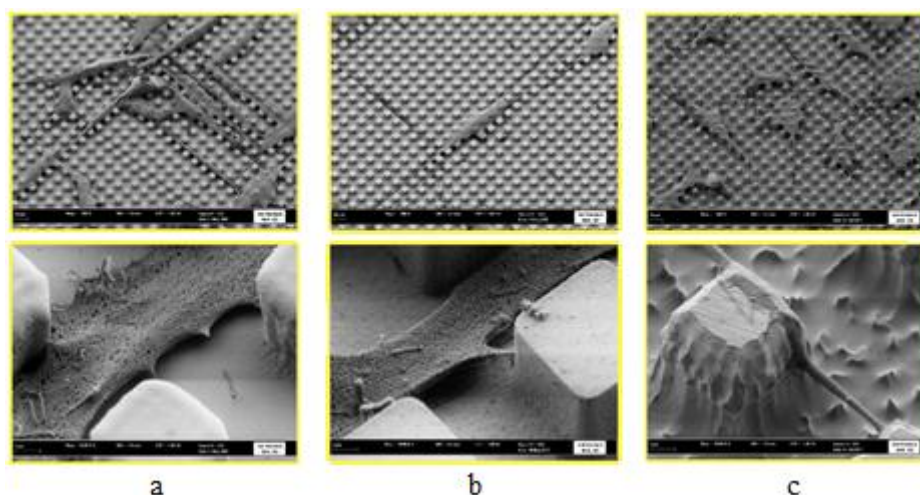


Рис. 1. SEM микрофотографии остеобластов, выращенных в течение двадцати четырех часов на образцах: а) структурированный фоторезист, покрытый слоем титана; б) структурированный кремний, покрытый слоем титана; в) структурированный титан; в двух увеличениях, соответственно.

Таблица 1

Параметры структурированных поверхностей и результаты биологических тестов [2]

Метод структурирования	Материал поверхности	Параметры поверхности	Результаты биологических тестов
Процесс фотолитографии	Фоторезист SU-8 покрытый 100 нм слоем титана	Ширина, длина и высота микровыступов - 5 мкм, расстояние между микровыступами - 5 мкм	Клетки MG 63 распространились на верху микронеровностей и росли в два основных направления параллельно боковым стенкам микровыступов.
Метод реактивного ионного травления	Кремний покрытый 100 нм слоем титана		
Процесс сухого травления	Титан		

Полимерные пленки PLGA покрывали предварительно пептидом L8, затем структурировали с помощью эксимерного лазера. Микроструктуры поверхностей получились в виде параллельных прямых микровпадин. Биологические тесты структурированных поверхностей проводили на клетках феохромацитомы крысы линии PC12 [3]. Таблица 2 показывает параметры полученных структур поверхностей и биологические тесты клеток.

В течение трех дней клетки линии PC12 дифференцировали и наблюдались короткие нейриты. Очевидной ориентации клеток, растущих на PLGA пленках без структурирования, покрытых пептидом L8, не наблюдалось, в то время как на структурированных PLGA пленках, с предварительно нанесенным пептидом L8, происходил параллельный рост нейритов [3].

В течение трех дней нейриты показали параллельный рост внутри микровпадин. В течение семи дней нейриты удлинились и расположились параллельно микронеровностям на структурированных пленках PLGA. Нейриты на микроструктурных пленках с шириной микровыступов 5 мкм росли преимущественно вдоль микроструктур, чем на пленках с шириной микровыступов 10 мкм (рис. 2) [3].



Таблица 2

Параметры структурированных поверхностей и результаты биологических тестов [3]

Параметры поверхности				Результаты биологических тестов
Рисунок 2	Глубина борозд, мкм	Ширина борозд, мкм	Расстояние между бороздами, мкм	Наблюдался рост нейритов, расположенных параллельно микровпадинам
С и D	$2.85 \pm 0.23$	$5.52 \pm 0.34$	$4.95 \pm 0.34$	
Е и F	$2.55 \pm 0.27$	$9.63 \pm 0.46$	$10.10 \pm 0.52$	

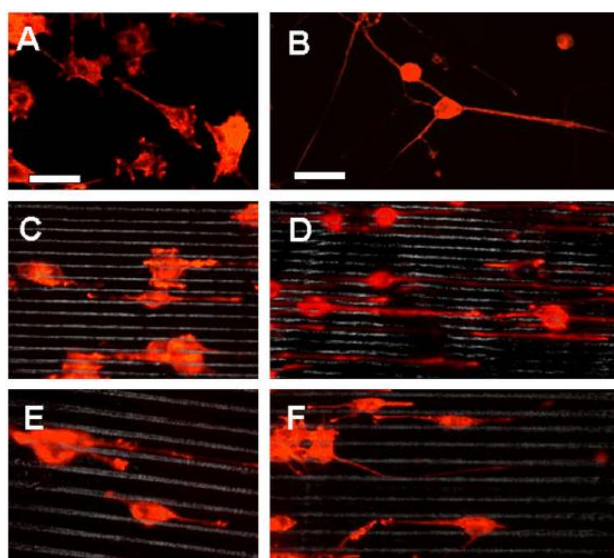


Рис. 2. Направление роста нейритов на пленках PLGA, покрытых пептидом L8. А и В – нейриты клеток линии PC12 случайно расположенные на ровных пленках PLGA. С и D – параллельный рост нейритов на впадинах размером 5 мкм. Е и F - параллельный рост нейритов на впадинах размером 10 мкм.

В заключение необходимо отметить, что выбор различных методов структурирования поверхностей материалов медицинского назначения определяет поведение клеток в экспериментах *in vitro*.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация. – Томск: «Ветер», 2007. – 137 с.
2. Structured titanium surfaces with regular geometry prepared with different technologies and their influence on MG-63 cell morphology / R.Lange, R.Loffler, S.Stahlke et al. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.igs.uni-rostock.de/fileadmin/IGS/Grenzflaechen/Poster\\_\\_Vortraege/Lange\\_MC2011\\_red.pdf](http://www.igs.uni-rostock.de/fileadmin/IGS/Grenzflaechen/Poster__Vortraege/Lange_MC2011_red.pdf). – 28.02.15.
3. Effect of functionalized micropatterned PLGA on guided neurite growth / L.Yao, S.Wang, W.Cui et al. // Acta Biomaterialia. – 2009. – №5. – P.580-588.



**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ  
АУКСИНА В КЛЕТКАХ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО СЛОЯ КОРНЯ**

Е.С. Новоселова, В.В. Миронова

Научный руководитель: доцент, д.б.н. В.А. Лихошвай

Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Новосибирск, пр.ак.Лаврентьева, 10, 630090

E-mail: [novoselova@bionet.nsc.ru](mailto:novoselova@bionet.nsc.ru)

**MATHEMATICAL MODELING OF AUXIN DISTRIBUTION IN A TRANSVERSE ROOT  
SECTION**

E.S. Novoselova, V.V. Mironova

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Likhoshvai

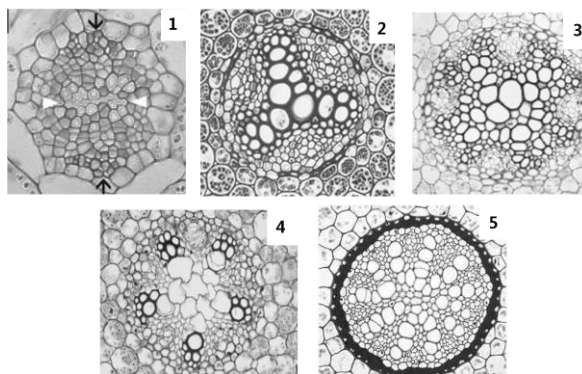
Institute of Cytology and Genetics SB RAS, Russia, Novosibirsk, Prospekt Lavrentyeva 10, 630090

E-mail: [novoselova@bionet.nsc.ru](mailto:novoselova@bionet.nsc.ru)

**Annotation.** *Plant differ in the types of the root central cylinder: diarch, triarch, tetrarch, pentarch, or polyarch. The type of the symmetry is the reflection of the relative positions of xylem and phloem bundles in a cross section of the root. The mechanisms forming different types of symmetries in the central cylinder remain poorly understood. It is assumed that vasculature differentiation is triggered and controlled by plant hormone auxin. We have developed a model that describes auxin flow through a cell layer, imitating a cross section of the vascular cylinder in a root. We have studied the stationary distributions of auxin in the cell layer depending on the model parameters. It is shown that the nonlinear processes of auxin transport regulation are responsible for the formation of asymmetric auxin distributions, which may be interpreted as the positional information for development of the diarch structure of the Arabidopsis vascular cylinder. However, these distributions always coexist with uniform stationary distributions, not providing positional information. It is hypothesized that the most likely factor in the formation of the final auxin distribution in a root section is an appropriate geometry of the auxin flow from the shoot to the root.*

В растениях транспорт воды, питательных и минеральных веществ осуществляется по специализированным проводящим (сосудистым тканям), флоэме и ксилеме. Известно, что гормон растений ауксин является одним из основных регуляторов морфогенеза сосудистой системы. Его неравномерное распределение в тканях задает позиционную информацию, необходимую для специализации тканей [1]. В формирование этого распределения включены биосинтез ауксина и его транспорт, пассивный (диффузия) и активный (полярный). Полярный транспорт осуществляется белками семейства PIN и AUX/LAX, расположенными асимметрично на базальной и апикальной сторонах мембран клеток, соответственно [1-3]. Первые осуществляют отток ауксина из клетки [2], а вторые его приток внутрь клетки [3]. Их экспрессия регулируется ауксином [4]. На поперечном срезе центрального цилиндра корня относительное расположение тяжей ксилемы и флоэмы формирует характерный сосудистый рисунок, который в зависимости от количества лучей ксилемы обладает ди-, три-, тетра-, пента- или полиархным типом симметрии (Рис.1).

На сегодняшний день существуют данные, которые позволяют предположить, что неравномерное распределение ауксина в инициалах протоксилемы и протофлоэмы может быть частью механизма формирования характерного сосудистого рисунка на поперечном срезе корня. Так, некоторые экспериментальные данные указывают на то, что содержание ауксина повышено в инициалах протоксилемы, но не в других клетках поперечного среза меристематической зоны корня арабидопсиса [5]. С другой стороны, механизмы которые лежат в основе неравномерности распределения концентрации ауксина в протососудистой ткани корня остаются до сих пор малоизученными.



*Рисунок 1. Разные типы симметрий в расположениях групп первичной ксилемы на поперечных срезах корня различных растений.*

Например, у двудольных растений одной из возможностей формирования симметрий может быть структурирование потока ауксина в проростке, на уровне формирования семядолей. Но нельзя исключить, что неравномерное распределение ауксина может достигаться за счет механизма, который формируется внутри плоского слоя клеток корня за счет нелинейного взаимодействия процессов вертикального активного транспорта ауксина с процессами его поперечного транспорта. Для исследования данного вопроса нами была разработана математическая модель распределения ауксина в поперечном одноклеточном слое клеток, расположенном в центральном цилиндре корня на уровне меристематической зоны, где происходит предетерминация клеток сосудистой системы.

Математическая модель была описана системой обыкновенных дифференциальных уравнений. В модели были заданы следующие элементарные подсистемы: приток ауксина из побега, синтез белков транспортеров PIN1 и AUX1, диффузия и активный транспорт ауксина в/из клетки, деградация/диссипация транспортных белков и ауксина. Данные процессы были описаны на основе закона действующих масс и в терминах обобщенных функций Хилла [6]. Сборка модели, описывающей распределение ауксина в двумерном ансамбле клеток, осуществлена средствами модуля MGSMoeller.

В работе доказывается, что при любой конфигурации клеточного ансамбля и любых значениях параметров, при равномерном потоке ауксина из побега в корень в нем всегда существует равномерный устойчивый минимальный стационар. Также приводятся численные результаты, демонстрирующие наличие в системе неравномерных распределений ауксина. Одновременное присутствие нескольких устойчивых стационаров (равномерных и неравномерных) показывает, что даже если один из них имеет целевую конфигурацию, то проблема его фиксации не может быть решена за счет внутренних механизмов.

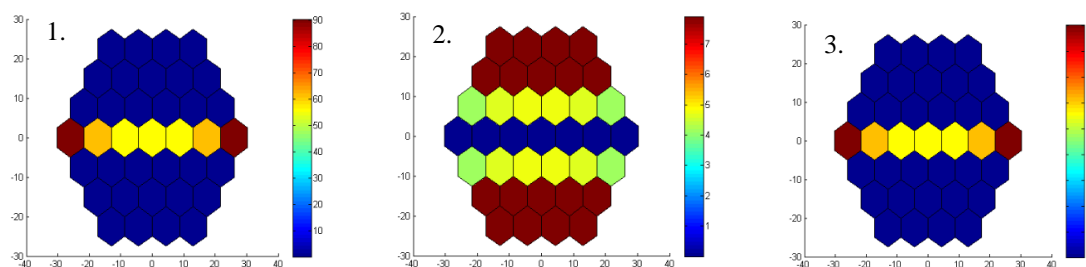


Рисунок 2. Стационарные решения модели, полученные при заданной диархной симметрии поступающего потока ауксина. Стандартный набор параметров. 1. Распределение ауксина; 2. Распределение белка AUX1; 3. Распределение белка PIN1.

Делается вывод, что на определенном этапе развития в клеточном ансамбле должны быть либо модифицированы существующие между клетками связи, либо в них должны инициироваться новые процессы, либо должны появиться новые факторы формирования необходимого морфогенетического поля. Одним из таких естественных внешних факторов может выступать неравномерный поток ауксина из побега в корень. На Рис. 2. приводятся конкретные примеры стационарных решений, которые получены путем придания внешнему потоку соответствующей конфигурации. В результате паттерны распределения ауксина и его транспортеров в стационарных распределениях хорошо соответствуют экспериментально-наблюдаемым диархным типам организации центрального цилиндра у корня *Arabidopsis thaliana*.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 13-01-00344), СО РАН (интеграционный проект № 80), фонда «Династия» (грант для молодых биологов) и бюджетного проекта (VI.61.1.2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrášek J., Friml J. Auxin transport routes in plant development // Development. – 2009. – Vol.136, – №16, – P. 2675 – 2688.
2. Benková E., Michniewicz M., Sauer M. Local, efflux-dependent auxin gradients as a common module for plant organ formation // Cell. – 2003. – Vol. 115, – P. 591–602.
3. Swarup R, Friml J, Marchant A, Ljung K, Sandberg G, Palme K, Bennett M. Localization of the auxin permease AUX1 suggests two functionally distinct hormone transport pathways operate in the Arabidopsis root apex // Genes Dev. – 2001. – Vol.15, – P. 2648–2653.
4. Vieten A., Vanneste S., Wisniewska J. Functional redundancy of PIN proteins is accompanied by auxin-dependent cross-regulation of PIN expression // Development. – 2005. – Vol. 132, – P. 4521–4531.
5. Bishopp A., Lehesranta S., Vátn A. Phloem-transported cytokinin regulates polar auxin transport and maintains vascular pattern in the root meristem // Curr. Biol. – 2011a. – Vol. 21, – P. 927–932.
6. Likhoshvai V., Ratushny A. Generalized hill function method for modeling molecular processes // Journal of bioinformatics and computational biology. – 2007. – Vol. 5(2B), – P. 521–531.

**ДОКИНГ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИБОРНОЛА И ФОСФОДИЭСТЕРАЗЫ 4**

О.И. Острикова

Научный руководитель: профессор, д.м.н. О.Е. Ваизова

ГБОУ ВПО СибГМУ Минздрава России,

Россия, г. Томск, Московский тракт д. 2, 634050

E-mail: [OstrikOlga@mail.ru](mailto:OstrikOlga@mail.ru)

**DOCKING STADIE DIBORNOL AND PHOSPHODIESTERASE 4**

O.I. Ostrikova

Scientific Supervisor: Professor O.E. Vaizova

Siberian State Medical University,

Moscowski Trakt 2, Tomsk 634050 Russia

E-mail: [OstrikOlga@mail.ru](mailto:OstrikOlga@mail.ru)

**Annotation.** 4-methyl-2,6-diisobornilphenol (dibornol) - a promising drug with a hemorheological activity. Glycophorin A is one of erythrocyte membrane proteins involved in the aggregation and possibly mediating rheological effects of dibornol. Information on the three-dimensional model of phosphodiesterase 4 was received from the database RCSB Protein Data Bank - 3TVX u 1RO6. Modeling the three-dimensional model of a dibornol (4-methyl-2,6- diisobornilfenol ) was performed by PRODRG Server. This paper presents the results of computer modeling of interaction dibornol and phosphodiesterase 4 by AutoDock programs. We used the electrostatic properties of the molecule phosphodiesterase 4, site of interaction is position Phe 584, Met 569, Ile 548, Gln 581, Phe 552, Tyr 371, Met 485, Leu 531, Asn 533. The energy of binding was -9,8 kcal/mol by AutoDock program. The study identified the amino acids that may play a key role in the interaction with dibornol phosphodiesterase 4. This study has given us reason to believe that as a result of such interaction dibornol may prevent adhesion of red blood cells.

Реологические свойства крови имеют важное значение при ряде заболеваний. Реологическая окклюзия рассматривается в качестве иницирующего фактора плазменных коагуляционных механизмов, приводящих к образованию фибрина и закупорке сосудов [1]. Действие лекарственных средств, эффективных в коррекции ишемических расстройств кровообращения, направлено, в том числе на улучшение гемореологических свойств крови [2]. Одним из перспективных соединений с гемореологической активностью является 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (диборнол) [3]. Молекулярный механизм его действия до конца не изучен. Одним из препаратов, обладающим похожими свойствами, является пентоксифиллин [4]. Согласно литературным источникам пентоксифиллин является селективным ингибитором ФДЭ4А, цАМФ-специфичная ФДЭ, ФДЭ4В ассоциирована с  $\beta$ -адренорецепторами, ингибируется ролипрамом.

В работе предпринята попытка провести компьютерное моделирование взаимодействия диборнола с ФДЭ4А, которая является основной цитозольной изоформой ФДЭ в эритроцитах. ФДЭ4А

ответственна за регуляцию внутриэритроцитарного уровня цАМФ, который в конечном итоге определяет деформируемость эритроцитов [5], и ФДЭ4В.

Используемые программные продукты: Python 2.7 - язык был скачан с [www.python.com](http://www.python.com), молекулярная графическая лаборатория (MGL) и AutoDock4.2 были скачаны с [www.scripps.edu](http://www.scripps.edu), PRODRG сервер <http://davapc1.bioch.dundee.ac.uk>. Кристаллическая структура ФДЭ4А с пентоксифиллином и ФДЭ4В с ролипрамом были загружены из банка данных белков RCSB ([www.rcsb.org/pdb/](http://www.rcsb.org/pdb/)) 3TVX и 1RO6. Лиганд диборнол был построен с использованием PRODRG сервера [6] (Рисунок 1).

Параметры докинга для генетического алгоритма: количество объектов 150, 0,25 млн. оценок энергии, максимум 27 000 поколений (генераций). AutoDock был запущен несколько раз, чтобы получить различные стыковки конформации, и использовать для анализа прогнозируемую энергию докинга. Были выбраны сайты связывания для этих молекул на основе лиганд-связывающего кармана из шаблона. Для каждого лиганда были получены десять лучших позиций.

Конформации были ранжированы в соответствии с энергией взаимодействия.

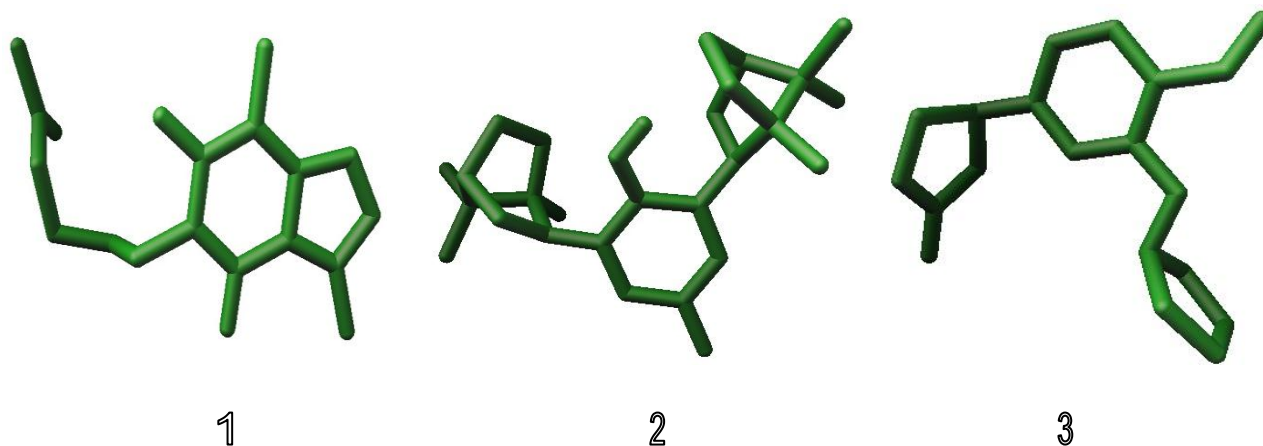


Рис. 1. Молекулы лигандов (1 - пентоксифиллин, 2 – диборнол, 3 – ролипрам).

Результаты докинга показали, что пентоксифиллин (стандарт для ФДЭ4А) показал энергию связи (-6,51 ккал / моль), межмолекулярную энергию (-7,5 ккал / моль) и константу ингибирования (39,47 мкм) при refRMS 0,8 (Таблица 1). Показатель refRMS (reference root mean square deviation) демонстрирует отклонение данной конформации от изначальной, полученной при рентгеноструктурном анализе. Для пентоксифиллина и ФДЭ 4А были установлены потенциальные сайты связывания, такие как Phe 584, Met 569, Ile 548 и Gln 581 (Таблица 1).

Диборнол показал энергию связи в диапазоне от -9,8 ккал / моль до -7,8 ккал / моль по сравнению с пентоксифиллином (-6,5 ккал / моль). Константа ингибирования ( $K_i$ ) в диапазоне от 68,22 до 427,19 мкмоль. Межмолекулярная энергия комплекса диборнол-ФДЭ4А варьировала в диапазоне от -10,65 ккал/моль до -8,7 ккал/моль. Потенциальными сайтами связывания ФДЭ с диборнолом во всех случаях были Phe 584, Met 569, Ile 548, Gln 581 и Phe 552, Tyr 371, Met 485, Leu 531, Asn 533.

Ролипрам (стандарт для ФДЭ4В) показал энергию связи (-7,31 ккал / моль), межмолекулярную энергию (-8,5 ккал / моль) и константу ингибирования (4,42 мкм) при refRMS 0,6. Потенциальные сайты

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

связывания: Tyr159, Leu319, Asn321, Trp332, Thr333, Ile336, Met 337, Phe340, Met357, Ser368, Gln369, Phe372.

Таблица 1.

Энергии связи соединений на основе их ранга

Соединения		Энергия связи соединений на основе их ранга (kcal/mol)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ФДЭА	Диборнол	-9,8	-9,6	-9,5	-9,4	-9,3	-9,2	-9,1	-9	-9	-9
	Пентокси-филлин	-6,5	-6,5	-6,4	-6,4	-6,4	-6,4	-6,3	-6,3	-6,3	-6,3
ФДЭВ	Диборнол	-9,06	-9,06	-9,01	-8,52	-8,4	-8,4	-8,3	-8,2	-8,2	-8,2
	Ролипрам	-7,31	-7,13	-7,05	-6,65	-6,6	-6,4	-6,3	-6,2	-6,0	-5,9

Диборнол показал энергию связи в диапазоне от -9,06 ккал / моль до -8,03 ккал / моль по сравнению с ролипрамом (-8,5 ккал / моль). Диборнол показал ингибирование в диапазоне от 1,8 мкмоль до 886,81 наномоль. Потенциальные сайты связывания: Tyr159, Asn318, Leu319, Ile336, Met 337, Phe340, Met357, Gln369, Phe372, Ile318.

На основании докинг-исследования была найдена ингибирующая активность выбранных соединений в отношении ФДЭА и В. Диборнол показал лучшие параметры докинга (энергия связи, константа ингибирования, межмолекулярная энергия) по сравнению с пентоксифиллином и ролипрамом.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что диборнол, обладает потенциальной ингибирующей активностью в отношении ФДЭ и лучшими докинг-параметрами по сравнению с пентоксифиллином и ролипрамом. Диборнол и его производные могут быть потенциальными ингибиторами ФДЭА и В.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев О.И. Фармакологическая коррекция синдрома повышенной вязкости крови при сердечно-сосудистой патологии: Автореф. дис. ... докт. мед. наук. – Томск, 2004. – 48 с.
2. Ваизова О.Е., Венгеровский А.И., Алифирова В.М. Эффективность пентоксифиллина при эндотелиальной дисфункции у больных атеросклеротической дисциркуляторной энцефалопатией // Неврологический журнал. – 2005. – № 2. – С. 41-44.
3. Плотников М.Б., Чернышева Г.А., Смольякова В.И. и др. Нейропротекторные эффекты и механизмы действия диборнола при ишемии головного мозга // Вестник РАМН. – 2009. – № 11. – С. 12-17.
4. Горемыкин К.В., Ивлев И.В., Королева Ю.А. и др. Исследование взаимодействия лигандов с аденозиновыми рецепторами типа  $a_2b$  in silico // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Биология, клиническая медицина. – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 11-16.
5. 3TVX [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rcsb.org/pdb/files/3TVX.pdb>.
6. PRODRG Server [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://davapc1.bioch.dundee.ac.uk>.



**ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ БЕЛКОВ KLP67A И MAST/ORBIT В ПРОЦЕССЕ КИНЕТОХОР-ЗАВИСИМОГО РОСТА МИКРОТРУБОЧЕК У *DROSOPHILA MELANOGASTER***

А.В. Разуваева, А.Ф. Мунзарова, Г.А. Павлова, Ю.В. Попова

Научные руководители: проф., PhD М. Гатти, к.б.н. А.В. Пиндюрин

Институт молекулярной и клеточной биологии Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 8/2, 630090;

Новосибирский государственный университет, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090.

E-mail: alena.razuvaeva@mcb.nsc.ru

**STUDY OF THE ROLES OF KLP67A AND MAST/ORBIT PROTEINS IN THE PROCESS OF KINETOCHORE-DRIVEN MICROTUBULE FORMATION IN *DROSOPHILA MELANOGASTER***

A.V. Razuvaeva, A.F. Munzarova, G.A. Pavlova, Yu.V. Popova

Scientific supervisors: Prof., PhD M. Gatti, PhD A.V. Pindyurin

Institute of Molecular and Cellular Biology of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russia, Novosibirsk, 8/2Lavrentyev av., 630090;

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, 2 Pyrogorova Str., 630090.

E-mail: alena.razuvaeva@mcb.nsc.ru

**Annotation.** *The spindle is a microtubule (MT)-based highly dynamic molecular machine that mediates precise chromosome segregation during both mitosis and meiosis. To form a mitotic spindle cells exploit MTs nucleated by centrosomes and MTs generated near chromosomes/kinetochores. While abundant information on the molecular mechanisms of MT nucleation from the centrosomes is currently available [1], little is known about the factors that govern MT growth from chromosomes/kinetochores. The aim of this work is to identify the roles of the Klp67A and Mast/Orbit proteins in kinetochore-driven MT formation in Drosophila S2 culture cells using the analysis of MT regrowth after cold-induced tubulin depolymerization. We have found that RNAi depletion of either protein leads to mitotic spindle collapse, formation of frequent monopolar cells and anaphase suppression. Also, the depletion of Mast/Orbit disrupts kinetochore-driven MT regrowth, while Klp67A is not required for this process.*

Клеточное деление – процесс, в результате которого родительская клетка делится на две (в случае деления соматических клеток, в митозе) или более (в случае половых клеток, в мейозе) дочерние клетки. Правильное расхождение хроматид к противоположным полюсам делящейся клетки необходимо для развития и жизнеспособности эукариотических организмов. Эта функция обеспечивается образованием веретена деления — динамичной структуры, которая формируется в митозе и мейозе и состоит преимущественно из микротрубочек (MT).

Долгое время считалось, что единственными центрами инициации MT являются centrosomes. Однако исследования мейотических клеток животных и соматических клеток высших растений, где centrosomes отсутствуют, а также клеток, в которых centrosomes были искусственно удалены, показали, что существуют альтернативные пути образования веретена деления [2]. В частности, таким образом, был открыт кинетохор-зависимый способ формирования MT [3]. В последнее время появляется всё больше



данных о том, что кинетохор-зависимое образование МТ вносит значительный вклад в формирование веретена [4]. Однако о факторах, управляющих этим процессом, известно очень мало.

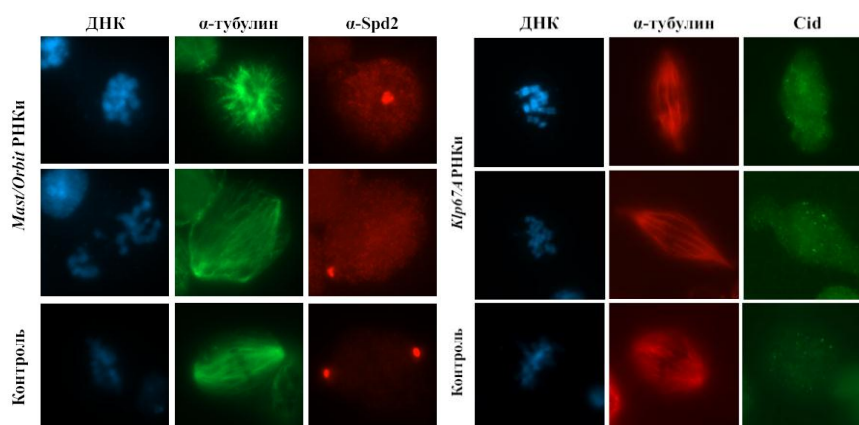


Рис. 1. Фотографии характерных фенотипов клеток S2 после истощения белка Mast/Orbit (левая панель) и белка Klp67A (правая панель) путем РНК-интерференции. ДНК окрашена синим, α-тубулин (маркер МТ) – зеленым (слева) и красным (справа), α-Spd2 (маркер центросом) – красным (слева), Cid (маркер центромер) – зеленым (справа).

Одним из лучших методов изучения молекулярных механизмов кинетохор-зависимого роста МТ является анализ повторного роста митотических МТ после деполимеризации, индуцированной холодом [5]. При этом анализе имитируется такое же образование пучков МТ, растущих от кинетохор, как и в клетках, не подвергавшихся воздействию холода; причём на начальных этапах этого процесса микротрубочки формируются преимущественно от кинетохор [6].

Таблица 1

Повторный рост МТ после их деполимеризации посредством холодной обработки в контрольных клетках S2 и в клетках S2, истощенных по белку Mast/Orbit посредством РНК-интерференции (РНКи)

Продолжительность повторного роста МТ:	Контроль					Mast/Orbit РНКи				
	0 сек	20 сек	40 сек	1 мин	3 мин	0 сек	20 сек	40 сек	1 мин	3 мин
отсутствует	78	20	10	2	0	80	29	12	0	1
только от кинетохоров	15	7	1	0	0	6	6	6	0	0
только от центросом	4	41	34	18	1	14	56	64	63	63
и от кинетохоров, и от центросом, различимы две отдельные популяции МТ	3	19	47	40	9	0	9	18	29	18
и от кинетохоров, и от центросом, две популяции МТ неразличимы	0	12	8	40	90	0	0	0	8	18

Примечания: В таблице представлен процент клеток с соответствующим ростом МТ. Для каждой временной точки посчитано не менее 100 клеток.

Целью работы было изучение роли белков Klp67A и Mast/Orbit в процессе кинетохор-зависимого роста МТ в культуре клеток *Drosophila* S2. Ген Klp67A (*Kinesin-like protein at 67A*) кодирует консервативный кинезин-подобный белок, который обладает способностью деполимеризовать микротрубочки [7]. Ген Mast/Orbi (*chromosome bows; chb*), кодирует белок гомологичный белкам млекопитающих семейства CLASP, которые связываются с плюс-концами микротрубочек [8].

Мы показали, что ингибирование экспрессии данных генов посредством РНК-интерференции приводит к специфическим нарушениям процесса митоза. В частности, отсутствие каждого из белков ведёт к нарушению формирования веретена деления, а именно к частому образованию монополярного веретена деления (см. Рис. 1) и подавлению стадии анафазы. Также истощение белка Klp67A приводит к удлинению биполярного веретена (см. Рис. 1). Полученные фенотипы хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [9, 10].

Также мы показали, что только истощение белка Mast/Orbit нарушает процесс повторного роста МТ после холодовой обработки (см. Табл. 1), тогда как белок Klp67A не участвует в этом процессе.

Полученные результаты проливают свет на молекулярные механизмы кинетохор-зависимого роста микротрубочек. В дальнейшем планируется продолжить работу по этой теме, в частности исследовать фенотипические эффекты истощения этих белков на клетках мозга личинок *Drosophila*.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bettencourt-Dias M., Glover D. Centrosome biogenesis and function: centrosomics brings new understanding // Nature Reviews. Molecular Cell Biology. – 2007. – V.8. – pp. 451–463.
2. Duncan T., Wakefield J. 50 ways to build a spindle: the complexity of microtubule generation during mitosis // Chromosome Research. – 2011. – V.19. – pp. 321–333.
3. Meunier S., Vernos I. Microtubule assembly during mitosis – from distinct origins to distinct functions? Journal of Cell Science. – 2012. – V.125. – pp. 2805–2814.
4. O'Connell C., Lončarek J., Kaláb P., Khodjakov A. Relative contributions of chromatin and kinetochores to mitotic spindle assembly // The Journal of Cell Biology. – 2009. – V.187. – №1. – pp. 43–51.
5. Gatti M., Bucciarelli E., Lattao R., Pellacani C., Mottier-Pavie V., Giansanti M.G., Somma M.P., Bonaccorsi S. The relative roles of centrosomal and kinetochore-driven microtubules in *Drosophila* spindle formation // Experimental Cell Research. – 2012. – №318. – pp. 1375–1380.
6. Bucciarelli E., Pellacani C., Naim V., Palena A., Gatti M., Somma M.P. *Drosophila* Dgt6 interacts with Ndc80, Msps/XMAP215, and  $\gamma$ -tubulin to promote kinetochore-driven MT formation // Current Biology. – 2009. – V.19. – pp. 1839–1845.
7. Gandhi R., Bonaccorsi S., Wentworth D., Doxsey S., Gatti M., Pereira A. The *Drosophila* kinesin-like protein KLP67A is essential for mitotic and male meiotic spindle assembly // Molecular Biology of the Cell. – 2004. – V.15. – pp. 121–131.
8. Maiato H., Khodjakov A., Rieder C.L. *Drosophila* CLASP is required for the incorporation of microtubule subunits into fluxing kinetochore fibres // Nature Cell Biology. – 2005. – V.7. – №1. – pp. 42–47.
9. Maiato H., Sampaio P., Lemos C.L., Findlay J., Carmena M., Earnshaw W.C., Sunkel C.E. MAST/Orbit has a role in microtubule–kinetochore attachment and is essential for chromosome alignment and maintenance of spindle bipolarity // The Journal of Cell Biology. – 2002. – V.157. – №5. – pp. 749–760.
10. Gatt M.K., Savoian M.S., Riparbelli M.G., Massarelli C., Callaini G., Glover D.M. Klp67A destabilises pre-anaphase microtubules but subsequently is required to stabilise the central spindle // Journal of Cell Science. – 2005. – V.118. – pp. 2671–2682.

**«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»  
РОЛЬ ВОСПАЛЕНИЯ, ВИРУСОВ И ТКАНЕВЫХ МАКРОФАГОВ В РАЗВИТИИ  
«ИДЕОПАТИЧЕСКИХ» АРИТМИЙ И СЕРДЕЧНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТИ**

М.С. Ребенкова, А.Э. Гомбожапова

Научный руководитель: профессор, д.м.н. В.В. Рябов

Федеральное Государственное Бюджетное Научное Учреждение «Научно-исследовательский институт  
кардиологии»

Россия, г.Томск, ул. Киевская, 111а, 634012

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [mariambf@mail.ru](mailto:mariambf@mail.ru)

**ROLE OF INFLAMMATION, VIRUSES AND TISSUE MACROFAGES IN THE DEVELOPMENT OF  
«IDIOPATHIC» ARRHYTHMIA AND HEART FAILURE**

M.S. Rebenkova, A.E. Gombozhapova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Ryabov

Research Institute for Cardiology, 111 a, Kievskaya str., Tomsk, 634012, Russia

National Research Tomsk State University, 36, Lenina ave., Tomsk, 634050, Russia

E-mail: [mariambf@mail.ru](mailto:mariambf@mail.ru)

*We studied inflammation, viral antigens and macrophages in endomyocardial biopsies of patients with «idiopathic» arrhythmias and heart failure. The presence of viral antigens in the myocardium in patients with myocardium fibrosis without of histological criteria myocarditis was observed. Small focal infiltration of the myocardium CD68 + positive macrophages associated with heart failure and ventricular arrhythmias. We revealed negative correlation between small focal infiltration stabilin-1 + macrophages and the presence of viral antigens and positive correlation between small focal infiltration stabilin-1 + macrophages and severity of interstitial fibrosis.*

В 34,7% секционных случаев внезапной сердечной смерти взрослых до 35 лет и в 30-40% биоптатов больных с дилатационной кардиомиопатией диагностируется миокардит [1,2], основной причиной которого является вирусная инфекция [3]. Важную роль в противовирусной защите и патогенезе воспаления и играет система врожденного иммунитета. Однако исследования, посвященные иммунному ответу при патологии миокарда немногочисленны и носят преимущественно экспериментальный характер. Наиболее значимыми клетками системы врожденного иммунитета являются макрофаги. Макрофаги 1 типа продуцируют провоспалительные цитокины, отвечают за уничтожение микроорганизмов как напрямую, так и через активацию других клеток иммунной системы. Макрофаги 2 типа участвуют в противовоспалительных процессах, процессах заживления и ремоделирования, обладают высокой фагоцитарной способностью, способствуют миграции Т-лимфоцитов в очаг воспаления, в меньшей степени подвержены заражению вирусами [4,5]. Благодаря своей многофункциональности и пластичности макрофаги могут рассматриваться как потенциальная терапевтическая мишень.

В настоящей работе мы исследовали роль воспаления, тканевых макрофагов и вирусной инфекции в развитии нарушений ритма сердца и сердечной недостаточности.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В исследование включено 25 пациентов с «идиопатическими» нарушениями ритма сердца и сердечной недостаточностью, средний возраст пациентов  $44,08 \pm 16,47$  г. Наличие клапанных пороков было исключено с помощью эхокардиографического исследования, ишемическая болезнь сердца исключена на основании данных коронаровентрикулографии. Всем пациентам была выполнена биопсия миокарда. Исследование гистологических препаратов проводилось на светооптическом уровне. При морфологической верификации миокардита использовали Марбургское соглашение 1997г. [6]. Оценка активности воспаления, и выраженности фиброзных изменения миокарда проводилась в баллах [7]. Для определения иммунофенотипа клеток инфильтрата эндомиокарда и выявления экспрессии антигенов кардиотропных вирусов выполнялось иммуногистохимическое исследование. Фенотипирование макрофагов проводилось с использованием антител к CD68 – маркера макрофагов 1 типа и stabilin-1 – маркера макрофагов 2 типа [4]. Учитывалось наличие, количество и характер расположения CD68+ и stabilin-1+ макрофагов. Статистический анализ проводился с помощью программы Statistica for Windows.

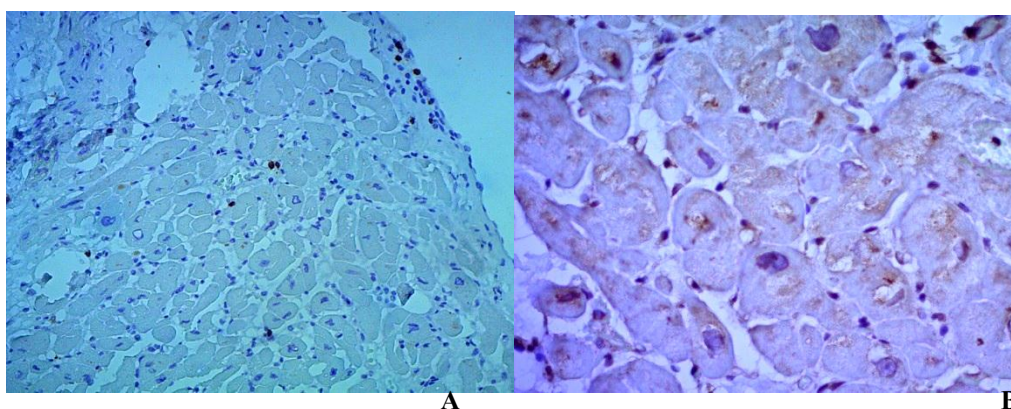


Рис. 1. А. Инфильтрация эндокарда и миокарда CD3+ T-лимфоцитами, х200. В. Экспрессия LMP антигена вируса Эпштейн-Барр в эндотелии, клетках инфильтрата и некоторых кардиомиоцитах, х400 при морфологически верифицированном миокардите, иммуногистохимическое исследование.

По результатам морфологического исследования у 14 пациентов верифицирован миокардит (рис. 1А), у 11 пациентов критериев миокардита выявлено не было, однако имели место фиброзные изменения миокарда. У 13 пациентов с миокардитом и у 6 пациентов с кардиосклерозом выявлено наличие вирусных антигенов в миокарде (рис. 1В). Независимо от наличия или отсутствия миокардита CD68+ клетки чаще образовывали мелкоочаговые скопления в миокарде пациентов с сердечной недостаточностью ( $R=0,51$ ;  $p=0,012$ ) и желудочковыми аритмиями ( $R=0,45$ ;  $p=0,039$ ). Выявлена положительная корреляция между количеством Т-лимфоцитов и количеством stabilin-1+ макрофагов ( $R=0,63$ ,  $p=0,021$ ). При отсутствии вирусных антигенов в миокарде мелкоочаговые скопления stabilin-1+ макрофагов определялись чаще, чем при наличии вирусной инфекции ( $R=-0,48$ ;  $p=0,014$ ). У пациентов с кардиосклерозом наличие мелкоочаговых скоплений stabilin-1+ макрофагов коррелировало с большей выраженностью интерстициального фиброза ( $R=0,63$ ,  $p=0,036$ ) (рис. 2).

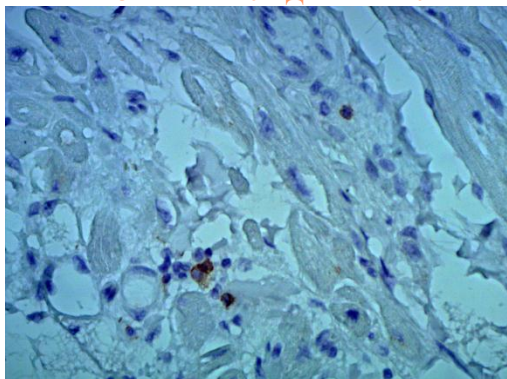


Рис. 2. Мелкоочаговое скопление stabilin-1+ макрофагов и одиночный stabilin-1+ макрофаг в очагах фиброза, иммуногистохимическое исследование, x400.

Наличие вирусных антигенов в миокарде у пациентов с кардиосклерозом при отсутствии гистологических критериев миокардита позволяет предположить, что фиброзные изменения миокарда развились в исходе вирусного миокардита. Ассоциация мелкоочаговой инфильтрации миокарда CD68+ макрофагами с желудочковыми аритмиями, сердечной недостаточностью свидетельствует о прогностически неблагоприятном значении устойчивой активации макрофагов 1 типа. Активация макрофагов 2 типа способствует элиминации вирусов из миокарда, о чём свидетельствует наличие отрицательной корреляционной связи между мелкоочаговой инфильтрацией stabilin-1+ макрофагами и наличием вирусных антигенов, с другой стороны активация макрофагов 2 типа при отсутствии миокардита способствует прогрессированию интерстициального фиброза миокарда.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. [Wang H, Yao Q, Zhu S, Zhang G, Wang Z, Li Z, Sun R, Lu C, Li C, Pu J.](#) The autopsy study of 553 cases of sudden cardiac death in Chinese adults // [Heart and Vessels](#). – 2014. – V. 29. - №4. – P. 486-95.
2. [Alida L.P. Caforio, R. Marcolongo, R. Jahns, M. Fu, S. B. Felix, S. Iliceto.](#) Immune-mediated and autoimmune myocarditis: clinical presentation, diagnosis and management // [Heart Fail Rev](#). – 2013. – V.60. - № 18. – P. 715-732.
3. [Shauer A., Gotsman I, Keren A., Zwas D. R., Hellman Y., Durst R., Admon D.](#) Acute Viral Myocarditis: Current Concepts in Diagnosis and Treatment // [Israel Medical Association Journal](#). – 2013. – V.15. - №3. – P.180-185.
4. Kzhyshkowska J. Stabilin-1 in Homeostasis and Disease // [The Scientific World Journal](#). – 2010 - №10. – P. 2039–2053
5. Kouki Morizono, Irvin S. Y. Chen. Role of Phosphatidylserine Receptors in Enveloped Virus Infection // [Journal of Virology](#). – 2014. - V.88. - №8. – P. 4275–4290.
6. [B. Maisch, B. Bultman, S. Factor, et al.](#) World Heart Federation consensus conferences' definition of inflammatory cardiomyopathy (myocarditis): report from two expert committees on histology and viral cardiomyopathy // [Heart beat](#). – 1999. - №4. – P. 3-4.
7. [C. Basso, F. Calabrese, A. Angelini, E. Carturan, G. Thiene.](#) Classification and histological, immunohistochemical, and molecular diagnosis of inflammatory myocardial disease // [Heart Failure Reviews](#). – 2013. – V.18. - №6. – P.673-681.



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РЕМЕДИАЦИИ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЗАМОРА  
ИХТИОФАУНЫ В ВОДОЕМАХ СЕВЕРА РФ**

Ю.С. Семенова, С.Ю. Семенов

Научный руководитель: профессор, д.б.н. А.К. Сибатаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр Ленина 36, 634050

E-mail: [mh1ru@yandex.ru](mailto:mh1ru@yandex.ru)

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY REMEDIATION AND PREVENTION FISH KILL IN  
LAKES OF THE NORTH OF THE RUSSIAN FEDERATION**

Yu.S. Semyonova, S.Yu. Semyonov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.K. Sibataev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [mh1ru@yandex.ru](mailto:mh1ru@yandex.ru)

**Annotation.** *The main reason for the eutrophication of natural reservoirs and their bogging in the climatic conditions of the North of the Russian Federation and Siberia is the imbalance of productive and destructive processes, caused by long periods of lack of contact of water with the atmosphere from the moment an ice cover freezes up until it melts.*

*The basis for the most power-effective aeration technology is airing the reservoirs by exposing the water surface to atmospheric air. The holes applied to the ice cover should allow for 5-20 cm of air between the ice cover and the water surface by pumping out the water from a reservoir or dumping it via a water throughput device.*

*Natural researches have shown insufficient reliability of the traditional method during “warm winter” conditions. The ice durability strongly depends on the temperature, The lower ice surface is in contact with water of 0 degrees and having a considerable higher heat conductivity than air in contact with the top surface of the ice. As a result, with negative temperatures of the atmospheric air, the average temperature of the ice is about 0 degrees, and has low durability. In order to allow the ice formation at these temperatures, the lower surface of the ice must be insulated from the water by forcing air into the subglacial space.*

Основной причиной эвтрофирования природных водоемов и их заболачивания в климатических условиях севера РФ и Сибири является дисбаланс продукционного и деструкционного процессов, обусловленный длительным отсутствием контакта воды с атмосферой от момента ледостава до таяния ледового покрова, и, следовательно, отсутствием в воде растворенного кислорода, необходимого для окисления микроорганизмами накопленного в водоеме за вегетационный период органического вещества.

Анализ известных решений по принудительной аэрации водоемов в зимний период с использованием разнообразных нагнетателей воздуха в воду показывает, что все они требуют высоких энерго- и трудозатрат [1,2]. Энергосберегающий способ поддержания майны в незамерзающем состоянии [3] требует регулярного обслуживания. Насыщение водоемов кислородом может быть достигнуто путем

создания условий для жизнедеятельности водорослей, выделяющих кислород при достаточной освещенности. Для этого расчищают снег на ледяном покрове на площади до 30% от общей площади водоема [4]. В условиях многоснежных зим такая технология требует значительных трудозатрат.

Наиболее простым способом является способ аэрации водоемов путем устройства лунок. Во льду рубятся проруби (сверлятся лунки), а чтобы они дольше не замерзли, на них накладывается солома или тростник. Необходимо сделать столько прорубей, чтобы отношение их площади к общей площади водоема выражалось в нескольких процентах. К недостаткам способа относятся необходимость поддерживать в незамерзшем состоянии большого количества лунок или большой площади прорубей, в том числе заткнутых соломой или камышом, или изготовления новых, т.к. при сильных морозах они быстро замерзают.

В целом способ создания и восстановления лунок, прорубей или майн является трудоемким, особенно при сильных морозах, поэтому он эффективен только при положительных температурах воздуха или слабых морозах.

Основной наиболее энергоэффективной и малозатратной технологии аэрации является способ аэрации водоемов, включающий устройство лунок для поступления к поверхности воды атмосферного воздуха, выполненных на участке ледового покрытия, который затем вывешивают на расстоянии 5-20 см от водной поверхности (Рисунок 1) путем откачивания воды из водоема на берег или сброса части воды через водопропускное устройство [5]. Обеспечение вентиляции образованной между льдом и поверхностью воды воздушной подушки и отсутствие прямого контакта лунок с поверхностью воды позволяет снизить трудоемкость и повысить надежность аэрации в сильные морозы.

Этот способ в сочетании с заселением растительных компонентов ихтиофауны позволяет достаточно быстро снижать трофность водоемов за счет пролонгации аэробных процессов в водоеме и деструкции накопленных иловых отложений и биомассы гелофитов например, толстолобиком (*Hypophthalmichthys molitrix*) и белым амуром (*Ctenopharyngodon idella*).

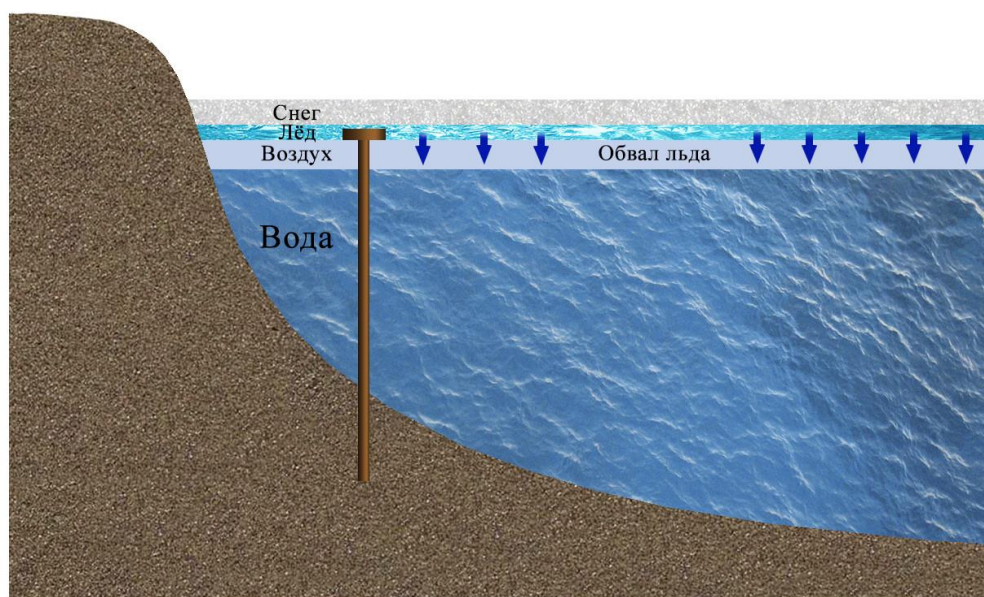


Рис. 1. Схема вывешивания льда



Натурные исследования показали недостаточную надежность указанного способа в условиях «теплой» зимы. Прочность льда сильно зависит от его температуры. Нижняя поверхность льда находится в контакте с водой нулевой температуры и значительно более высокой теплопроводностью, чем атмосферный воздух, который имеет контакт с верхней поверхностью льда. В результате, при отрицательных температурах воздуха, средняя температура льда имеет слабоотрицательные температуры, и, соответственно, низкую прочность. По этому, в условиях температур атмосферного воздуха не ниже -5-7 °С вывешивание льда невозможно, так как он проседает или обрушивается.

Опытные испытания, проведенные в ноябре 2014 года показали, что очистка льда от снега при температуре атмосферного воздуха минус 7°С позволяет снизить его среднюю температуру на 0,5-0,7 °С, что не обеспечивает требуемой прочности льда.

Для того, чтобы вывешивание льда было возможно и при слабоотрицательных температурах, требуется изоляция его нижней поверхности от воды. Задача была решена путем нагнетания воздуха компрессором в подледное пространство слоем около 2-3 см. Через 2 часа после этого средняя температура льда снизилась на 2-3 градуса. Достигнутая при такой температуре прочность льда позволила успешно, без провисов и обрушений, вывесить лед на всей площади экспериментального водоема.

Данный способ требует дополнительных исследований в различных температурных режимах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уитон Ф. Техническое обеспечение аквакультуры. – М.: Агропромиздат, 1985. - 528 с.
2. Акимов В.А., Гуренко В.С., Савченко Ю.Н. Технические средства аэрации рыбоводных прудов. М.: Агропромиздат, 1990.
3. Пат. 2292420 РФ. МПК E02B15/02 Способ образования полыньи на ледяной поверхности проточного водоема/ В.И. Сокоиков, В.Ф. Карбушев, И.Н. Алешков. Заявлено 24.01.2005.
4. Привезенцев Ю.А. Выращивание рыб в малых водоемах.- М.: Колос 2000, 128 с.
5. Пат. 2515681 РФ. МПК E02B 15/02, C02F 7/00. Способ аэрации водоемов/С.Ю. Семенов, С.Н. Воробьев, А.М. Адам. Заявлено 26.11.2012.

**АРТЕРИАЛЬНАЯ ГИПЕРТЕНЗИЯ И МОРФОЛОГИЯ МОЗГА У КРЫС ЛИНИИ НИСАГ:  
ИССЛЕДОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ  
ТОМОГРАФИИ**

А.А. Серяпина, О.Б. Шевелев

Научные руководители: проф., д.б.н. А.Л. Маркель, проф., д.б.н. М.П. Мошкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук

Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 10, 630090

E-mail: seryapina@bionet.nsc.ru

**ARTERIAL HYPERTENSION AND BRAIN MORPHOLOGY IN ISIAH RAT STRAIN:  
APPLICATION OF MAGNETIC RESONANCE IMAGING**

A.A. Seryapina, O.B. Shevelev

Scientific Supervisors: Prof., Dr. A.L. Markel, Prof., Dr. M.P. Moshkin

The Institute of Cytology and Genetics SB RAS

Russia, Novosibirsk, Lavrentyeva str., 10, 630090

E-mail: seryapina@bionet.nsc.ru

**Annotation.** *The technique of magnetic resonance imaging was applied to compare main brain structures in hypertensive ISIAH and normotensive Wistar male rats. The research was carried out in SPF-vivarium of IC&G SB RAS (RFMEFI61914X0005, RFMEFI61914X0010). Blood pressure was monitored by non-invasive tail-cuff technique. Magnetic resonance imaging (MRI) was performed using a high-field tomographic scanner BioSpec 117/16 USR (Bruker, Germany).*

*The brain structures measurements showed no significant interstrain differences in total brain size and in the relative sizes of such structures as cortex, hippocampus, hypothalamus, neurohypophysis and adenohypophysis. However, absolute volume of the third ventricle in the ISIAH rats was significantly smaller ( $2,52 \pm 0,11 \text{ mm}^3$ ) than in the Wistar rats ( $4,31 \pm 0,29 \text{ mm}^3$ ),  $p < 0,01$ . Reduction of the third ventricle size in ISIAH rats appears to indicate the strain specific cerebrospinal fluid circulatory system associated with hypertension.*

Нарушение мозгового кровообращения в результате развития артериальной гипертензии может приводить к ишемическим и геморрагическим инсультам, транзиторным ишемическим атакам, а также деменции [1]. Многие из этих осложнений на начальных этапах не имеют неврологической симптоматики, однако могут быть выявлены методом магнитно-резонансной томографии.

В данном исследовании в качестве модели артериальной гипертензии рассматривались крысы линии НИСАГ (наследственная индуцированная стрессом артериальная гипертензия), полученной путем селекции на повышение артериального давления (АД) в ответ на мягкий эмоциональный стресс, что соответствует условиям развития первичной (эссенциальной) артериальной гипертензии у людей [2]. Метод магнитно-резонансной томографии был применен для оценки влияния артериальной гипертензии на состояние структур мозга у крыс НИСАГ.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование проводилось в ЦКП «Центр генетических ресурсов лабораторных животных» на базе SPF-вивария ИЦиГ СО РАН (RFMEFI61914X0005, RFMEFI61914X0010). В работе были использованы 5 самцов гипертензивных крыс линии НИСАГ и 7 самцов аутбредной нормотензивной линии Wistar в возрасте 3-4 месяцев. Мониторинг АД был осуществлен с использованием прибора CODA™ Kent Scientific для неинвазивного многоканального измерения АД методом tail-cuff. Анализ структур мозга был осуществлен методом магнитно-резонансной томографии с использованием горизонтального томографа с напряженностью магнитного поля 11,7 Тл (Bruker, BioSpec 117/16 USR). При проведении томографических исследований животные находились под наркозом (изофлюран).

Для визуализации структур мозга был применен метод TurboRARE (rapid acquisition with relaxation enhancement), с помощью которого были получены T2-взвешенные изображения с толщиной среза 0,5 мм, размером матрицы 256×256 пикселей и параметрами импульсной последовательности TR=4012,9 мс, TE=33,0 мс. Относительные размеры отделов мозга (кора больших полушарий, гиппокамп, гипоталамус, нейрогипофиз, аденогипофиз) оценивали методом ручной трассировки снимков МРТ в соответствии со стереотаксическим атласом во фронтальной (Coronal Level 78, bregma: -2,355 mm) и сагиттальной проекциях (Sagittal Level 18, bregma: 0,475 mm).

Статистическую обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ STATISTICA 8 методом однофакторного дисперсионного анализа one-way ANOVA и post-hoc анализа с применением критерия Дункана.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общее состояние животных во время эксперимента соответствовало норме, масса тела составляла в среднем  $371,80 \pm 10,33$  г (самцы линии НИСАГ) и  $367,43 \pm 17,87$  г (самцы Wistar). У гипертензивных крыс линии НИСАГ среднее систолическое АД равнялось  $176,44 \pm 11,72$  мм рт. ст., среднее диастолическое АД –  $116,37 \pm 12,83$  мм рт.ст. У нормотензивных крыс Wistar среднее систолическое АД составляло  $120,89 \pm 11,15$  мм рт. ст., среднее диастолическое АД –  $73,11 \pm 7,65$  мм рт. ст.

Значения общей площади мозга на срезах с одинаковыми стереотаксическими координатами не различались достоверно между линиями и составляли во фронтальной проекции  $124,23 \pm 1,22$  мм<sup>2</sup> у крыс линии НИСАГ и  $128,57 \pm 3,22$  мм<sup>2</sup> у крыс Wistar; в сагиттальной проекции –  $194,12 \pm 4,11$  мм<sup>2</sup> и  $196,47 \pm 3,58$  мм<sup>2</sup>, соответственно.

Таблица 1

*Сравнительный анализ линейных размеров основных отделов головного мозга крыс НИСАГ и Wistar  
(в процентах к общим размерам мозга)*

	НИСАГ	Wistar
Кора больших полушарий, %	$42,68 \pm 0,69$	$43,04 \pm 0,84$
Гиппокамп, %	$10,23 \pm 0,49$	$9,90 \pm 0,31$
Гипоталамус, %	$5,22 \pm 0,09$	$5,13 \pm 0,15$
Нейрогипофиз, %	$0,93 \pm 0,06$	$0,90 \pm 0,03$
Аденогипофиз, %	$1,49 \pm 0,06$	$1,49 \pm 0,04$

Относительные размеры коры больших полушарий, гиппокампа, гипоталамуса, нейро- и аденогипофиза не имели достоверных межлинейных различий (см. Табл. 1). При этом, однако, последовательный анализ срезов показал, что абсолютный объем 3-го желудочка у крыс линии НИСАГ ( $2,52 \pm 0,11 \text{ мм}^3$ ) значительно уступал объему 3-го желудочка крыс Wistar ( $4,31 \pm 0,29 \text{ мм}^3$ ),  $p < 0,01$ .

Кроме того, при сравнимом весе и размерах тела, а также практически одинаковых размерах мозга, фронтальные срезы мозга крыс линии НИСАГ выглядели более «плоскими», чем срезы мозга крыс Wistar (см. Рис. 1). В результате анализа соотношения «длина/высота» изображения мозга оказалось, что это соотношение достоверно различается у крыс НИСАГ и Wistar:  $1,73 \pm 0,03$  и  $1,58 \pm 0,03$ , соответственно ( $p < 0,01$ ).

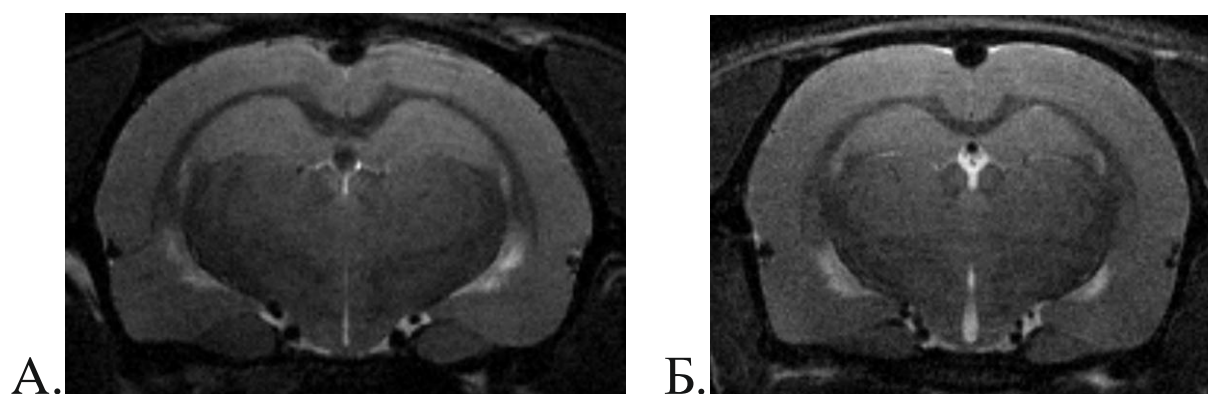


Рис. 1. Различия в анатомическом строении головного мозга у крыс линий НИСАГ и Wistar.

А. Фронтальный срез головного мозга самца НИСАГ.

Б. Фронтальный срез головного мозга самца Wistar.

Достоверное уменьшение объема 3-го желудочка мозга у крыс линии НИСАГ по сравнению с нормотензивными крысами Wistar свидетельствует об изменении условий циркуляции спинномозговой жидкости при артериальной гипертензии. Подобные нарушения, вплоть до отека мозга, наблюдались у гипертензивных крыс SHRSP при солевой нагрузке [3]; мозг частично восстанавливался вследствие лечения гипотензивными препаратами [4], что свидетельствует о влиянии артериальной гипертензии на состояние мозговых структур.

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ № 14-15-00118.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1). Внутренние болезни: учебник для студентов медицинских вузов / Под ред. В.С. Моисеева, А.И. Мартынова, В.С. Мухина. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – Т. 1. – 960 с.
- 2) Markel A.L. Development of a new strain of rats with inherited stress-induced arterial hypertension. // Genetic hypertension. – 1992. – Vol. 218. – P. 405–407.
- 3) Guerrini U. et al. New Insights Into Brain Damage in Stroke-Prone Rats: A Nuclear Magnetic Imaging Study // Stroke. – 2002. – Vol. 33. – P. 825–830.
- 4) Blezer E.L.A. et al. Losartan versus enalapril on cerebral edema and proteinuria in stroke-prone hypertensive rats // American Journal of Hypertension. – 2001. – Vol. 14. – No 1. – P. 54–61.

**ВЛИЯНИЕ 1,1,1,3,5,5,5-ГЕПТАМЕТИЛТРИСИЛОКСАНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
АГРОБАКТЕРИАЛЬНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ И ЭКСПРЕССИИ РЕКОМБИНАНТНЫХ  
КОНСТРУКЦИЙ В КУЛЬТУРЕ КЛЕТОК И ТКАНЕЙ РАСТЕНИЙ IN VITRO**

М.В. Скапцов, М.Г. Куцев

Научный руководитель: профессор, д.б.н. А.И. Шмаков

Алтайский государственный университет,

Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 61, 656049

E-mail: mr.skaptsov@mail.ru

**EFFECT OF 1,1,1,3,5,5,5-HEPTAMETHYLTRISILOXANE ON THE EFFICIENCY OF  
AGROBACTERIUM-MEDIATED TRANSFORMATION AND EXPRESSION OF  
RECOMBINANT CONSTRUCTS IN CELL CULTURE AND PLANT TISSUES IN VITRO**

M.V. Skaptsov, M.G. Kutsev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Shmakov

Altai State University, Russia, Barnaul, Lenin str., 61, 656049

E-mail: mr.skaptsov@mail.ru

***Annotation.** The paper presents data from a study application of 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane as a detergent for Agrobacterium-mediated plant transformation. The control detergent used Tween20 a concentration of 5%. As a result of histochemical analysis of transformed tissues revealed significant differences in the expression of the beta-glucuronidase reporter gene. Investigation of gene expression by calculating the relative mRNA revealed that the initial number of copies of mRNA expression construct transfected by co-cultivation in the liquid medium supplemented with Tween20 on average 32% lower than when using heptamethyltrisiloxane..*

Одним из перспективных и быстро развивающихся направлений растительного “биофарминга” и генной инженерии является использование трансгенных растений в качестве продуцентов биологически активных веществ и получение новых сортов растений-продуцентов соединений для медицины, сельского хозяйства и различных промышленных технологий. Большой рывок в получении трансгенных растений был сделан, когда в 1985 году Хорш и др. показали, что трансгенные растения могут быть получены из листовых дисков после сокультивирования с агробактериями [1]. Большинство ныне существующих трансгенных растений были получены методом сокультивирования, которые показали стабильную интеграцию и экспрессию чужеродных генов. Потомство от большинства трансгенных растений показали менделеевскую сегрегацию трансгена [2]. Одним из факторов успешной трансформации является использование детергентов. Использование ПАВ снижает поверхностное натяжение раствора для сокультивации, тем самым повышает вероятность инокуляции агробактерией растительной клетки. Наиболее распространенным детергентом для проведения агробактериальной трансформации является Tween 20 (в среднем до 5%). Тем не менее, использование прочих детергентов позволяет оптимизировать агробактериальную трансформацию.

В качестве объекта для трансформации использовали мезофильные экспланты *Inula britannica* L. Культивирование *in vitro* изолированных тканей и органов растений осуществляли согласно общепринятым рекомендациям с вариациями [3, 4]. Для трансформации использовали широко распространенный вектор pBI121, который был введен в *Agrobacterium tumefaciens* strain EHA105. Трансформацию проводили по методу Шинояма и др. (2002) с модификациями [5]. В качестве детергента для сокультивирования использовали 1,1,1,3,3,5,5-гептаметилтрисилоксан в концентрации 0,25%. Гистохимический скрининг активности экспрессии гена  $\beta$ -глюкуронидазы (*gusA*) трансформированных растений проводили методом Джефферсона [6]. Эффективность трансформации рассчитывали исходя из формулы: Эффективность трансформации (%) = количество трансформированных эксплантов / количество эксплантов использованных для сокультивирования \* 100. Тотальную РНК выделяли при помощи коммерческого реагента Trizol reagent согласно протоколу производителя (Life technologies Corp.). Качество выделенной РНК исследовали при помощи автоматической электрофорезной станции Experion и программного обеспечения Experion software (Bio-Rad Laboratories). Анализ экспрессии гена бета-глюкуронидазы осуществляли путем исследования относительного содержания мРНК в тканях регенерантов при помощи кПЦР в реальном времени. В качестве стандарта использовали 5.8S РНК растений регенерантов. кДНК синтезировали путем реакции обратной транскрипции с М - MuLV обратной транскриптазой. Реакцию ПЦР-РВ проводили по следующему протоколу 95°C 2 мин\* 1 цикл [95°C 30сек, 58°C 30 сек, 72°C 1 мин]\*35 циклов, 4°C поддержание. Для ПЦР смеси использовали 4 разбавления кДНК образца с шагом равным двум, разбавление стандарта с шагом равным десяти. Данные обрабатывали с помощью ПО производителя термоциклера Bio-Rad CFX95 (Bio-Rad Laboratories).

Средняя эффективность агробактериальной трансформации составляла для образцов прошедших сокультивацию в присутствии Твин20 9,7%, в присутствии гептаметилтрисилоксана 7,7%. Визуальное исследование экспрессии гена бета-глюкуронидазы путем оценки окраски тканей после гистохимического анализа показывает, что концентрация рекомбинантного белка выше у эксплантов, каллусов и тканей регенерантов у образцов прошедших сокультивацию в присутствии гептаметилтрисилоксана (рис. 1).

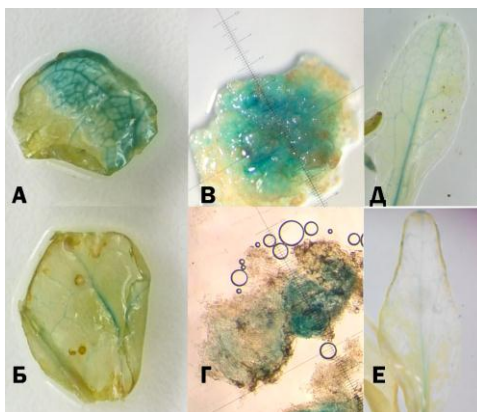


Рис. 1. Гистохимический анализ трансформированных образцов. А,В,Д – сокультивация в присутствии 0,5% гептаметилтрисилоксана; Б,Г,Е – сокультивация в присутствии 5% Твин20.

Достаточное качество выделенной РНК подтверждается показателями автоматического электрофореза. Отношение 28S/18S РНК равно 1.11, и по классификации RQI оценивается прибором на



7.7 единицы (рис. 2А). Показатели кПЦР такие как эффективность ПЦР и  $R^2$  подтверждают достоверность полученных в результате исследования данных (рис. 2Б) Согласно данным кПЦР установлена значительная разница между эксплантами прошедшими сокультивацию с детергентом Твин20 и гептаметилтрисилоксаном. Начальное количество копий мРНК экспрессирующей конструкции трансфицированной путем сокультивирования в жидкой среде с добавлением Твин20 в среднем на 32% ниже, чем при использовании гептаметилтрисилоксана (рис.2Б)

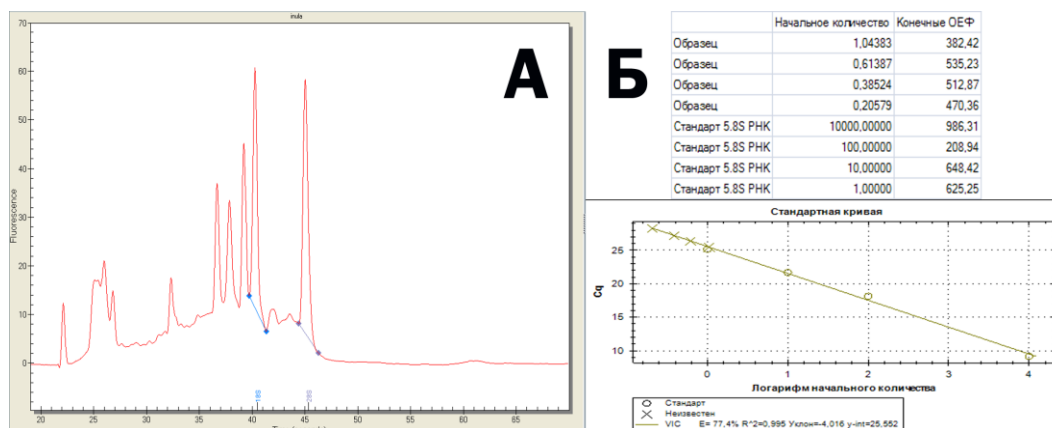


Рис. 2. Качество тотальной РНК и данные кПЦР-РВ.

Несмотря на более низкий уровень эффективности трансформации, образцы прошедшие сокультивацию в присутствии гептамтилтрисилоксана показали большую экспрессию репортерного гена, как при визуальном гистохимическом исследовании, так и при расчете относительного содержания мРНК. Данное явление, скорее всего, связано с более высокой деградирующей активностью гептаметилтрисилоксана. Предполагается, что возможно добиться значительных отличий в деградирующем эффекте гептаметилтрисилоксана при оптимизации условий сокультивации (процентного содержания данного детергента) для каждого конкретного растительного объекта.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности ФГБОУ ВПО "Алтайский государственный университет" Код проекта: 316*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horsch R.B., Fry J.E., Hoffmann N.L., Wallroth M., Eichholtz D., Rogers S.G. and Fraley R.T. A simple and general method for transferring genes into plants // Science. – 1985. – № 227. – P. 1229-1231.
2. Fraley R.T., Rogers S.G., Horsch R.B. and Barry G.F. Gene transfer in plants: a tool for studying gene expression and plant development // Molecular Development Biology. – 1986. – P. 15–26.
3. Бутенко Р.Г. Биология клеток высших растений in vitro и биотехнология на их основе : учеб. пособие. М. : ФБК-ПРЕСС, 1999. – 160 с.
4. Murashige T., Skoog F. A revised medium for rapid growth and bioassays with tobacco tissue cultures // Plant Physiology. – 1962. – Vol. 15. – № 13. – P. 473–497.
5. Shinoyama H., Komano M., Nomura Y., Nagai T. Introduction of Delta-endotoxin Gene of Bacillus thuringiensis to Chrysanthemum [Dendranthema × grandiflorum (Ramat.) Kitamura] for Insect Resistance // Breeding Science. – 2002. – Vol. 52. – №1. – P. 43-50.
6. Jefferson R.A., Kavanagh T.A. and Bevan M.W. Gus fusions:  $\beta$ -glucuronidase as a sensitive and versatile gene marker in higher plants. EMBO Journal. – 1987. – N.6. – P. 3901-3907.



**ОЦЕНКА РИГИДНОСТИ МАГИСТРАЛЬНЫХ АРТЕРИЙ У БОЛЬНЫХ ХРОНИЧЕСКОЙ  
СЕРДЕЧНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТЬЮ С СОХРАНЕННОЙ ФРАКЦИЕЙ ВЫБРОСА ЛЕВОГО  
ЖЕЛУДОЧКА В ТЕЧЕНИЕ 12 МЕСЯЦЕВ**

Н.А. Табакаев

Научный руководитель: профессор, д.м.н. В.В. Рябов

ГБОУ ВПО СибГМУ Минздрава России, Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050

E-mail: [mr.nikolas.pastor@gmail.com](mailto:mr.nikolas.pastor@gmail.com)

**ASSESSMENT OF ARTERIAL STIFFNESS IN PATIENTS WITH HEART FAILURE AND  
PRESERVED EJECTION FRACTION WITHIN 12 MONTH**

N.A. Tabakaev

Scientific supervisor: Prof., Dr. V.V. Ryabov

Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moscovski Trakt, 2, 634050

E-mail: [mr.nikolas.pastor@gmail.com](mailto:mr.nikolas.pastor@gmail.com)

**Annotation:** About 50% of patients (pts) with chronic heart failure (CHF) have preserved left ventricular (LV) ejection fraction (EF). There's no effective treatment for such pts, diagnostics of this syndrome is difficult. Aim of the study was the assessment of arterial stiffness in pts with CHF and preserved LV EF during 12 month period. 67 pts with CHF and preserved LV EF ( $\geq 45\%$ ) were included in cross-sectional study. Average age was  $69 \pm 9$ . Arterial stiffness was assessed by applanation tonometry during baseline and 12 month visits. All pts had optimal treatment, clinical data were analyzed. Among the enrolled pts 20 (30%) were male. NYHA class I was in 3 pts (5%), 29 (43%) and 34 (51%) pts had NYHA class II and III. 26 (39%) pts suffered myocardial infarction, 13(20%) pts suffered a stroke. For the patients with normal arterial stiffness pulse wave velocity (PWV) was  $8,3 \pm 0,9$  m/s, PWV increased during 12 month among his patients ( $1,2 \pm 1,45$  m/s,  $p=0,004$ ). Breathlessness and angina improved in 12 month among pts who had normal PWV ( $p=0,018$  and  $p<0,001$ ). Correlations between PWV and other variables were not found. Arterial stiffness increased only in pts with its normal values, but not in pts with increased arterial stiffness.

До 50% больных хронической сердечной недостаточностью (ХСН) [1], имеют сохраненную фракцию выброса левого желудочка. При этом, отсутствуют эффективные методы лечения, оценки состояния и прогрессирования ХСН у данной группы больных. Скорость распространения пульсовой волны (СРПВ) – надежный прогностический признак риска развития сердечно-сосудистых осложнений у больных данной группы [2,3]. Остается не выясненным темп изменения жесткости сосудов у больных этой группы. По этой причине мы решили провести оценку динамики жесткости магистральных артерий у больных ХСН с сохраненной фракцией выброса левого желудочка в течение 12 месяцев.

В клинико-инструментальное исследование вошли 67 больных с симптомами и признаками ХСН [4] и сохраненной фракцией выброса левого желудочка ( $>45\%$ ). Средний возраст больных составил  $69 \pm 9$  лет. В начале исследования все больные прошли процедуру апplanationной тонометрии, электрокардиографическое исследование, физикальный осмотр. Больным рекомендована оптимальная

медикаментозная терапия. Повторная аппланационная тонометрия и физикальный осмотр выполнены через 12 месяцев. Кроме того, оценивали частоту развития сердечнососудистых событий, лечение больных. Анализ клинико-инструментальных данных проводился в соответствии с экспертным согласием Van Bortel et al. [5]. Больные были разделены на две группы: группа 1 (клиническая норма) - значение СРПВ  $<10$  м/с; группа 2 (высокий риск сердечно-сосудистых осложнений) - значение СРПВ  $>10$  м/с.

Среди включённых в исследование больных, 20 (30%) оказались мужчинами. Трое больных имели I класс NYHA (5%), 29 (43%) и 34 (51%) составляли больные с классами NYHA II и III. 33 (50%) больных имели I класс ХСН по классификации Стражеско-Василенко-Ланга, 28 (42%) и 6 (9%) больных имели классы IIА и IIБ соответственно. Большинство больных (36 (54%)) имели II функциональный класс (ФК) стенокардии.

В группу 1 (СРПВ  $<10$  м/с) вошло 32 больных в возрасте от 50 до 83 лет, средний возраст больных составил  $64,7 \pm 9,0$  лет, 7 больных были мужчинами (22%). В группу 2 (СРПВ  $\geq 10$  м/с) вошли 35 больных в возрасте от 57 до 87 лет, средний возраст больных  $72,5 \pm 7,5$  лет. 13 пациентов были мужчинами (37%). Больные второй группы оказались достоверно старше больных первой группы ( $p < 0,001$ ). Больные второй группы имели более высокий функциональный класс ХСН ( $p = 0,016$ ), выявлена связь уровня СРПВ с распределением по ФК ХСН ( $r = 0,33$ ;  $p = 0,007$ ) (рисунок 1).

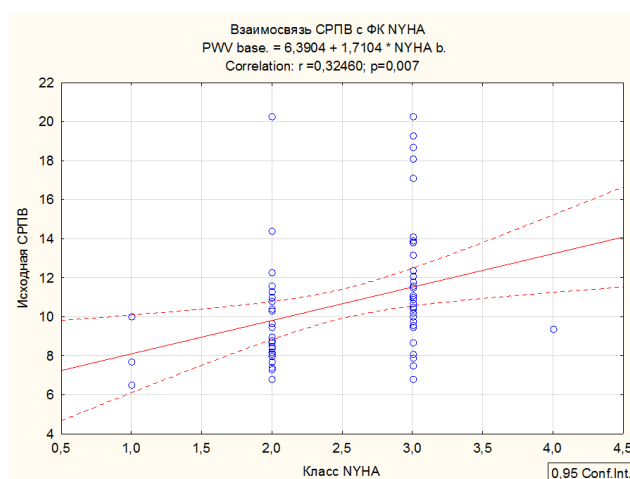


Рис. 1. Взаимосвязь уровня СРПВ с ФК NYHA

В течение года отмечается улучшение ФК одышки и стенокардии в первой группе ( $p = 0,018$  и  $p < 0,001$  соответственно), улучшается ФК одышки также в общей группе ( $p = 0,003$ ). В группе 1 отмечается улучшение класса ХСН по Стражеско-Василенко-Лангу ( $p < 0,001$ ). На визите 12 месяцев ФК ХСН по NYHA среди больных первой группы был значимо ниже, чем во второй группе ( $p = 0,016$ ), стадия ХСН среди больных второй группы оказалась выше, чем в первой группе ( $p = 0,052$ ). ФК стенокардии значимо выше в группе 2 ( $p = 0,04$ ).

Результаты аппланационной тонометрии представлены в таблице 1. На исходном визите группы 1 и 2 различались лишь по показателю СРПВ. Средняя СРПВ для первой и второй групп составила  $8,3 \pm 0,9$  м/с и  $12,8 \pm 3$  м/с соответственно. В группе 1 выявлен прирост СРПВ ( $p = 0,004$ ). Отмечено увеличение индекса аугментации, стандартизированного на ЧСС 75 в минуту ( $p = 0,04$ ). В группе 2 изменений не выявлено.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Далее была проведена оценка прироста показателей апplanationной тонометрии в течение 12 месяцев. В группе 1 значимых корреляций не выявлено. Судя по полученным данным, показатель СРПВ не всегда отражает тяжесть состояния больных, поскольку при адекватной терапии данный показатель продолжает своё возрастное увеличение, что ранее уже показано Benetos et al. [6]. Причины отсутствия ухудшения СРПВ среди больных группы высокого риска на фоне увеличения этого показателя в группе клинической нормы требуют дальнейшего разьяснения и не находят отражения в литературных источниках.

Таблица 1

## Результаты апplanationной тонометрии.

Признак	Все n=67		Группа 1 n=32		Группа 2 n=35	
	Исходное	12 мес.	Исходное	12 мес.	Исходное	12 мес.
ЧСС [мин <sup>-1</sup> ]	63±10	65±13	61±10	66±12	64±10	65±13
СРПВ [м/с]	10,7±3,2	10,9±2,8	8,3±0,9	9,5±1,6†	12,8±3	12,2±3
Индекс аугментации, стандартизированный на ЧСС 75 в минуту	27±11	31±11*	28±10	34±10††	26±12	29±12
Продолжительность выброса [%]	33±4	36±12**	33±4	38±17†††	34±4	35±5
Индекс Бакберга	163±35	150±38***	169±37	149±43	158±32	150±33

\* $p=0,017$ ; † $p=0,004$ ; \*\* $p=0,047$ ; †† $p=0,04$ ; \*\*\* $p=0,03$ ; ††† $p=0,042$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Redfield M.M. Understanding "diastolic" heart failure // N Engl J Med. – 2004. – Vol. 350. – № 19. – pp. 1930-1931.
2. Borlaug B.A. Heart failure with preserved ejection fraction: pathophysiology, diagnosis, and treatment // European Heart J. – 2011. – Vol. 32. – № 6. – pp. 670-679.
3. Paulus W.J. How to diagnose diastolic heart failure: a consensus statement on the diagnosis of heart failure with normal left ventricular ejection fraction by the Heart Failure and Echocardiography Associations of the European Society of Cardiology // Eur Heart J. – 2007. – Vol. 28. – №20. – pp. 2539-2550.
4. Senni M. Congestive heart failure in the community: a study of all incident cases in Olmsted County, Minnesota, in 1991 // Circulation. – 1998. – Vol. 98. – № 21. – pp. 2282-2289.
5. Van Bortel L.M. Expert consensus document on the measurement of aortic stiffness in daily practice using carotid-femoral pulse wave velocity // J Hypertens. – 2012. – Vol. 30. – № 3. – pp. 445–448.
6. Benetos A. Determinants of Accelerated Progression of Arterial Stiffness in Normotensive Subjects and in Treated Hypertensive Subjects Over a 6-Year Period // Circulation. – 2002. – Vol. 105. – № 10. – pp. 1202-1207

**АНАЛИЗ ОНКОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕКОМБИНАНТНОГО ШТАММА MVA ВИРУСА  
ОСПОВАКЦИНЫ, ЭКСПРЕССИРУЮЩЕГО ГЕН БЕЛКА NS1 ПАРВОВИРУСА**А. В. Ткачёва

Научный руководитель: д.б.н. Г.В. Кочнева

Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор»,

Россия, Новосибирская область, р.п. Кольцово, 630559

E-mail: tkacheva\_av@mail.ru

**ANALYSIS OF ONCOLYTIC PROPERTIES OF VACCINIA VIRUS RECOMBINANT MVA  
STRAIN EXPRESSING THE NS1 GENE OF PARVOVIRUS PROTEIN**A. V. Tkacheva

Scientific Supervisor: Dr. G.V. Kochneva

State Research Center of Virology and Biotechnology VECTOR

Russia, Novosibirsk Oblast, Koltsovo, 630559

E-mail: tkacheva\_av@mail.ru

**Annotation.** Virotherapy is a perspective area in the creation of anticancer drugs, because viruses have a natural selectivity for cancer cells and other advantages over standard methods of anticancer therapy. The purpose of research was to develop and study the properties of oncolytic recombinant MVA strain of vaccinia virus carrying transgene insertion of NS1 parvovirus protein, which specifically induces apoptosis in human cancer cells. Recombinant variant MVA was obtained using genetic engineering techniques. The presence of the transgene was confirmed by PCR and subsequent sequencing of the viral genome region. Expression of the NS1 gene was shown by Western blot analysis. Comparative study of oncolytic activity of the parent and recombinant vaccinia virus strains was performed on a panel of human tumor cells of various tissue and organ origin using the XTT reagent. It has been shown that the recombinant MVA strain with NS1 gene insertion has significantly greater cytotoxic activity for human glioblastoma U87MG cells as compared to the parent strain.

Онкологические заболевания являются одной из основных причин заболеваемости и смертности во всем мире. Существующие методы терапии опухолей характеризуются низкой эффективностью в плане предупреждения прогрессирования заболевания и побочными эффектами на организм больного. В настоящее время особенно актуальными являются работы по разработке противоопухолевых препаратов с многофункциональным механизмом действия в связи с колоссальным многообразием типов опухолей, нестабильностью либо отсутствием иммунного ответа на раковые клетки и появлением иммунодефицитных состояний при онкологических заболеваниях.

Использование онколитических вирусов — это новый подход в терапии онкологических заболеваний, основанный на естественной способности вирусов лизировать клетки, в которых он размножается.

Терапия с применением онколитических вирусов имеет ряд преимуществ перед стандартными методами противораковой терапии. Во-первых, вирусы могут быть быстро модифицированы с применением технологии рекомбинантных ДНК. Таким образом, можно быстро внедрять интенсивно появляющиеся новые знания о клеточных сигнальных путях в процессе создания онколитических вирусов. Во-вторых, непатогенные или аттенуированные природные и рекомбинантные вирусы имеют механизмы распознавания раковых клеток и обладают избирательным цитолитическим потенциалом. Также показано, что виротерапия эффективна при лечении метастазирующих опухолей, которые являются неоперабельными и/или плохо поддаются радиотерапии и обычной химиотерапии.

В настоящее время наряду с другими вирусными семействами значительное внимание уделяется использованию потенциальных возможностей вирусов семейства *Poxviridae* в борьбе с онкологическими заболеваниями. Наиболее изученным среди онколитических поксвирусов является вирус осповакцины [1].

Многочисленные природные свойства вируса осповакцины делают его перспективным онколитическим вирусом. Вирус осповакцины:

- реплицируется и лизует раковые клетки с высокой скоростью [2];
- обладает тропизмом к широкому кругу клеток, для его проникновения не требуется определенных клеточных рецепторов и инфицирование происходит эффективно путем слияния клеточной и вирусной мембран, что увеличивает эффективность заражения *in vivo* [3];
- реплицируется в цитоплазме в специфических структурах, так называемых вирусных фабриках, и никогда не интегрирует свой геном в геном хозяина [4];
- имеет большой размер генома, что позволяет встраивать до 25000 пар оснований чужеродной ДНК, не нарушая инфекционности вируса [5];
- способен системно распространяться по организму человека, что обеспечивает его эффективную доставку к отдаленным опухолям и метастазам [6];
- генетически стабилен и имеет низкую скорость спонтанного мутагенеза.

Однако вирус осповакцины является инфекционным для человека, и иногда, после вакцинации, проводимой в качестве профилактической меры по борьбе с натуральной оспой, у вакцинированных людей наблюдались серьезные осложнения [1]. Риск для здоровья человека или животных, связанный с применением данного вируса в качестве вектора, может быть снижен путем использования высокоаттенуированного (ослабленного) штамма вируса осповакцины.

MVA (modified vaccinia virus Ankara) является высокоаттенуированным вариантом вируса осповакцины за счет того, что имеет делеции большого количества факторов вирулентности [7]. В 2010 году MVA был одобрен в США и европейских странах как противооспенная вакцина для предотвращения и ликвидации последствий возможных террористических атак или других случаев угрозы натуральной оспы.

Для усиления адресности и противоопухолевых свойств MVA необходима реконструкция генома. Одним из перспективных трансгенов для повышения онколитической активности вирусов является первый неструктурный белок NS1 парвовируса крыс H-1 [8]. Белок NS1 является главным фактором, ответственным за специфическую онколитическую активность парвовирусов, и способен индуцировать апоптоз раковых, но не нормальных клеток человека. Показано, что белок NS1 парвовируса особенно

эффективен в отношении клеток глиом человека, которые наиболее трудно поддаются лечению стандартными методами противораковой терапии.

В процессе работы был получен рекомбинантный вирус на основе штамма MVA вируса осповакцины со встройкой гена апоптоз-индуцирующего белка NS1 парвовируса H-1. Наличие встройки было подтверждено методом ПЦР и секвенирования. Методом Вестерн-блоттинга показано, что происходит экспрессия гена NS1. Исследование цитолитической активности вируса MVA и его рекомбинантных вариантов проводилось на панели опухолевых клеток человека разного тканевого и органного происхождения с использованием реагента ХТТ.

Использовали панель опухолевых клеток человека различного генеза:

- 1) Huh-7.5 – клетки гепатомы человека
- 2) C33A – клетки рака шейки матки человека
- 3) MCF-7 – клетки аденокарциномы молочной железы человека
- 4) U87MG – клетки глиобластомы человека
- 5) A431 – клетки эпидермоидной карциномы человека

Оценка цитотоксической активности штаммов вируса осповакцины с использованием реагента ХТТ показала, что рекомбинантные варианты вируса MVA со встройкой гена белка NS1 имеют достоверно (на уровне значимости 95%) большую цитотоксическую активность для клеток глиобластомы человека U87MG по сравнению с исходным родительским штаммом. На остальных культурах клеток онколитическая активность рекомбинантных вариантов вируса не отличается достоверно от онколитической активности вируса дикого типа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shchelkunov, S., Marennikova, S., Moyer, R. Orthopoxviruses pathogenic for humans. // Berlin, Heidelberg, New York, Springer 2005.
2. Wein, L., Wu, J. and Kirn, D. Validation and analysis of a mathematical model of a replication competent oncolytic virus for cancer treatment: implications for virus design and delivery. // Cancer Res. – 2003. – V. 63. – P.1317–1324.
3. Moss, B. Poxvirus entry and membrane fusion. // Virology. – 2006. – V. 344. – P.48–54.
4. Moss, B. and Damon, I. Poxviridae. In: Knipe, D. M. and Howley, P. M. // Fields Virology. 5th ed. Lippincott Williams and Wilkins, Philadelphia. – 2007.
5. Smith, G. and Moss, B. Infectious poxvirus vectors have capacity for at least 25000 base pairs of foreign DNA. // Gene. – 1983. – V. 25. – P.21–28.
6. Kirn, D., Wang, Y., Liang, W. et al. Enhancing poxvirus oncolytic effects through increased spread and immune evasion. // Cancer Res. – 2008. – V. 68. – P.2071–2075.
7. Verheust, C., Goossens, M., Pauwels, K., et al. Biosafety aspects of modified vaccinia virus Ankara (MVA)-based vectors used for gene therapy or vaccination. // Vaccine. – 2012. – V. 30. – P. 2623–2632.
8. Wang, Y.Y., Liu, J., Zheng, Q. et al. Effect of the parvovirus H-1 non-structural protein NS1 on the tumorigenicity of human gastric cancer cells. // J. Dig. Dis. – 2012. – V. 13 (7). – P. 366–373.

**ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АДЕНОЗИНОМ МОНОЦИТОВ В  
КОМБУСТИОЛОГИИ**

К.В. Невская, В.С. Раздельщикова, В.В. Иванов

Научный руководитель: д.м.н. А.Э. Сазонов

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального учреждения  
«Сибирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения  
Российской Федерации

Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050

E-mail: [nevskayaksenia@gmail.com](mailto:nevskayaksenia@gmail.com)

**APPLICATION OF ADENOSINE-MODIFIED MONOCYTES IN COMBUSTIOLOGY**

K.V. Nevskaya, V.S. Razdelschikova, V.V. Ivanov

Scientific Supervisor: Dr. A.E. Sazonov

Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moscovski Trakt, 2, 634050

E-mail: [nevskayaksenia@gmail.com](mailto:nevskayaksenia@gmail.com)

*В рамках исследования изучена скорость заживления ожоговой раны у крыс линии Wistar при введении вокруг области повреждения модифицированных аденозином моноцитов. Результаты работы демонстрируют высокий регенеративный потенциал модифицированных клеток для терапии ожогов.*

Регенеративная медицина является новым направлением, базирующимся на инновационных подходах к терапии болезней. Широкие возможности применения клеточных технологий в области регенеративной медицины делают их основой для разработки подходов к терапии ожоговых ран. Наиболее перспективным направлением в лечении ожогов с использованием клеточных технологий на данный момент является применение стволовых клеток. Однако, несмотря на доказанный положительный эффект, терапия стволовыми клетками имеет широкий спектр недостатков. В связи с этим разработка альтернативных способов лечения ожогов вызывает особый интерес. Одним из возможных путей решения данной проблемы является поиск клеток с механизмом действия, сходным со стволовыми клетками. Существует все больше доказательств в пользу гипотезы о том, что регенеративный эффект стволовых клеток обусловлен секрецией широкого спектра цитокинов [1, 2], которые, в то же время, не являются уникальными и вырабатываются, хотя и в меньшей степени, также дифференцированными клетками периферической крови. Так, например, широким спектром секретируемых цитокинов обладают моноциты. Их легко выделить из крови человека в количестве, достаточном для культивирования и последующей аутологической трансплантации.

Так как уровень секреции цитокинов моноцитами недостаточно высок, целесообразным является исследование путей и механизмов, позволяющих изменять их экспрессионную и секреторную активность. В ряде исследований было продемонстрировано, что эндогенный пуриновый нуклеотид аденозин способен стимулировать продукцию цитокинов различными клетками, в том числе моноцитами [3, 4]. Научной концепцией настоящего исследования является предположение о том, что модифицированные аналогом аденозина 5'-N-этилкарбоксамидоаденозином (NECA) моноциты будут



обладать измененным цитокиновым профилем, вследствие чего стимулировать регенеративные процессы в поврежденной ткани на модели ожоговой раны.

Цель исследования: изучение регенеративного потенциала модифицированных аденозином моноцитов при ожоговой ране.

Оценку регенеративного потенциала модифицированных аденозином моноцитов проводили в экспериментах *in vivo* на 108 крысах самцах линии Wistar массой 200-230 г. Животных содержали в условиях вивария на стандартной диете, предусматривающей свободный доступ к воде и пище. Содержание и все манипуляции, которым подвергались животные, соответствуют правилам лабораторной практики (GLP) и Приказу МЗ РФ №267 от 19.06.2003г. «Об утверждении правил лабораторной практики» и Федеральному Закону «О защите животных от жестокого обращения» от 01.09.1997 г.

Кровь у крыс забирали методом кардиопункции в стерильные вакуумные пробирки с гепарином. Выделение мононуклеарной фракции из гепаринизированной крови проводили с использованием градиентного центрифугирования на градиенте фиколла, моноциты выделяли методом адгезии к пластику. Для стимуляции клеток добавляли негидролизуемый аналог аденозина - NECA в концентрации 100 мкМ и инкубировали 72 часа в CO<sub>2</sub> - инкубаторе во влажной атмосфере 5% CO<sub>2</sub> при +37°C. В качестве контроля к клеткам добавляли растворитель NECA – диметилсульфоксид (DMSO).

Термический ожог моделировали у предварительно наркотизированных животных контактным способом с поражением поверхности кожи с помощью металлического стержня с постоянной температурой накаливания 200°C при времени экспозиции 10 сек. В результате воздействия у животных формировался ожог IIIб степени площадью 4,9 см<sup>2</sup>. После моделирования ожога методом случайной выборки животных делили на 3 группы (по 20 в каждой): 1й группе (контрольной) вокруг раны, отступая от краев раны 5 мм, стерильно вводили 1 мл физиологического раствора; 2й группе - суспензию моноцитов, инкубированных с DMSO; 3й группе - суспензию моноцитов, стимулированных NECA. Ожоговая рана у всех животных в течение первых 3 суток была закрыта стерильной повязкой на нетканой основе («Silkofix», Египет). После нанесения ожога крысы содержались в индивидуальных клетках. Через 3, 7, 14 и 21 сутки по 5 крыс каждой группы подвергали CO<sub>2</sub>-асфиксии. Планиметрический анализ области повреждения проводили с использованием компьютерной программы ImageJ.

В рамках проведенного исследования была определена площадь дефекта кожных покровов животных на различных сроках регенерации ожоговой раны (таблица 1). К 21 суткам эксперимента во всех экспериментальных группах наблюдалась положительная динамика, причем в группе введения аденозин-модифицированных моноцитов площадь ожоговой раны была наименьшей. Максимальное уменьшение площади ожоговой раны по сравнению с 1 сутками происходило в группе введения модифицированных моноцитов – на 96,9%, в то время как в контрольной группе она уменьшилась на 77,4%; в группе введения немодифицированных моноцитов – на 73,4%. Необходимо отметить, что только в группе животных, которым вводили модифицированные аденозином моноциты, наблюдалось восстановление волосяного покрова (рисунок 1).

Таблица 1

Площадь ожоговой раны у экспериментальных животных. Ме ( $Q_{25}$ - $Q_{75}$ ), см<sup>2</sup>

Экспериментальные группы	Сутки			
	3	7	14	21
Контрольная группа	4,61 (4,35-5,14)	4,65 (4,01-4,98)	3,09 (2,11-3,91)	1,11 (1,04-1,50)
Опытная группа 1 (введение моноцитов)	4,80 (4,54-5,52)	5,06 (4,79-5,36) *	2,63 (1,65-4,33)	1,30 (0,29-1,54)
Опытная группа 2 (введение аденозин-модифицированных моноцитов)	4,62 (3,71-5,00)	4,41 (3,67-4,74) **	2,43 (1,33-2,85)	0,15 (0,00-0,43) *,**

Примечание:

\*  $p < 0,05$  по сравнению показателями животных контрольной группы

\*\*  $p < 0,05$  по сравнению показателями животных опытной группы 1



Рис. 1. Состояние ожоговой раны у крыс на 21 сутки эксперимента  
(а – с введением физиологического раствора; б – с введением немодифицированных моноцитов;  
в – с введением аденозин-модифицированных моноцитов)

Таким образом, введение модифицированных аденозином моноцитов вокруг области ожоговой раны у крыс способствует не только ускорению заживления дефекта кожных покровов, но и восстановлению волосяного покрова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horwitz, E.M., Pranthier W.R. Cytokines as the major mechanism stem cell clinical activity: expanding of spectrum of cell therapy // *Isr. Med. Assoc. J.* – 2009. – Vol. 11, N 4. – P. 209-211.
2. Da Silva Meirelles L., Fontes A. M., Covas D. T., Caplan A. I. Mechanisms involved in the therapeutic properties of mesenchymal stem cells // *Cytokine Growth Factor Rev.* – 2009. – Vol. 20. – P. 419–427.
3. Gessi S., Fogli E., V. Sacchetto et al. Adenosine Modulates HIF-1 $\alpha$ , VEGF, IL-8, and Foam Cell Formation in a Human Model of Hypoxic Foam Cells // *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* – 2010. – V. 30. – P. 90-97.
4. Ondrackova P., Kovaru H., Kovaru F. et al. Adenosine modulates LPS-induced cytokine production in porcine monocytes // *Cytokine.* – 2013. – Vol. 61, N 3. – P. 953-961.

**ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ЯДЕР ЦИСТОЦИТОВ *CALLIPHORA*  
*ERYTHROCEPHALA* MG. (DIPTERA: CALLIPHORIDAE)**

Д.А. Федоришин, Т.В. Ананьина

Научный руководитель: к.б.н. Т.В. Ананьина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [strix187@yandex.ru](mailto:strix187@yandex.ru)

**SPATIAL ORGANIZATION OF CYSTOCYTES NUCLEUS IN *CALLIPHORA*  
*ERYTHROCEPHALA* MG. (DIPTERA: CALLIPHORIDAE).**

D.A. Fedorishin, T.V. Anan'ina

Scientific Supervisor: PhD T.V. Anan'ina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [strix187@yandex.ru](mailto:strix187@yandex.ru)

**Annotation.** We have carried out the analysis of areas of condensed chromatin in the nuclei of the cystocytes in *Calliphora erythrocephala* Mg. (Diptera: Calliphoridae). The differences in their morphology and location has been shown. We have researched the location and morphology of the territory of the nucleolar chromosome 6 and the nucleolus.

Пространственная организация ядер стволовых и делящихся клеток является начальным шаблоном, из которого формируется пространственная организация ядер дифференцированных клеток. У двукрылых насекомых с политрофным мероистическим типом оогенеза ооцит формируется в результате функционирования группы клеток (цисты). Ооцит и связанные с ним питающие клетки происходят от одного предшественника – стволовой клетки, в результате серии митотических делений. На начальных стадиях формирования цисты недифференцированные диплоидные клетки (цистоциты) имеют схожую морфологию ядер. В процессе дифференцировки хроматин ооцита конденсируется в кариосферу, а хромосомы питающих клеток многократно редуплицируются. Наше исследование было посвящено изучению пространственной организации ядер цистоцитов. Понимание пространственной организации недифференцированных клеток является предпосылкой к пониманию механизмов становления пространственной организации хроматина в процессе дифференцировки. Целью исследования было изучение пространственной локализации внутриядерных структур. Для достижения цели решались следующие задачи: 1. выявить области конденсированного хроматина; 2. изучить морфологию и локализацию в ядре ядрышкообразующей хромосомы и ядрышка. Объектом исследования были клетки яичников мухи *Calliphora erythrocephala* Mg. (Diptera: Calliphoridae).

Изучались ядра цистоцитов – клеток, формирующихся в яичниках в передней части овариолы – гермарины. В зависимости от стадии формирования цисты гермарины разделяют на регионы (Рис. 1А). В регионе 1 находятся стволовые клетки и происходят митотические деления клеток, в результате которых формируются цисты. После окончания митотических делений цисты смещаются в регион 2а. Затем

происходит изменение формы цисты и она смещается в регион 2b. В регионе 3 будущий ооцит выдвигается вперед, трофоциты группируются за ним, циста приобретает форму грозди и отпочковывается как новая яйцевая камера [1].

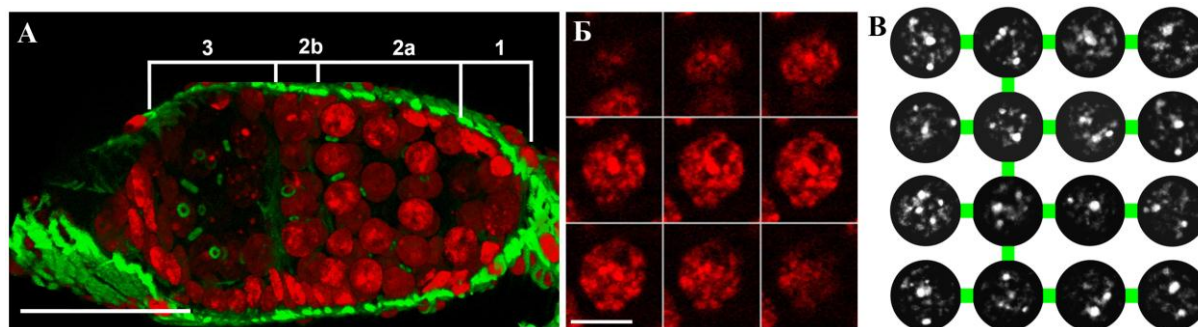


Рис. 1. Ядра цистоцитов из гермария *C. erythrocephala*. Хроматин окрашен DAPI (красный); F-актин окрашен фаллоидином-FITC (зеленый).

A – гермарий *C. erythrocephala* 1, 2a, 2b, 3 – регионы гермария. Масштаб – 40 мкм;

B – галерея оптических срезов ядра цистоцита из региона 2a гермария. Масштаб – 5 мкм;

V – реконструкция связей цистоцитов в цисте из региона 2a и морфология их ядер после программной коррекции интенсивности сигнала DAPI. Масштаб – 5 мкм.

Одним из методов выявления конденсированного хроматина является окраска флуоресцентным красителем DAPI, который окрашивает весь хроматин, но особо интенсивно окрашиваются АТ-богатые районы хромосом. Хроматин в интерфазных ядрах цистоцитов *C. erythrocephala* представлен рыхлыми скоплениями, заполняющими все пространство ядра (Рис. 1B). После программной (AxioVision 4.7) коррекции интенсивности сигнала DAPI в ядрах проявляются интенсивно окрашенные, плотные и компактные районы конденсированного хроматина (гетерохроматиновые области). Методом 3D-реконструкций ядер цистоцитов было показано, что клетки отличаются количеством, размером и расположением гетерохроматиновых областей внутри ядра. Чтобы ответить на вопрос, отличаются ли по этому признаку клетки в пределах одной цисты, нам было необходимо реконструировать связи между клетками цист. Для этого гермарии окрашивали фаллоидином-FITC, который специфично связывается с фибриллярным актином (F-актином). F-актин присутствует в кольцевых каналах – структурах, которые формируются в области перетяжки во время неполного цитокинеза клеток цисты. Окрашивая кольцевые каналы, мы получаем возможность реконструировать связи между клетками цисты и определять, к какой цисте относится та или иная клетка. Была проведена реконструкция 20 цист и проанализирована морфология ядер цистоцитов. Оказалось, что даже соседние (произошедшие в результате одного митоза) клетки в цисте отличаются количеством, размером и расположением гетерохроматиновых областей (Рис. 1B).

Хромосома 6 *C. erythrocephala* является ядрышкообразующей [2]. Мы изучали расположение хромосомы 6 *C. erythrocephala* в ядрах диплоидных цистоцитов из региона 2 гермария. Для визуализации хромосомы 6 был использован метод FISH зонда из ДНК-библиотеки хромосомы 6 на ядра цистоцитов. Были проанализированы 100 ядер. В 89 ядрах хромосомные территории гомологичных шестых хромосом были представлены одной локальной, компактной областью в центральной части ядра (Рис. 2A). В 12-ти ядрах выявилось две контактирующие между собой области гибридизации ДНК-зонда (Рис. 2B).

Для визуализации ядрышка был использован метод иммунофлуоресцентного окрашивания антителами, имеющими сродство к белку ядрышка – фибрилларину [3].

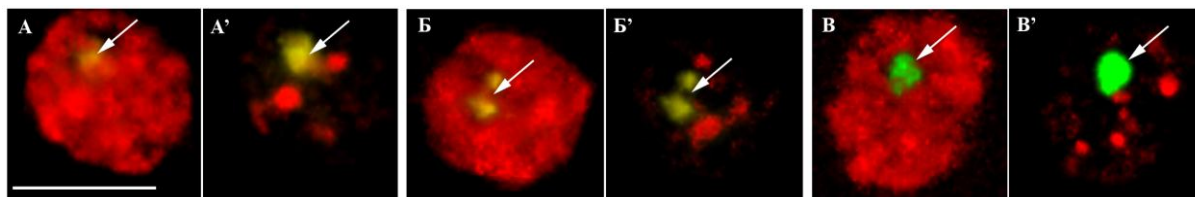


Рис. 2. Ядрышкообразующая хромосома 6 и ядрышко цистоцита. Масштаб – 5 мкм. Красный – хроматин (окрашен DAPI); желтый – хромосома 6, зеленый – ядрышко (указаны стрелками).

А – одиночная область гибридизации зонда с хромосомой 6;

Б – двойная область гибридизации зонда с хромосомой 6;

В – ядрышко цистоцита.

А', Б', В' – Соответствующие ядра после программной коррекции интенсивности сигнала DAPI.

Было показано, что в цистоцитах *C. erythrocephala* имеется одно ядрышко, которое имеет близкую к сферической форму и расположено в центральной области ядра (Рис. 2В).

Митотические циклы цистоцитов во время формирования цисты синхронизированы [4]. Различия в количестве и расположении гетерохроматиновых областей в ядрах цистоцитов, относящихся к одной цисте, вероятно, является результатом некоторой рассинхронизации синтетических процессов, протекающих в этих ядрах во время интерфазы. Выявлено, что в диплоидных цистоцитах на стадии интерфазы хромосомные территории гомологичных ядрышкообразующих хромосом объединены или располагаются рядом в центральной области ядра. Такое объединение сохраняется после начала политенизации хромосом питающих клеток на последующих стадиях оогенеза [5].

Исследование проводилось при финансовой поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» и частичной поддержке гранта Президента РФ НШ-1279.2014.4.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ананьина Т.В., Ведерников А.Е., Ходжанов А.Э., Стегний В.Н. Развитие овариол и структур цитоскелета трофоцитов *Calliphora erythrocephala* Mg. (Diptera: Calliphoridae) // Цитология. – 2010. – Т. 52, № 2. – С. 110–116.
2. Kokhanenko A.A., Anan'ina T.V., Stegnyy V.N. Localization of rRNA genes in the nuclear space of *Calliphora erythrocephala* Mg. nurse cells during polytenization // Protoplasma. – 2014. – Vol. 251. – P. 93–101.
3. Sharakhova M.V., George P., Brusentsova I.V. et al. Genome mapping and characterization of the *Anopheles gambiae* heterochromatin // BMC Genomics. – 2010. – Vol. 11. – P. 459.
4. Огиенко А.А., Федорова С.А., Баричева Э.М. Основные аспекты развития половой системы самок *Drosophila melanogaster* // Генетика. – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1341–1357.
5. Kokhanenko A.A., Anan'ina T.V., Stegnyy V.N. The changes in chromosome 6 spatial organization during chromatin polytenization in the *Calliphora erythrocephala* Mg. (Diptera: Calliphoridae) nurse cells // Protoplasma. – 2013. – Vol. 250. – P. 141–149.



«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»  
**ВЫЯВЛЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ (ISSR) ПОМОГАЮЩИХ В ОПРЕДЕЛЕНИИ  
ВИДОВОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ РАСТЕНИЙ ИЗ РОДА EQUISETUM L**

Д.С. Феоктистов, И.И. Гуреева

Научный руководитель: профессор, д. б. н. И.И. Гуреева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 39, 634050

E-mail: [feoktistovdmity@gmail.com](mailto:feoktistovdmity@gmail.com)

**DETECTION OF GENETIC MARKERS (ISSR) THAT ASSISTS IN DIAGNOSIS OF PLANT SPECIES IN  
GENUS EQUISETUM L**

D.S. Feoktistov, I.I. Gureeva

Scientific Supervisor: prof., Dr. I.I. Gureeva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 39, 634050

E-mail: [feoktistovdmity@gmail.com](mailto:feoktistovdmity@gmail.com)

**Annotation.** The suitability of “inter-simple sequence repeats” (ISSR)–PCR as a diagnostic characters for differentiation of *Equisetum* taxa is described in this paper. Two Siberian species and one interspecific hybrid are included to this study: *E. pratense* Ehrh., *E. sylvaticum* L. and *E. x mildeanum* Rothm. The ISSR fingerprints patterns are very typical for both species. The most informative primers and basic genetic diversity characters are described.

Хвощовые относятся к числу наиболее древних групп высших растений, история которых восходит к девонскому периоду палеозоя. По своей древности они, вероятно, уступают только Rhyniophyta и Lycopodiophyta и имеют приблизительно один геологический возраст с Polypodiophyta [1]. Показателем древности группы является и то, что в настоящее время хвощи начитывают всего около 15 видов по наиболее принятой системе, разработанной монографом рода американцем Хоком [2], распространённых в основном в умеренных широтах.

Более ранние работы приводили гораздо большее число видов (до 38) [3]. Это происходило главным образом из-за того, что многие таксоны обладают огромной фенетической пластичностью (например, *E. arvense*), а также из-за большого числа межвидовых гибридов, которые не всегда адекватно документировались. На данный момент описано 18 скрещиваний между 15 видами, что добавляет 18 новых гибридных таксонов [4,5]. В связи с этим для более точного определения видовой принадлежности растений этого рода необходимо уточнить его диагностические признаки. Изначально определение хвощей основывалось на морфологических, анатомических и на некоторых микро-морфологических признаках. Данные признаки до сих пор используются для идентификации видов, однако, они не всегда помогают при сложных таксономических случаях – когда образец имеет промежуточные признаки между двумя разными видами. Изучение ультраструктуры поверхности стеблей также даёт положительный результат при выявлении диагностических признаков [6,7], однако, он не всегда применим из-за отсутствия дорогостоящего оборудования и длительной подготовки образцов. Для разделения разных таксонов растений также можно использовать методы геносистематики. Одним из таких методов является ISSR. Этот

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

метод был использован некоторыми авторами для определения гибридов и изучения вопросов систематики как для папоротников [8] так и для хвощей [9].

В качестве праймеров для ISSR-анализа полиморфизма ДНК в ПЦР используют короткие ди- и тринуклеотидные микросателлитные повторы. Такие праймеры позволяют амплифицировать фрагменты ДНК, которые находятся между двумя достаточно близко расположенными инвертированными микросателлитами (как правило, это уникальная ДНК). В результате амплифицируется большое число фрагментов, представленных на электрофореграмме дискретными полосами (ISSR-фингерпринтинг). Полученные паттерны ПЦР-продуктов видоспецифичны. В геномах растений количество микросателлитных повторов очень велико, что делает этот метод удобным для генетического анализа. Микросателлитные последовательности окружают многие гены и могут быть использованы как якорные к этим генам, ISSR-маркирование не требует предварительного знания нуклеотидной последовательности исследуемой ДНК [10]. Метод обладает хорошей воспроизводимостью и может быть с успехом использован для выявления межвидовой и внутривидовой генетической изменчивости, идентификации видов, популяций, линий, а в ряде случаев и для индивидуального генотипирования.

ДНК выделялась из гербарного материала с использованием DiamondDNA Genomic DNA Extraction Kit (Россия). Реакционная смесь содержала однократный ПЦР-буфер, 0,4 mM MgCl<sub>2</sub>, 0,6 mM dNTP, 5 единиц активности Taq ДНК-полимеразы (Thermo Scientific), 2 пмоль ISSR-праймера и деионизированную воду до объема 15 мкл. Амплификацию проводили в программируемом термоциклере MJ Mini™ Personal Thermal Cycler (Bio-Rad, США). Условия амплификации: первичная денатурация ДНК – 3 мин при 94°C, затем 35 циклов, включающих три этапа: 30 с при 94°C, 30 с с оптимальной температурой отжига праймера, 1 мин при 72°C; финальная достройка цепей – 10 мин при 72°C, затем охлаждение до 10°C в течении 10 минут. Продукты амплификации разделяли в 2%-ном агарозном геле в однократном TAE-буфере (0,04 M трис-ацетат, 0,002 M ЭДТА) при напряжении 80 V, окрашивали бромистым этидием (1 мкг/мл), визуализировали в ультрафиолетовом свете и фотодокументировали.

Наличие амплифицированных фрагментов ДНК в гелях устанавливали по интенсивности окраски. Для дальнейшего определения длины амплифицированных фрагментов ДНК в крайние дорожки геля вносили стандарт (ДНК - маркер 100bp+ производство Thermo Scientific), с фрагментами известной длины.

ISSR профили анализировались по наличию (1) или отсутствию (0) полос на геле. Для создания матрицы характеризующей генетические профили исследуемых образцов использовали пакет программ Adobe photoshop CS6 и Microsoft Office Excel.

Математическую обработку данных проводили в программе PAST и FAMD. Для обработки матриц использовались метод многомерного шкалирования и метод ближайшего соседа.

Всего было проверено около 17 ISSR маркеров (M1, M2, M3, M6, M11, UBC840, 17898B, HB10, HB12, 898B, UBC827, 814, 844A, UBC807, UBC881, UBC873, UBC867) на 18 растениях взятых из естественных популяций произрастающих в Омской области недалеко от поселка Усть-Ишим. Праймеры амплифицировавшие наибольшее количество фрагментов описаны в таблице 1.

Таблица 1

Эффективность выявленных ISSR-праймеров для 3 таксонов рода *Equisetum*.

Название и последовательность праймера.	Количество амплифицированных фрагментов.	Число полиморфных фрагментов.	Полиморфность маркера.
M1 (CAAGAGAGAGAGA)	19	17	89,5 %
M6 (GATGAGTCCTGAGTAA)	21	20	95,2 %



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

UBC840 (GAGAGAGAGAGAGAGAYT)	15	15	100 %
17898B (CACACACACACAGT)	13	10	76,9%
UBC873 (GACAGACAGACAGACA)	28	24	85,7%

Из 17 протестированных ISSR-праймеров выявлены пять эффективных для анализа полиморфизма ДНК хвощей. Выполнен сравнительный анализ генетических структур по полилокусным спектрам продуктов амплификации ISSR-маркеров двух видов и одного гибрида хвоща. Анализ ISSR-спектров растений природных популяций хвощей выявил 96 амплифицированных фрагментов ДНК, из которых 86 полиморфны.

Наибольшее число локусов выявил праймер UBC873 (GACA)<sup>4</sup>. Показано, что структурные элементы генома лиственницы, фланкированные ACA-повторами, представлены с большей частотой, чем участки, фланкированные GT-повторами. Праймеры M1 и M6 выявили сходные спектры по диапазону длин ампликонов, но отличия по доле полиморфных локусов.

Таким образом, сравнительный анализ генетических структур по полилокусным спектрам продуктов амплификации ISSR-маркеров различных популяций хвощей позволил установить в геноме этого вида наличие определенных микросателлитных повторов позволяющих с достаточной точностью отличить данные виды растений и их сочетания в популяциях и определили основные параметры генетического разнообразия популяции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тахтаджян А.Л. Общая характеристика отдела папоротникообразных (Polypodiophyta) // Жизнь растений. М.: Просвещение. 1978. Т. 4. С. 317–335.
2. Hauke RL A taxonomic monograph of Equisetum subgenus Equisetum// Nova Hedwigia – 1978 – №30 – P. 385–455
3. Schaffner J.H. North American species of Equisetum north of Mexico// Amer Fern J – 1921 – №11 – P. 65–75
4. Duckett J.G. An experimental study of the reproductive biology and hybridization in the European and North American species of Equisetum// Bot J Linn Soc - 1979 - №79 – P. 205–229
5. Page C.N. The ferns of Britain and Ireland, 2nd edn. – Cambridge: University Press, 1997 – 436 P.
6. Dayanandan P, Kaufmann P.B. Stomata in Equisetum // Canad J Bot . - 1973. - №51. - P. 1555–1564.
7. Page C.N. An assessment of inter-specific relationships in Equisetum subgenus Equisetum// New Phytol – 1972 – №71 – P. 355–369
8. Thomson J.A., Chikuni A.C., McMaster C.S. The taxonomic status and relationships of bracken ferns (Pteridium: Dennstaedtiaceae) from sub-Saharan Africa// Bot J Linn Soc – 2005 – №148 – P. 311–321
9. Brune T., Thiv M., Haas K., Equisetum (Equisetaceae) species or hybrids? ISSR fingerprinting profiles help improve diagnoses based on morphology and anatomy// Plant Syst Evol – 2008 – №274. – P. 67–81 DOI 10.1007/s00606-008-0028-9
10. Календарь Р.Н., Глазко В.И. Типы молекулярно-генетических маркеров и их применение // Физиол. и биохим. культ. растений. – 2002. – № 4. – С. 279–296.

**ШИРОКОГЕНОМНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЛЕЛЬНОГО ИМБАЛАНСА В ОПУХОЛИ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ НЕОАДЬЮВАНТНОЙ ХИМИТЕРАПИИ**М.М. Цыганов<sup>1,2</sup>, М.К. Ибрагимова<sup>1</sup>, И.В. Дерюшева<sup>1</sup>

Научный руководитель: д.б.н. Н.В. Литвяков

<sup>1</sup>Томский НИИ онкологии, Россия, г. Томск, пер. Кооперативный 5, 634050<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050E-mail: [TsyanovMM@yandex.ru](mailto:TsyanovMM@yandex.ru)**GENOMIC APPROACH IN THE RESEARCH OF ALLELIC IMBALANCE IN BREAST TUMORS DURING THE COURSE OF NEOADJUVANT CHEMOTHERAPY**M.M. Tsyanov<sup>1,2</sup>, M.K. Ibragimova<sup>1</sup>, I.V. Deryusheva<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Doctor of Sc., N.V. Litviakov

<sup>1</sup>Tomsk Cancer Research Institute, Russia, Tomsk, Kooperativny Street, 5, 634050<sup>2</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina av., 36, 634050E-mail: [TsyanovMM@yandex.ru](mailto:TsyanovMM@yandex.ru)

**Annotation.** Normal genetic variability due to single nucleotide polymorphism (SNP) is one of the factors determining the level of the individual variability of the tumor. Characteristic feature of SNP is a so-called phenomenon of allelic imbalance (AI) and a special case of it - loss of heterozygosity (LOH), where the loss of one allele of a heterozygous genotype and decrease heterozygous genotype frequencies in comparison with genomic DNA are detected. Majority of the studies devoted to allelic imbalance in breast tumors focused on study of one or a few genes. In our study microarray CytoScan™ HD Array genotypes were used to compare all SNPs in tumor tissue prior to treatment and after neoadjuvant chemotherapy (NCT) in 26 patients. It was found that frequency of genotype inversions significantly associated to NCT. There was a tendency towards correlation in frequency of genotype inversions and 5-years metastasis-free survival in breast cancer patients.

Для однонуклеотидного полиморфизма – SNP (SNP – Single Nucleotide Polymorphism) характерно явление аллельного имбаланса (АИ). Его частный случай - потеря гетерозиготности (Loss of heterozygote – LOH), при которой происходит утрата (структурная или функциональная) одного из аллелей гетерозиготного генотипа, и в результате чего наблюдается уменьшение детектируемых частот гетерозиготных генотипов в опухолевой ткани по сравнению с геномной ДНК в строме. Аллельный имбаланс может быть результатом аллельных делеций (потери одной из копий данного локуса), или амплификации одного из аллелей [1]. Согласно двухударной модели канцерогенеза А. Knudson для инактивации генов-супрессоров необходимо два последовательных мутационных события – утрата одного аллеля в результате LOH и соматические мутации либо метилирование в другом аллеле [2]. АИ и LOH могут приводить к активации онкогенов и инактивации опухолевых генов-супрессоров, что может провоцировать неконтролируемый рост клеток и метастазирование [3]. В настоящее время, АИ и LOH изучены и показаны для многих генов при различных опухолях [4, 5]. В крупном исследовании греческие и немецкие авторы показали наличие АИ для таких генов как: *EGFR*, *TERT*, *TP53*, *CASP8*, *PARP2*, *GATA3*

и *BRCA1* [6]. Таким образом, большинство авторов явление аллельного имбаланса в опухоли молочной железы в рамках одного или нескольких генов, и, как правило, связывали его с процессом канцерогенеза в исследованиях по типу случай-контроль. Явление АИ в процессе химиотерапии (ХТ) и тем более в широкогеномном формате никогда ранее не изучалось. Целью настоящей работы было широкогеномное исследование аллельного имбаланса в опухоли молочной железы при проведении неoadъювантной химиотерапии (НХТ).

В исследование было включено 26 больных РМЖ со стадией ПА – ПС, получавших в 2006-2010 годах лечение в клинике Томского НИИ онкологии. Больные в неoadъювантном режиме получали 2-4 курса ХТ по схемам FAC или CAH. Затем проводилась операция и 2 курса адъювантной химиотерапии по схеме FAC, лучевая терапия и/или гормональное лечение назначались по показаниям. ДНК из 26 парных образцов до лечения и операционных образцов выделяли с помощью набора QIAampDNA miniKit (Qiagen, Germany). Микроматричный анализ проводили на ДНК-чипах высокой плотности фирмы Affymetrix (USA) CytoScan™ HD Array, которые содержат более 750 тыс. SNP. После микроматричного анализа проводили сравнение генотипов по SNP ДНК опухолевой ткани до лечения и после НХТ у каждого пациента и регистрировали аллельный имбаланс как изменение генотипов опухолевой ткани (AA→AB, AB→AA, BB→AB, AB→BB) в процессе терапии. Для анализа безметастатической выживаемости использовался метод Каплана-Майера. Сравнение частот по качественным признакам проводили при помощи двухстороннего критерия Фишера.

Частота АИ в опухоли молочной железы при проведении НХТ сильно варьировала в пределах 0,9%-66,5% от всех изученных SNP (6850 – 497979 SNP). Для каждого пациента была рассчитана частота смены генотипов (гомозиготного генотипа в гетерозиготный и, наоборот) в процентах от всех смены. Изменения дикого или мутантного генотипов в гетерозиготный (AA или BB→AB) объединяли в одну группу; вторую группу составила сумма смены гетерозиготного генотипа в гомозиготный дикий генотип или мутантный (AB→AA или BB). В среднем, для первой группы частота аллельного имбаланса составила  $44,9 \pm 6,4\%$ , для второй –  $55,1 \pm 6,4\%$  от всех изменений генотипов SNP в процессе НХТ. Нами было установлено, что с направлением АИ статистически значимо ассоциирован эффект НХТ. В группе пациентов с частичной регрессией чаще происходит АИ в направлении смены гомозиготного генотипа в гетерозиготный (AA или BB→AB) (9/14, 64% случаев). Предполагается, что это происходит из-за повышения стромально-паренхиматозного соотношения в опухоли и увеличения представленности стромы, которая является носителем нормального гетерозиготного генотипа. Тогда как для пациентов с отсутствием ответа на НХТ (со стабилизацией или прогрессированием), наблюдается обратная картина. У всех этих пациентов (12/12 случаев) происходит АИ в направлении смены гетерозиготного генотипа в гомозиготный (AB→AA или BB) ( $p=0,00071$ ), т.е. наблюдается снижение стромально-паренхиматозного соотношения и представленность опухолевой паренхимы, с мутантным генотипом, возрастает. АИ в процессе химиотерапии на уровне выраженной тенденции (Log-rank test,  $p=0,062$ ) связан с 5-ти летней безметастатической выживаемостью (Рисунок 1). У пациентов с АИ в направлении смены гетерозиготных генотипов в гомозиготные наблюдается низкая безметастатическая выживаемость, в то время как у больных с инверсией гомозиготных генотипов в гетерозиготные отмечена 100% выживаемость ( $p=0,062$ ), и такой тип аллельного имбаланса является благоприятным прогностическим признаком.

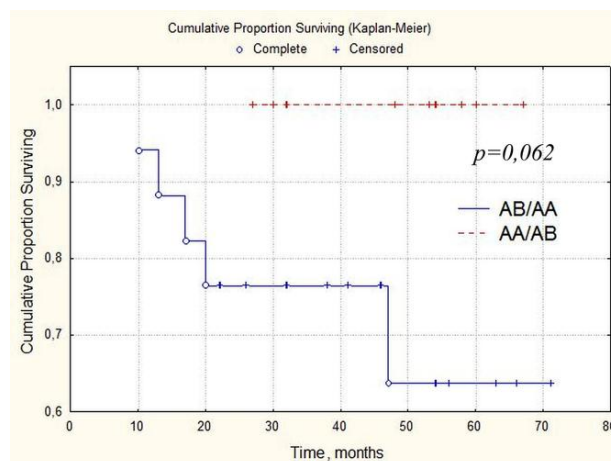


Рис. 1. Безметастатическая выживаемость больных РМЖ при различном направлении АИ

Аллельный имбаланс в опухоли молочной железы в процессе НХТ является массовым явлением и может затрагивать до 67% SNP. АИ может происходить в направлении смены гомозиготных генотипов на гетерозиготные, что ассоциировано с хорошим ответом на лечение и 100% безметастатической выживаемостью. По-видимому, это можно объяснить тем, что смена гомозиготных генотипов на гетерозиготные обусловлена частичным уничтожением опухолевых клеток под действием химиопрепаратов, в результате чего, происходит увеличение представленности стромы. Таким образом, на фоне мутантной опухолевой ДНК начинает преимущественно детектироваться нормальная геномная ДНК стромы, вероятно, имеющая более высокую частоту гетерозиготных генотипов. АИ в направлении смены гетерозиготных генотипов на гомозиготные в процессе НХТ, напротив, сопряжен с отсутствием ответа на химиотерапию, метастазированием и обусловлен появлением новых мутантных опухолевых клонов, имеющих высокую представленность в опухоли. В этом случае, преимущественно, детектируется мутантная опухолевая ДНК на фоне нормальной ДНК стромы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tamura G. Alterations of tumor suppressor and tumor-related genes in the development and progression of gastric cancer // World journal of gastroenterology: WJG. – 2006. – Vol. 12 (2). – p. 192-198.
2. Knudson A.G. Mutation and cancer: statistical study of retinoblastoma // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1971. – Vol. 68 (4). – p. 820-823.
3. Chen Y. and Chen C. DNA copy number variation and loss of heterozygosity in relation to recurrence of and survival from head and neck squamous cell carcinoma: a review // Head & neck. – 2008. – Vol. 30 (10). – p. 1361-1383.
4. Okudela K. et al. Allelic Imbalance in the miR-31 Host Gene Locus in Lung Cancer-Its Potential Role in Carcinogenesis // PloS one. – 2014. – Vol. 9 (6).
5. Fleming J.L. et al. Allele-specific imbalance mapping identifies HDAC9 as a candidate gene for cutaneous squamous cell carcinoma// International Journal of Cancer. – 2014. – Vol. 134 (1). – p. 244-248.
6. Kotoula V. et al. Investigating the clinical relevance of genomic characteristics in luminal and b breast cancer (BC) // Annals of Oncology. – 2014. – Vol. 25 (suppl 4) – p. iv87-iv87

**ОСОБЕННОСТИ РЫНКА МЕДИЦИНСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В  
РОССИИ И В МИРЕ**

М.А. Чиков, Н.А. Редчикова, П.П. Щетинин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [chikov@sibmail.com](mailto:chikov@sibmail.com)

**FEATURES OF THE MODERN MARKET OF MEDICAL COMPOSITES IN RUSSIA AND THE  
WORLD**

M.V. Chikov, N.A. Redchikova, P.P. Shchetinin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [chikov@sibmail.com](mailto:chikov@sibmail.com)

***Annotation.** This paper addresses the state of the modern market of medical composites and its influence upon innovation and technological development. The major market development trends are studied by means of qualitative and quantitative analysis of production sector data in Russia and in the world. The main obstacles for more intensive development of the market in Russia are analyzed. These comprise legislative, infrastructural, logistical, and institutional ones. The authors give an overview on the market leaders and determine their competitive position. The key parameters of demand and supply in the market are revealed both on a global and regional scale. The authors have set up a projection model for the market's development, have assessed its capacity and have determined its development pathways.*

Композиционные материалы известны уже несколько тысячелетий, однако наиболее широкое коммерческое распространение они получили в последние три десятилетия. Композиты активно используются в таких отраслях как авиастроение, автомобилестроение, строительство, медицина, спортивный инвентарь и др. Глобальный тренд в развитии nanoиндустрии и рынка композиционных материалов и технологий в частности состоит в том, что более 80% приоритетных разработок объектов новой техники в ведущих областях экономики (в том числе в медицине) будет определяться именно переработкой новых материалов и их использованием при создании эффективных энерго- и ресурсосберегающих технологий производства, что, в свою очередь, является важным условием перехода промышленных предприятий на новый технологический уклад.

По оценкам экспертов объем мирового рынка композиционных материалов составляет 12 млн. тонн в год, что в денежном выражении составляет не менее 700 млрд. евро. Кроме того по оценкам ведущего информационного агентства в области композитных материалов (*JEC Composites*), данный рынок будет расти в среднем на 4% ежегодно. В настоящее время по объему производства композиционных материалов на душу населения лидирует США с потреблением в 8,6 кг./чел. в год, в Европейском Союзе (27 стран) – 4,9 кг./чел. в год, на Китай, чье потребление композитов растет значительными темпами приходится 2,5 кг./чел. в год. На Россию приходится около 1 кг./чел. в год. По данным министерства промышленности и торговли объемы производства композитов в России исчисляются десятками тысяч тонн и составляют всего 0,3-0,5% от мирового объема [1]. Однако, несмотря на достаточно низкий в

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

абсолютном выражении объем рынка композитов в России, за период в 2010-2014 гг. он показал темпы роста, превышающие 20% в год. Это свидетельствует о том, что Россия активно включилась в глобальный тренд развития наноиндустрии, как необходимого условия перехода экономики на инновационный путь развития, поддержания экономического роста и роста ВВП страны за счет перерабатывающих отраслей промышленности, а также диверсификации экспортного потенциала.

Значительным драйвером роста рынка композиционных материалов может стать активное применение их в медицине. На сегодняшний момент одним из актуальных и инновационных направлений в медицине, является поиск специализированных биосовместимых и биodeградируемых композитных и гибридных структур и способов их модификации в целях создания материалов для регенеративной медицины, тканевой инженерии и биоинженерии. К основным требованиям, которыми должны обладать биоинженерные конструкции, относятся: свойства имитировать структуру и биологические функции органов и тканей, способность обеспечения механической поддержки, дифференцировки и пролиферации клеток, свойство управления структурой и функцией формирующейся ткани. Сфера применения специализированных композиционных материалов может быть очень широкой. Они могут использоваться практически во всех направлениях медицины: в травматологии и ортопедии, нейрохирургии, сердечно-сосудистой хирургии, челюстно-лицевой хирургии, общей хирургии, гастроэнтерологии, акушерстве и гинекологии, стоматологии, проктологии, урологии, пластической хирургии, онкологии и др. [2].

В настоящее время широкое применение композитов в медицинской сфере ведется в США, Германии, Дании, Бельгии, Швейцарии, Италии. В России, несмотря на имеющиеся положительные изменения, пока достаточно далеко до формирования полноценной отрасли по производству медицинских композитов и их широкого применения. Основные проблемы, сдерживающие развитие рынка медицинских композиционных материалов связаны с технологической отсталостью отечественного производства и практически полным отсутствием отечественного оборудования для производства композитов. Серьезно сдерживают развитие отрасли законодательные и финансовые ограничения в отрасли здравоохранения. Например, в РФ отсутствуют официально зарегистрированные и разрешенные к применению высококачественные имплантаты, элементы и имплантируемые системы для травматологии и ортопедии отечественного производства. Для получения российских сертификатов необходимо пройти сложные и длительные процедуры, но даже это не гарантирует значительного положительного эффекта, поскольку наши сертификаты не признаются даже в странах СНГ, не говоря уже о странах ЕС и США. Как результат, отсутствие крупных потребителей данных изделий. В высокоспециализированных ЛПУ федерального уровня преимущественно используются зарубежные типы имплантатов и эндопротезов, что делает данный вид медицинских услуг недоступным для большинства населения РФ (ЛПУ закупают не более 10% имплантатов российского производства).

Несмотря на разработки в области протезирования, которые велись еще в СССР в 60-е гг. XX в. Россия утратила свои позиции в этой сфере и сейчас намного отстает от мирового уровня производства эндопротезов, при этом эндопротезы российского производства дешевые, низкого качества, и уровень доверия к ним очень низок. Однако многие эксперты полагают, что наиболее перспективным для России является не путь самостоятельных разработок, а перенос производства иностранных компаний на территорию РФ при условии строгого соблюдения западных стандартов и под жестким контролем со



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

стороны западных представителей. Примером может служить немецкая компания *MOJE Keramik-Implantate GmbH & Co. KG* с дочерним предприятием в г. Томске. Компания разрабатывает и производит все виды эндопротезов мелких суставов (суставы пальцев кисти, стопы, запястья), а также дентальные имплантаты и межпозвоночные диски из циркон-оксидной керамики. В настоящий момент совместно с ведущими компаниями США, Англии, Японии ведутся исследования по производству эндопротезов из других композитных материалов для имплантации при таких заболеваниях как ревматоидный полиартрит, остеопороз и т.д. [3]. Данный формат развития рынка медицинских композитов позволит не «догонять» Запад, а выйти на новый уровень разработок с созданием материалов по подобию природных костных тканей – «*bio-inspired materials*» с достижением высокого уровня качества изделий.

Рынок медицинских композиционных материалов в России и в мире обладает значительным потенциалом развития. В настоящее время ежегодно в мире выполняется до 2.5 млн. операций по эндопротезированию суставов, причем объемы мирового рынка медицинских материалов и имплантатов продолжает расти со скоростью 8–15% в год. Значительный рост показывает и рынок керамики медицинского назначения: рост с 2010 г. до 2018 г. будет составлять 6,6 % в год, а в денежном выражении с 9,8 до 16,3 млрд. долл., в том числе биоинертная керамика – 6,2% в год, а в денежном выражении с 6,96 до 11,25 млрд. долл. По данным Росстата за период с 2000 по 2014 года травмы и болезни костно-мышечной системы входят в список наиболее распространенных заболеваний в РФ и составляют свыше 15% всех заболеваний, зарегистрированных у россиян. Следовательно, прогнозируемая внутренняя потребность в медицинских композитах и в эндопротезировании в частности будет только увеличиваться.

Для интенсивного развития рынка медицинских композиционных материалов необходимо создание инфраструктуры исследований и разработок, открытие объемных рынков для широкого применения композитов и обеспечение отрасли необходимыми финансовыми ресурсами для массового запуска инвестиционных процессов и опережающего развития. В частности необходимо создать работоспособную систему технического регулирования; разработать современные стандарты, регламентирующие производство, оценку соответствия и применение композитов в медицине; активизировать работу по развитию современной исследовательской и испытательной базы и аккредитации российских органов сертификации и испытаний продукции медицинского назначения по европейским стандартам и пр.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рынок композиционных материалов к 2020 году может вырасти в 10 раз [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rg.ru/2012/09/18/materiali.html>. – 02.03.2015.
2. Кульков С.Н. Разработка градиентных керамических материалов, повторяющих архитектуру костного матрикса, и организация производства широкой номенклатуры керамических изделий медицинского назначения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tp-medfuture.ru/wp-content/uploads/13.pdf>. – 02.03.2015.
3. Официальный сайт компании МОЙЕ Керамик-Имплантате [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://moje-keramik.ru/ru/>. – 02.03.2015.



**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА / ГИДРОКСИАПАТИТА И  
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ**Е.Г. Шаповалова<sup>1</sup>, Л.А.Рассказова<sup>2</sup>, Д.Н. Лыткина<sup>2</sup>Научный руководитель: <sup>1</sup>профессор, д.х.н. А.Г. Филимошкин, <sup>2</sup>профессор, д.т.н. В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: elena.shapovalova@ro.ru

**PREPARATION OF COMPOSITES BASED ON POLYLACTIDE / HYDROXYAPATITE AND  
INVESTIGATION OF THEIR ANTI-INFLAMMATORY ACTIVITY**Y.G. Shapovalova<sup>1</sup>, L.A. Rasskazova<sup>2</sup>, D.N. Lytkina<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin, Prof., Dr. V.V. Kozik

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: elena.shapovalova@ro.ru

**Annotation.** *Relevance of the work is due to the need for new materials that are used in medicine as a substitute for natural bone tissue injuries, fractures, etc. The aim of the work is to obtain and investigate the anti-inflammatory activity porous composites based on poly-L-lactide (PLA) and hydroxyapatite (HA). The effect of PLA, HA, PLA/HA on the activation of inflammatory reactions of primary human monocytes-derived macrophages was investigated. Composite PLA/HA stimulates emission of anti-inflammatory cytokines that indicates the presence of potential anti-inflammatory properties of the composites.*

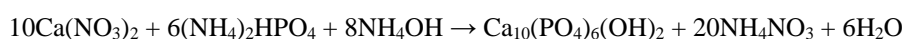
Получение и исследование биокомпозитов, применяемых в медицине в качестве имплантатов, является одним из актуальных направлений современных наук о материалах. Недостатки, возникающие при использовании искусственных имплантатов, зачастую связаны с проблемами биохимической совместимости имплантированных материалов и тканей организма, о чем можно судить по проявлению воспалительных реакций организма на имплантат. В настоящее время активно проводятся разработки биокомпозитов на основе полилактида (ПЛ) и гидроксиапатита (ГА), обладающих всеми требуемыми для применения их в качестве костных заменителей свойствами [1], важнейшими из которых являются близкая к прочности кости механическая прочность и отсутствие отрицательных реакций организма на инородный материал. Кроме того, материалы на основе ПЛ и ГА деградируют со скоростью, достаточной для заживления костного дефекта, а нетоксичные продукты их распада естественным путём выводятся из организма. Важной оценкой биосовместимости синтетических материалов является реакция клеток иммунной системы на композит. Методика [2] позволяет быстро и достоверно оценить наличие воспалительных реакций на материал клеток иммунной системы человека – макрофагов.

Макрофаги и их предшественники – моноциты, присутствуют во многих тканях организма: в костном мозге, в соединительной ткани, в легких, печени, в нервной ткани, в коже. Они играют важную роль в иммунных ответах. Это связано с тем, что внедрение чужеродного агента (имплантата) в организм вызывает, прежде всего, активность макрофагов, выделение цитокинов и других медиаторов воспаления.

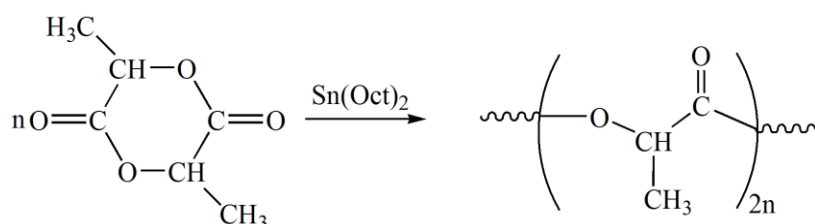
В зависимости от окружения макрофаги могут модифицировать свою активность и исполнять роль про- и противовоспалительных агентов. М1 макрофаги на действие чужеродных агентов отвечают классической активацией, т.е. продукцией цитокинов провоспалительного профиля, для макрофагов М2 характерна альтернативная активация – продуцирование противовоспалительных цитокинов. После контакта клеток иммунной системы с материалом методом иммуноферментного анализа (ИФА) можно определить уровень высвобождаемых цитокинов, что позволяет судить об активации клеток и их реакции на исследуемый материал.

Цель работы заключается как в создании композитов на основе ПЛ и ГА, так и в исследование их противовоспалительной активности на макрофагах крови человека.

Гидроксипатит получали жидкофазным способом путем сливания растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония в стехиометрических соотношениях при перемешивании в течение 10 минут и поддержании pH~11 раствором гидроксида аммония. Полученную суспензию обрабатывали СВЧ-излучением и выдерживали в течение 3-х суток, затем фильтровали и высушивали [3]. Реакция протекает согласно уравнению:



Полилактид получали из лактида [4] ионной полимеризацией с раскрытием циклов *L*-лактида в присутствии октаноата олова:



Молекулярную массу полилактида определяли, используя метод капиллярной вискозиметрии и ГПХ. Для определения молекулярной массы использовали нелинейное уравнение Марка-Хувинка:

$$[\eta] = K \times M^\alpha,$$

где  $K=5,45 \cdot 10^{-4}$  дл/г,  $\alpha=0,73$  при  $T=25^\circ\text{C}$  [5]. *M* полилактида составила 60000. Величина *M*, полученная методом ГПХ (растворитель – тетрагидрофуран, прибор фирмы GPC Agilent System) не отличается от этой величины.

Композит ПЛ-ГА получали смешением раствора полилактида в хлороформе и порошка гидроксиапатита, затем полученную суспензию обрабатывали ультразвуком с частотой 40кГц и высушивали до полного испарения растворителя при комнатной температуре.

Биосовместимость и противовоспалительную активность ГА и композитов ПЛ-ГА изучали на клеточно-опосредованный иммунный ответ индивидуальных доноров *in vitro*, используя *CD14+* моноциты человека.

Для исследования воспалительной реакции на материал композитов *in vitro* *CD14+* моноциты крови человека выделяли из лейкоцитарной пленки [2] и культивировали на поверхности образцов в бессывороточной среде в течение 6 дней. Для получения положительного контроля активации моноцитов клетки стимулировали посредством IFN-γ при концентрации 100 нг/мл и IL-4 при концентрации 10 нг/мл. В качестве отрицательного контроля использовали чистую культуральную среду без добавления образцов и цитокинов. На 1-е, 3-и и 6-ые сутки культивирования отбирали пробы и

измеряли концентрации TNF- $\alpha$ , CCL18 по методике иммуноферментного анализа. Результаты ИФА представлены на рис. 1.

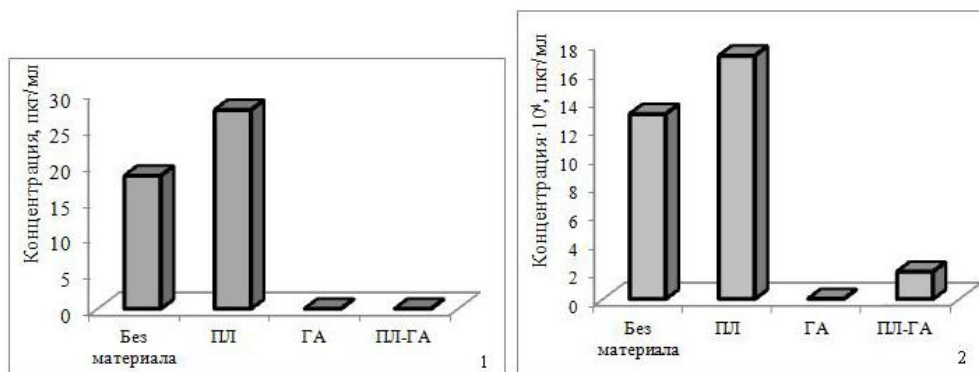


Рис. 1. Влияние ПЛ, ГА и композита ПЛ-ГА на выделение макрофагами: 1 – TNF- $\alpha$  в присутствии IFN- $\gamma$  (1); 2 – CCL18 в присутствии IL-4.

Видно, что незначительное выделение цитокинов провоспалительного типа M1 (~ 25-35 пг/мл) наблюдается в контрольном образце (без материала) и в присутствии полилактида, в то время как ГА и композит ПЛ-ГА не способствуют их выделению. Выделению противовоспалительных цитокинов типа M2 способствует композит ПЛ/ГА на 6-ой день культивирования, что свидетельствует о проявлении потенциальных противовоспалительных свойств материала.

Таким образом, получены биосовместимые композиты на основе полилактида и гидроксиапатита путем смешения раствора полимера с последующим диспергированием ультразвуком. Композиты ПЛ/ГА в сравнении с чистыми материалами ПЛ, ГА исследовали на клеточно-опосредованный иммунный ответ индивидуальных доноров *in vitro*, используя CD14+ моноциты человека. Установлено, что чистый полилактид способствует выделению как про-, так и противовоспалительных цитокинов макрофагов. Гидроксиапатит является инертным материалом, не вызывающим выделения цитокинов. Композит ПЛ-ГА стимулирует выделение только противовоспалительного цитокина, что говорит о потенциальном наличии противовоспалительных свойств у композитов.

#### Список литературы

1. Goswami J. Processing and characterization of poly(lactic acid) based bioactive composites for biomedical scaffold application // J. eXPRESS Polymer Letters. – 2013. – V.7. – №.7. – P. 767–777.
2. Kzhyshkowska J. Stabilin-1 localizes to endosomes and the trans-Golgi network in human macrophages and interacts with GGA adaptors // J. of Leukocyte Biology. – 2004. – V.76. – P. 1151–1161.
3. Рассказова Л.А. СВЧ-синтез гидроксиапатита и физико-химическое исследование его свойств // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86. – №5. – С. 744–748.
4. Поздняков М.А. Синтез и идентификация лактида и гликолида // Материалы X международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск. 23–26 апреля, 2013. – С. 421–423.
5. Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid) // J. of Polymers and the Environment. – 2001. – V.9. – №2. – P. 63–64.

**НАЗВАНИЕ СТАТЬИ: УРОВЕНЬ NT-PRO ANP, BNP, NT-PRO BNP И ФУНКЦИЯ ЛЕВОГО ПРДСЕРДИЯ У ПАЦИЕНТОВ С ХРОНИЧЕСКОЙ СЕРДЕЧНОЙ НЕДОСТАТОЧНОСТЬЮ ПРИ СОХРАННОЙ ФРАКЦИИ ВЫБРОСА ЛЕВОГО ЖЕЛУДОЧКА ЧЕРЕЗ 12 МЕСЯЦЕВ ПОСЛЕ ИНФАРКТА МИОКАРДА**

В.С. Шурупов, Е.Н. Кравченко

Научный руководитель: профессор, д.м.н. В.В. Рябов

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Научно-исследовательский институт кардиологии», Россия, г.Томск, ул. Киевская 111а, 634012

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: [shurupov81@mail.ru](mailto:shurupov81@mail.ru)

**ABSTRACT TITLE: LEVEL NT-PRO ANP, BNP, NT-PRO BNP AND FUNCTION OF THE LEFT ATRIUM IN PATIENTS` HEART FAILURE AND PRESERVED EJECTION FRACTION IN 12 MONTHS AFTER MYOCARDIAL INFARCTION**

V.S. Shurupov, T.N. Kravchenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Ryabov

Federal State Budgetary Scientific Institution «Research Institute for Cardiology», 111 a, Kievskaya street, Tomsk, 634012, Russia

National Research Tomsk State University, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: [shurupov81@mail.ru](mailto:shurupov81@mail.ru)

***Annotation.** Increased left atrium (LA) volume is a strong predictor of mortality after ST segment elevation myocardial infarction (STEMI) and provides superior prognostic information compared with conventional LV systolic and diastolic function measurements and clinical data. The optimal treatment for STEMI allows to prevent the adverse postinfarction remodeling and to preserve left ventricular ejection fraction (LV EF). Wherein, the number of patients with chronic heart failure (CHF) is increasing. It is important that the preserved LV EF in patients with CHF (HFpEF) is not associated with favorable prognosis. Besides this NT-pro ANP is a strong predictor of mortality in patients with unstable coronary artery disease (CAD) independent of level troponin T and other risk factors of CAD.. Determination of these peptides may allow screening of patients with the possibility of increasing left ventricular filling pressure and an increased index- volume of left atrium in the year after myocardial infarction in pts with HFpEF.*

Увеличение объема левого предсердия (ЛП) является мощным предиктором смертности после инфаркта миокарда с подъемом сегмента ST (STEMI) и обладает лучшей прогностической ценностью, в сравнение с рутинной оценкой систолической и диастолической функции левого желудочка и клиническими данными [1]. Оптимальное лечение инфаркта миокарда с подъемом сегмента ST позволяет предотвратить неблагоприятное постинфарктное ремоделирование и сохранить фракцию выброса левого желудочка (ФВЛЖ) [2]. При этом количество пациентов с хронической сердечной недостаточностью (ХСН) продолжает, увеличивается, с учетом того, что сохранная ФВЛЖ у пациентов с

ХСН не ассоциируется с благоприятным прогнозом [3]. Повышение уровня NT-pro ANP ассоциируется с увеличением смертности у пациентов с нестабильной стенокардией, независимо от уровня тропонина и других факторов риска ишемической болезни сердца (ИБС) [4]. Предсердный натрийуретический (ANP) и мозговой натрийуретический (BNP) пептиды имеют похожие гормональные эффекты, а также секреция обоих пептидов стимулируется ишемией миокарда и перегрузкой давлением [5]. Цель нашего исследования состояла в оценке уровней NT- pro ANP, BNP, NT-pro-BNP у пациентов с хронической сердечной недостаточностью и сохранной фракцией выброса левого желудочка через 12 месяцев после инфаркта миокарда в зависимости от функции левого предсердия и давления наполнения левого желудочка.

**Материал и методы:** В перекрестное исследование включено 55 пациентов с симптомами и признаками ХСН и сохранной фракцией выброса ЛЖ ( $\geq 45\%$ ) через 12 месяцев после ИМ с подъемом сегмента ST. Средний возраст пациентов составил  $66 \pm 9$  лет. Двухмерная эхокардиография была выполнена с использованием ультразвуковой системы, оснащенную датчиком 2,0-3,5 МГц (GE Vivid 7; GE Corporation, США). Все измерения были выполнены в соответствии с критериями, рекомендованными Американским эхокардиографическим обществом [6]. BNP в цельной крови определяли с помощью теста «Triage® Meter BNP». Сывороточные уровни NT-pro BNP, NT-pro ANP («Biomedica», Австрия) определяли в образцах крови иммуноферментным методом (ELISA). Анализ клинических и инструментальных данных был выполнен в зависимости от функционального класса ХСН (NYHA): класс NYHA I (группа 1), NYHA класс II (2-я группа) и класс III по NYHA (Группа 3). Контрольная группа состояла из 14 здоровых добровольцев, без признаков сердечной недостаточности, сопоставимых по полу и возрасту с пациентами основных групп. Статистическая обработка произведена с помощью пакета прикладных программ STATISTICA.

**Результаты:** Средние уровни BNP, NT-pro BNP и NT-pro ANP были увеличены до  $172,7 \pm 198,3$  пг/мл,  $293,04 \pm 289,66$  пг/мл и  $8,82 \pm 4,45$  нмоль/л, соответственно. Повышение уровня BNP ( $> 100$  пг/мл) были обнаружены у 27 (50%) пациентов; минимальное значение BNP был 5,0 пг/мл, а максимальный уровень BNP был 1050 пг/мл. Уровни BNP, NT-pro BNP и NT-pro ANP были значительно выше у пациентов с классом NYHA III. Увеличение уровней BNP, NT-pro BNP и NT-pro ANP зависели от функциональных классов ХСН: 9,35 (7,60-11,0) пг/мл в классе NYHA I, 82,45 (32,90-121,0) пг/мл в классе II, и 202,50 (147,0-431,0) пг/мл в классе III ( $p < 0,05$ ). Значения NT-pro BNP были 46,36 (22,46-56,10) пг/мл, 122,35 (42,79-185,90) пг/мл, 410,65 (258,70-781,20) пг/мл и значения NT-pro ANP были 3,34 (2,88- 4,81) нмоль/мл, 8,56 (4,38-10,40) нмоль/мл, 10,95 (7,90-13,78) нмоль/мл у пациентов с классами по NYHA I, II, и III, соответственно ( $p < 0,05$ ). Выявлена положительная корреляция между индексом-объемом левого предсердия и уровнем NT-pro ANP ( $R = 0,29$ ;  $p = 0,04$ ), уровнем NT-pro BNP ( $R = 0,46$ ;  $p = 0,001$ ), уровнем BNP ( $R = 0,51$ ,  $p = 0,0001$ ). Эхокардиографические данные в соответствие с уровнем NT-pro ANP представлены в таблице 1.

Таблица 1

*Эхокардиографические параметры в соответствие с уровнем NT-pro ANP*

Параметры	1 <sup>st</sup> quartile NT-pro ANP n=12	2 <sup>nd</sup> quartile NT-pro ANP n=19	3 <sup>rd</sup> quartile NT-pro ANP n=14	4 <sup>th</sup> quartile NT-pro ANP n=6	p
ФВ ЛЖ (%)	55 (46-67)	52 (45-63)	53 (45-64)	51 (46-56)	нд
ИММ [г/м <sup>2</sup> ]	129,2 (67,6-254,1)	114,9 (37,5-220,9)	142,6 (96,3-195,5)	141,7 (87,6-	нд

				205,5)	
ЛП (мл/м <sup>2</sup> )	23,3 (12-40,1)	25,7 (11-42,6)	25,7 (13-42,3)	31,3 (17,1-45,2)	нд
Е (см/с)	63 (24-102)	64,3 (39-113)	77,3 (37-135)	59 (36-80)	нд
А (см/с)	82,3 (46-130)	85 (55-113)	91,4 (49-139)*	65,6 (44-94)*	0,06
Е/А	0,8 (0,4-1,26)	0,8 (0,5-1,19)	0,9 (0,5-1,66)	1,0 (0,6-1,82)	нд
Е' sep (см/с)	5,5 (4,0-7,0)*	5,13 (3,0-9,0)	4,9 (3,0-9,0)	4,0 (3,0-6,0)*	0,03
Е' lat (см/с)	7,6 (3,0-11,0)	7,6 (5,0-12,0)*	7,92 (3,0-12,0)	3,8 (2,0-7,0)*	0,02
Е/Е' sep	11,9 (4,8-20,4) *	12,8 (8,3-22,6)	16,24 (7,4-25,0)*	15,38 (8,3-20,0)	0,05
Е/Е' lat	9,7 (3,0-25,6) *	8,5 (5,0-14,1)	11,8 (3,7-27,0)*	18,34 (7,14-28,0)	0,05
Высокое давление наполнения ЛЖ (%)	2 (16%)	3 (20%)	6 (50%)	4 (80%)	0,02

Уровень NT-pro ANP 1<sup>st</sup>quartile 2.3 - 4.6 нмоль/л, 2<sup>nd</sup>quartile 5.23 - 9.85 нмоль/л, 3<sup>rd</sup>quartile 10.1 - 13.78 нмоль/л и 4<sup>th</sup>quartile 15.27 - 20.27 нмоль/л

**Выводы:** Клиническое проявление сердечной недостаточности с сохранной фракцией выброса левого желудочка определяется давлением наполнения левого желудочка, чем выше давление наполнения, тем более выражены функциональные ограничения. Однако у одних пациентов замедленное расслабление приводит к снижению толерантности к физической нагрузке, а у других нет. Вероятно, это связано с разным состоянием «предсердной подкачки». Определение уровня NT-pro ANP не представляет дополнительной диагностической значимости у данных пациентов в сравнение с BNP и NT-pro BNP.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moller J.E., Hillis G.S., Oh J.K., Seward J.B., Reeder G.S., Wright R.S., Park S.W., Bailey K.R., Pellikka P.A. Left atrial volume: a powerful predictor of survival after myocardial infarction // Circulation. – 2003. – V. 107. – № 17. – P. 2207–2212 [<http://dx.doi.org/10.1161/01.CIR.0000066318.21784.43>].
2. Ryabova T.R., Sokolov A.A., Dudko V.A. Dynamics of left ventricular remodeling in patients with acute myocardial infarction // Kardiologiya. – 2002. – V. 42. – P. 30–34.
3. Tribouilloy C., Rusinaru D., Mahjoub H., Soulière V., Lévy F., Peltier M., Slama M., Massy Z. Prognosis of heart failure with preserved ejection fraction: a 5 year prospective population-based study // European Heart Journal. – 2008. – V. 29. – P. 339–347.
4. Jernberg T., Stridsberg M., Lindahl B. Usefulness of plasma N-terminal proatrial natriuretic peptide (proanp) as an early predictor of outcome in unstable angina pectoris or non-ST-elevation acute myocardial infarction // American Journal of Cardiology. – 2002. – V. 89. – P. 64–66.
5. Kyriakides Z., Markianos M., Michalis L., Antoniadis A., Nikolaou N., Kremastinos D. Brain natriuretic peptide increases acutely and much more prominently than atrial natriuretic peptide during coronary angioplasty // Clinical Cardiology. – 2000. – V. 23. – P. 285–288.
6. Lang R.M., Bierig M., Devereux R.B., Flachskampf F.A., Foster E., Pellikka P.A., Picard M.H., Roman M.J., Seward J., Shanewise J.S., Solomon S.D., Spencer K.T., Sutton M.S., Stewart W.J. Recommendations for chamber quantification: a report from the American Society of Echocardiography's Guidelines and Standards Committee and the Chamber Quantification Writing Group, developed in conjunction with the European Association of Echocardiography, a branch of the European Society of Cardiology // Journal of the American Society of Echocardiography. – 2005. – V. 18. – №12. – P. 1440–1463 [<http://dx.doi.org/10.1016/j.echo.2005.10.005>].



**АНТИАРИТМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДИБОРНОЛА ПРИ ИШЕМИИ/РЕПЕРФУЗИИ МИОКАРДА**П.П. Щетинин

Научный руководитель: профессор, д.б.н. Т.М. Плотникова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: wospp@ya.ru

**ANTIARRHYTHMIC EFFECT OF DIBORNOL IN THE MODEL OF ACUTE MYOCARDIAL ISCHEMIA/REPERFUSION**P.P. Shchetinin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.M. Plotnikova

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: wospp@ya.ru

**Annotation.** We studied the antiarrhythmic activity of novel sterically hindered phenols – 4-methyl-2,6-diisobornilphenol (dibornol) in acute myocardial ischemia/reperfusion in male Wistar rats. Left coronary artery occlusion (10 min) in control group induced different ventricular arrhythmia and 23% mortality of animals. Dibornol (p.o. administration 100 mg/kg 24 and 3 hours before ischemia) did not change frequency and kinds of arrhythmia in acute ischemia, but significantly reduced the frequency and serious of arrhythmia in the reperfusion period, decreased the mortality of rats due to lethal arrhythmia.

У подавляющего большинства пациентов, страдающих ИБС и инфарктом миокарда, в период ишемии и последующей реперфузии сердечной мышцы, возникают опасные для жизни нарушения ритма – ранние ишемические или реперфузионные аритмии, в том числе самых высоких градаций: политопная желудочковая экстрасистолия, желудочковая тахикардия и фибрилляции [1]. Новые технологии в кардиологии, такие как коронарная ангиопластика, тромбэктомия, использование тромболитических средств, обеспечивают реперфузию ишемических областей миокарда, но вместе с тем вызывают реперфузионные повреждения, ранними проявлениями которых, в частности, являются желудочковые аритмии. В связи с этим, разработка новых лекарственных средств для профилактики и лечения осложнений реперфузионной терапии инфаркта миокарда является актуальной и должна быть направлена на основные звенья их патогенеза [1, 2].

Цель исследования – изучение противоаритмической активности нового полусинтетического производного *o*-изоборнилфенола – 4-метил-2,6-диизоборнилфенола (диборнола) в условиях острой ишемии/реперфузии миокарда у крыс.

Исследование выполнено на аутбредных крысах самцах сток Вистар массой 250–290 г. в условиях модели острой ишемии/реперфузии миокарда. Для воспроизведения модели животных наркотизировали тиопенталом натрия (60 мг/кг внутривенно), интубировали и подключали к аппарату искусственной вентиляции легких Rodent Ventilator 7025 (Ugo Basile, Италия). После проведения торако- и перикардотомии выполняли окклюзию левой коронарной артерии на уровне нижнего края *auricula sinistra* без нарушения топографии сердца в грудной клетке по методу А.Х. Когана. Длительность окклюзии левой коронарной артерии составляла 10 мин, после чего лигатуру развязывали, осуществляя



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

постишемическую реперфузию. В течение периода ишемии и 10 минут реперфузии проводили мониторинг электрокардиограммы (ЭКГ) во II стандартном отведении с помощью компьютерного электрокардиографа Поли-Спектр-8/Л («Нейрософт» ООО, Россия). Верификацию правильности наложения лигатуры и адекватность модели отслеживали по степени изменения высоты ST-сегмента на ЭКГ. Крысы были рандомизированы в две группы. Животные опытной группы получали внутрижелудочно 100 мг/кг диборнола в виде суспензии на 1% крахмальной слизи дважды: за сутки и за три часа до ишемии (профилактическая схема введения препарата). Крысы контрольной группы получали эквивалентное количество крахмальной слизи по аналогичной схеме [3].

Для статистического анализа результатов исследования был применен критерий согласия Пирсона (хи-квадрат,  $\chi^2$ ). Различия между величинами в контрольной и опытной группах признавали достоверными при  $p < 0,05$ .

У крыс контрольной и опытной групп в ишемический и реперфузионный периоды в разных соотношениях отмечались все виды желудочковых аритмий [4] высоких градаций по Lown: политопная желудочковая экстрасистолия, желудочковые тахикардии, фибрилляции желудочков (табл. 1, 2).

Таблица 1

*Влияние диборнола (100 мг/кг внутрижелудочно) на частоту и характер аритмий во время острой ишемии миокарда*

Группа животных	Число животных с различными видами аритмий			
	БЖ	МЖЭ	ЖТ	ЖФ
Контроль (n=26)	1	3	6	16
Диборнол (n=24)	2	3	8	11

Примечание. Здесь и в табл. 2: БЖА – без желудочковых аритмий; МЖЭ – множественные желудочковые экстрасистолы; ЖТ – желудочковые тахикардии; ЖФ – желудочковые фибрилляции.

У крыс контрольной группы в ишемический период основную долю в нарушениях ритма сердца составили желудочковые фибрилляции (62%) и желудочковая тахикардия (23%) (табл. 1). В реперфузионный период соотношение различных видов нарушения ритма существенно не изменялось – наибольшую долю в структуре сердечных аритмий у контрольных животных также составляли желудочковые фибрилляции (60%) и желудочковая тахикардия (24 %) (табл. 2).

Таблица 2

*Влияние диборнола (100 мг/кг внутрижелудочно) на частоту и характер аритмий во время реперфузии миокарда*

Группа животных	Число животных с различными видами аритмий			
	БЖА	МЖЭ	ЖТ	ЖФ
Контроль (n=25)	1	3	6	15
Диборнол (n=24)	8*	9	3	4*

Примечание. \* – показатели статистически достоверно отличаются от данных групп контроля ( $\chi^2$ ,  $p < 0,05$ ).

Смертность в контрольной группе животных составила 23%, причем в период ишемии миокарда погибло 1 животное, а в период реперфузии – 5 крыс. Основной причиной гибели животных явились реперфузионные фатальные аритмии, в частности, фибрилляции левого желудочка с последующей остановкой сердца.

У крыс опытной группы профилактическое введение диборнола во время эпизода ишемии не изменяло структуру нарушений ритма сердца, в сравнении с частотой и характером аритмий у животных контрольной группы (табл. 1). Существенные различия в количестве и тяжести аритмий у животных исследуемых групп были выявлены в реперфузионный период. В группе крыс, получавших диборнол, существенно (в 8 раз) увеличилось число животных без желудочковых аритмий и снизилось на 27% количество крыс с фатальными желудочковыми фибрилляциями (табл. 2). Снижение патологических изменений ритма сердца и уменьшение числа крыс с наиболее тяжелым видом аритмии – желудочковыми фибрилляциями, проявилось уменьшением летальности животных, защищенных диборнолом, в реперфузионный период. В группе крыс с двукратным профилактическим введением диборнола погибло только одно животное во время эпизода ишемии при отсутствии летальности в реперфузионный период.

Таким образом, в ходе исследования установлено, что острая ишемия/реперфузия миокарда провоцировала возникновение желудочковых аритмий у крыс контрольной и опытной групп. Основными патологическими изменениями сердечного ритма у животных как в период как ишемии, так и реперфузии явились желудочковые тахикардия и фибрилляции, которые были причиной гибели 23% крыс контрольной группы, преимущественно в период реперфузии. Диборнол в дозе 100 мг/кг, при его двукратном профилактическом введении, повышал выживаемость крыс до 96% в условиях модели ишемии/реперфузии миокарда. Уменьшение гибели животных, защищенных диборнолом, обусловлено его противоаритмическим действием, которое проявляется, преимущественно, в реперфузионный период.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolettis T.M. Coronary artery disease and ventricular tachyarrhythmia: pathophysiology and treatment // Curr. Opin. Pharmacol. – 2013. – V. 13. – P. 1–8.
2. He X., Zhao M., Bi X.Y. et al. Delayed preconditioning prevents ischemia/reperfusion-induced endothelial injury in rats: role of ROS and eNOS // Lab. Invest. – 2013. – V. 93, № 2. – P. 168–180.
3. Плотников М.Б., Иванов И.С., Смольякова В.И. и др. Антиоксидантная активность производного о-изоборнилфенола при ишемии головного мозга у крыс // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2010. – № 5. С. – 23–25.
4. Gao J.Y., Yasuda S., Tsuburaya R., Ito Y. et al. Long-term treatment with eicosapentaenoic acid ameliorates myocardial ischemia-reperfusion injury in pigs in vivo // Circ. J. – 2011. – V. 75. – P. 1843–1851.

## **СЕКЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ**

- синтез наноматериалов;
- физические, химические и биологические свойства наночастиц;
- методы диагностики и исследования наноматериалов;
- металлсодержащие, полимерные, углеродные и композитные наноматериалы;
- применение наноматериалов

## PHASE TRANSFORMATIONS OF THE Ti-40% Nb ALLOY UNDER EXTERNAL INFLUENCE

M.A. Khimich<sup>1,2</sup>, I. A. Gluhov<sup>2</sup>, A.V. Belyakov<sup>3</sup>

Scientific Supervisor: Dr. Zh.G. Kovalevskaya<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Material Science SB of RAS, Russia, Akademichesky ave., 2/4, 634055

<sup>3</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [shinju2902@tambo.ru](mailto:shinju2902@tambo.ru)

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ Ti-40%Nb ПРИ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

М.А. Химич<sup>1,2</sup>, И. А. Глухов<sup>2</sup>, А.В. Беляков<sup>3</sup>

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Ж. Г. Ковалевская<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

<sup>3</sup>Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [shinju2902@tambo.ru](mailto:shinju2902@tambo.ru)

*В работе исследуются фазовые изменения в сплаве Ti-40 мас. % Nb после интенсивной пластической деформации. При помощи РСА и оптической металлографии проводится сравнительный анализ фазовых превращений в сплаве в зависимости от типа и условий внешних воздействий.*

One of the main drawbacks of metallic implants is a significant difference of mechanical behavior as compared to the bone [1]. The nearest on mechanical behavior to the bone are the alloys of titanium with  $\beta$ -stabilizing elements, such as niobium, zirconium and tantalum [2-4].

Phase composition of such alloys, their physico-mechanical properties and structure could change by means of severe plastic deformation (SPD) [5]. To estimate an SPD influence on the phase composition of the alloy is possible by the methods of X-ray diffraction and metallographic analysis.

The aim was to investigate SPD influence on changes in phase composition of Ti-40 mas. % Nb alloy ingots.

### Materials and methods

Ti-40 mass.% Nb alloy ingots were used as study material. They were produced by arc melting with nonconsumable electrode in a water-cooled copper crucible. Samples were quenched (heated to 1000 °C during 3 hours in Ar atmosphere, cooled in water) and deformed using two schemes in the Institute of strength physics and material science SB RAS [3, 4].

By the 1<sup>st</sup> scheme of SPD the quenched samples were multistage pressed (three forging operations with the change of the loading axis in constrained conditions). There was the same pressure treatment followed by a multistage rolling in the 2<sup>nd</sup> scheme of SPD.

To estimate changes of phase composition the XRD was carried out on Panalytical Empyrean diffractometer in monochromatic CuK $\alpha$ -radiation at the University of Duisburg-Essen (Germany). The microstructural analysis was carried out on Carl Zeiss Axio Observer at Tomsk Polytechnic University.

As a result of the 2<sup>nd</sup> scheme of SPD the samples had too small dimensions for the research. Therefore two longitudinal sections were adhesive fastened. The same operations were carried out with four transverse sections. A large number of adhesive composition peaks is observed on the XRD patterns.

### Results and discussion

There are reflections from the  $\beta$ -phase (high temperature metastable, bcc) planes on the XRD pattern of casted sample (fig. 1a) [3, 4]. Peaks are slightly displaced towards large angles. The  $\beta$ -phase peaks are absent on the XRD pattern of quenched sample (fig. 1b). However it can be seen the reflections from  $\alpha''$ -phase planes (metastable phase with orthorhombic lattice) (fig. 1b). Absence of reflections intensities from some planes shows the formation of textures in the sample. Thus,  $\beta \rightarrow \alpha''$  phase transformation occurs as a result of quenching of the alloy. XRD in other sections of the ingot fixes  $\beta$ -phase. The peaks are displaced towards large angles and it can be noticed redistribution of its peaks intensities. Phase composition differences in various sections means non equilibrium distribution of the billet elements. It leads to the formation of regions with the different contents of Nb. Thus,  $\alpha''$ -phase forms in the Nb-depleted areas and  $\beta + \alpha''$  forms in the areas with the high content of Nb.

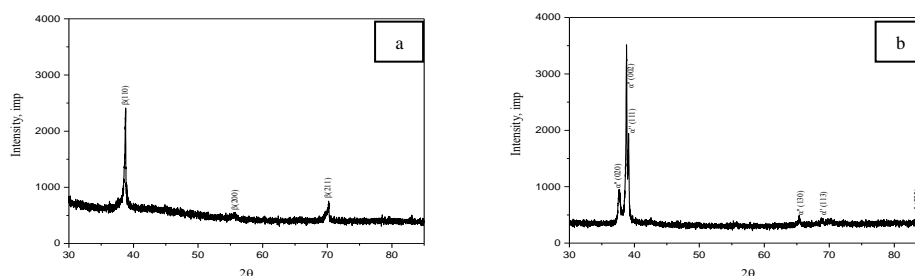


Fig. 1 The results of XRD of cast (a) and quenched (b) samples

The metallographic images of cast alloy shows clear grain structure and primary dendrite structure (fig. 2a). Subgrain boundaries which are not fully formed are observed inside the large grains. The presence of various structures in the ingot means dendritic segregation but only  $\beta$ -phase grains are formed under such conditions.

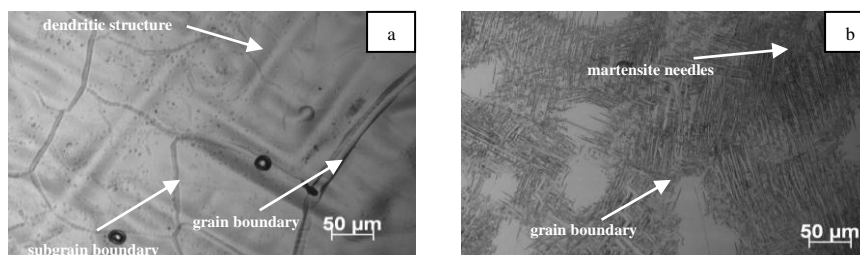


Fig. 2 The results of microstructural analysis of cast (a) and quenched (b) samples

The dendritic structure contrast can be observed on metallographic images (fig. 2b). Grains boundaries and  $\alpha''$ -martensite needles are observed in quenched sample. Thus,  $\alpha''$ -phase with partial saving of  $\beta$ -phase forms.

The reflections from the  $\beta$ -phase planes and peaks which belong to another phase are observed on the XRD pattern of the alloy after 1<sup>st</sup> SPD scheme (fig. 3a). One can assume that the second phase is  $\alpha''$  and unidentified peaks are reflections from its (002), (111), (021), (022), (113) planes. Redistribution of all  $\beta$ -phase peaks intensities means the formation of oriented grains. And the width change of its peaks means reducing the size of these grains. One can conclude that partial phase transformation with the formation of  $\beta$ -phase takes place in the alloy as a result of 1<sup>st</sup> SPD scheme.

The reflections from  $\beta$ -phase planes can be seen on the x-ray pattern of the alloy after the 2<sup>nd</sup> SPD scheme (fig. 3b). The redistribution of intensities and noticeable broadening of the all phase peaks takes place, what

means the formation of direct textures and reducing the grains size. Thus, one can conclude that the 2<sup>nd</sup> SPD scheme leads to the complete  $\alpha'' \rightarrow \beta$  phase transformation.

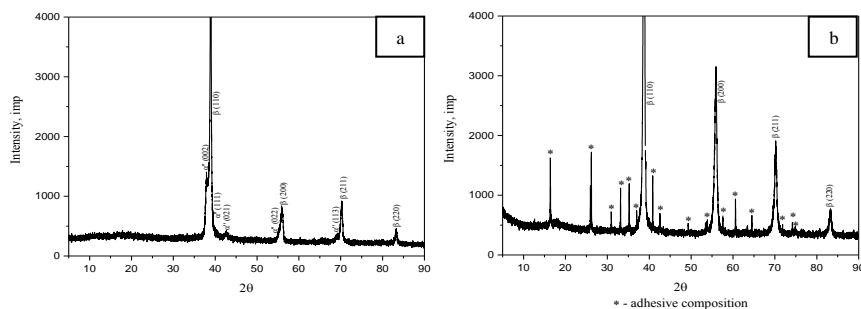


Fig. 3 The results of XRD of the alloy after 1<sup>st</sup> (a) and 2<sup>nd</sup> (b) SPD schemes

The direct slip bands can be seen on metallographic images of samples after 2<sup>nd</sup> SPD scheme (fig. 4). The presence of dark and light areas is due to partial saving of dendritic segregation after heat treatment.

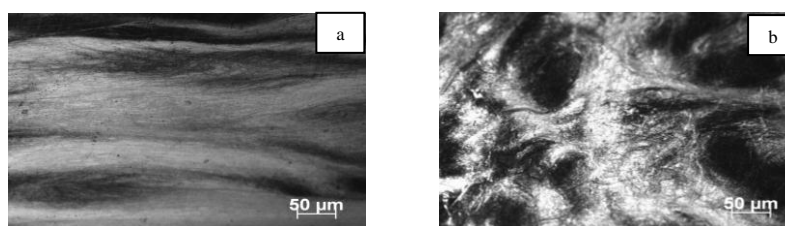


Fig. 4 The results of microstructural analysis of the alloy after 1<sup>st</sup> (a) and 2<sup>nd</sup> (b) SPD schemes

## Conclusion

The partial  $\beta \rightarrow \alpha''$  phase transformation in the Ti-40 mas. % Nb alloy is carried out as a result of quenching. Saving of dendritic segregation causes the structural heterogeneity of the quenched sample.

SPD consisting of three forging operations in constrained conditions leads to the partial inverse  $\alpha'' \rightarrow \beta$  phase transformation and to the formation of oriented grains. The additional multistage rolling operation leads to the complete phase transformation into  $\beta$ -phase in the sample as well as grain size reducing.

## REFERENCES

1. Dubinsky S.M. [and others] Structure formation during thermo mechanical treatment of the Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape memory effect. // Physics of the metals and metal science. – 2011. – Vol. 112. – № 5. – P.529–542.
2. Mechanical and electrochemical characteristics of thermo-mechanically treated superplastic Ti-Nb-(Ta, Zr)-alloys. V. A. Sheremetiev [and others] // Metal science and thermal treatment of metals. – 2013. – № 2 (692). – P. 43–52.
3. Evaluation of Physical and Mechanical Properties of Structural Components of Ti-Nb Alloy. Kovalevskaya Zh. G., Khimich M. A. [and others] // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 39–42.
4. Investigation of the Influence of Ti-Nb Alloy Composition on the Structure of the Ingots Produced by Arc Melting. Sharkeev Yu. P., Kovalevskaya Zh. G., Zhu Q., Khimich M. A. [and others] // Advanced Materials Research. – 2015. – V.1085. – P. 307–311.
5. Improving the mechanical properties of low modulus Ti-40 mass.% Nb alloy due to grain refinement by severe plastic deformation. Gluhov I. A., Mayrambekova A. M., Khimich M. A. [and others] // High technology in modern science and engineering. – Tomsk, 2014. – P. 122–125.

**INVESTIGATION OF LOW - CLINKER BINDERS' PROPERTIES**

Т.Б. Akhmetzhanov, G.T. Danenova, A.A. Rusanov

Scientific Supervisor: PhD T.B. Akhmetzhanov

Karaganda State Technical University, Kazakhstan, Karaganda, B.Mira, 56, 100027

E-mail: g.danenova@kstu.kz

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАЛОКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ**

Т.Б. Ахметжанов, Г.Т. Даненова, А.А. Русанов

Научный руководитель: к.т.н. Т.Б. Ахметжанов

Карагандинский государственный технический университет

Казахстан, Караганда, б.Мира, 56, 100027

E-mail: g.danenova@kstu.kz

*В данной работе проводились исследования влияния основных технологических факторов на водопотребность и прочность вяжущих. Установлено, что прочность малоклинкерных вяжущих в условиях тепловлажностной обработки возрастает, а водопотребность снижается с ростом содержания в вяжущем клинкерной составляющей.*

The main conditions for the low-water-demand binder production are both following the technological manufacturing requirements and full completion of the technological process. In particular, this is an result of conformity between the dispersion, the binder grain composition and the dry organic modifier amount. The low-clinked binders represent a special case of low-water-demand binders with the reduced amount of a clinker component. Therefore, there is the optimal modifier amount, providing the maximum values of strength properties at an appropriate dispersion level. According this principle the low-clinker binders have been obtained from the waste of different source, including cindery and slag waste [1, 2]. The theoretical aspects of the matter have been already considered in the past. However, they require additional experimental confirmations and discussion.

The mineral additive quantity plays an important role in the binder properties formation process. Considering a variety of mineral additive types and properties the experiments have been made in this study aimed to optimum low-clinked binder composition definition with using cindery and slag waste.

The influence of the main technological factors on water requirements and binders durability was investigated during experimental work on optimization of both the composition and the technological parameters of obtaining the low-clinked binders. The mathematical statistics approach and the planning of experiment method have been used here.

The consumption of the superplasticizer C-3 (percentage of the binder clinking part mass), the quantity of a mineral additive as a part of the binder (%) and specific binder surface have been accepted as the most varied factors. The value of a specific surface has been obtained in the process of mechanochemical activation. The variation factors are the following:  $x_1$  – the quantity of the binder clinking;  $x_2$  – the consumption of the superplasticizer C-3 (percentage of the binder clinking part mass);  $x_3$  – a specific surface of a binder. The planning matrix and experimental results are given in Table 1. The experiments have been performed on the



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

mortar samples of the composition 1:3 according to GOST 310.4 requirements (Russia). The water cement relations of a normal consistence are considered as the output data. These relations are reflecting the influence of the studied factors on the binder water requirements, durability of compositions at compression on 1st and 28th days after steam curing on the standard mode. The binders on the basis of the Voskresensky Portland cement (Region, Russia) and the CHP-22 ash are the main object of current researches.

Table 1

Planning matrix and experimental results

№	X <sub>1</sub> (%)	X <sub>2</sub> (%)	X <sub>3</sub> (cm <sup>2</sup> /gr)	Experiment results		
				Water cement relations	R <sub>1</sub> (MPa)	R <sub>28</sub> (MPa)
1	30	3	7000	0,35	23,1	27,5
2	10	3	7000	0,385	6,3	12,8
3	30	2	7000	0,36	26,0	35,3
4	10	2	7000	0,405	8,4	10,1
5	30	3	5000	0,335	12,7	14,3
6	10	3	5000	0,37	2,5	4,3
7	30	2	5000	0,34	13,0	17,2
8	10	2,5	5000	0,38	2,8	4,1
9	30	2	6000	0,34	23,8	31,6
10	10	2,5	6000	0,39	5,1	7,7
11	20	3	6000	0,36	10,6	13,3
12	20	2	6000	0,375	14,4	16, 0
13	20	2,5	7000	0,38	20,5	26,7
14	20	2,5	5000	0,36	8,3	13, 0
15	20	2,5	6000	0,37	16,2	20,8
16	20	2,5	6000	0,36	16,6	19,2
17	20	2,5	6000	0,37	16, 0	19,7

As a result of the experimental data processing the equations reflecting the influence of the varied factors on the studied indicators of the low-clinked binder properties have been obtained. The equations (Eq.1, Eq.2) have taken into account exception of the insignificant regression coefficients (by Student's t-criterion):

$$R(28) = 16,7 + 8,69 \cdot x_1 - 1,05 \cdot x_2 + 5,95 \cdot x_3 - 1,7 \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,1 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (1)$$

$$R(1) = 11,8 + 6,3 \cdot x_1 - 0,9 \cdot x_2 + 4,3 \cdot x_3 + 1,7 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,5 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (2)$$

The validation of the received expressions on Fischer's (F) coefficient has showed their suitability for the description of initial dependences in the studied factors range. The calculated value of Fischer's coefficient Fp for R(28) equals 4.98, for R(1) is 10.7 at tabular value Ft=19.3. Thus, the condition Fp<Ft is satisfied.

The analysis of the received expressions showed that the durability of the low-clinked binders has stepped up with both the mineral additive quantity increase and the binder dispersion growth (the regression coefficients b1 and b3 are positive). The b2 coefficient negativity testifies both the optimum existence in the C-3 dosage and the

low-clinked binder durability decrease with increasing the C-3 superplasticizer consumption over optimum values.

Taking into account the importance of the regression coefficients it is possible to draw a conclusion that, first of all mutual influence of factors  $x_1$  and  $x_2$  has affected the size  $R(28)$ . The sign before the regression coefficient shows that with amount of cement clinked component increased the C-3 dosage has to be reduced and vice versa.

On the 1st day after steam curing the influence of a C-3 dosage on the low-clinked binder durability affects in interaction with a specific surface of a binder. The increase in the dispersion of the low-clinked binders involves a need of superplasticizer C-3 amount growth and vice versa. The unbalanced ratio between factors of dispersion and a C-3 dosage has led to decreasing the durability of the low-clinked binders after steam curing or the slowness of the hydration rates and the binder structuration, or the sharp increasing the water-binder relation. As the overdose of superplasticizer C-3 or the increasing of the water-binder first of all affects the durability of solutions and concrete, as the mutual influence of the specified factors on the 28th day has decreased considerably.

In conclusion the greatest values of low-clinked binders (LCB) LCB-30 have been reached at the binder dispersion 6000-7000  $\text{cm}^2/\text{g}$  and at the C-3 dosage - 2-2.5%. The calculated values of durability on the 28th day of LCB-30 are equal 28-33 MPa, the durability on the 1st day - 19-24 MPa.

For LCB-20 the optimum values of the C-3 dosage and the binder dispersion have the same limits (respectively 2-2.5% and 6000-7000  $\text{cm}^2/\text{g}$ ). The calculated values of durability are equal  $R_{28}$  - 18-23 MPa,  $R_1$  - 13-16 MPa.

For LCB-10 the C-3 dosage should be increased to 2.5-3.0%, the LCB dispersion has to be less than 7000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Thus, the maximum calculated values of the 28th day durability of LCB-10 are in the range 11.8-12.5 MPa. The daily durability after steam curing is 6.7-8.1 MPa.

The binder composition on the basis of the Voskresensky Portland cement and the CHP-22 ash have been assigned according to GOST 310.1-GOST 310.43 standard characteristics requirements and results obtained above.

The obtained data have shown that applying the coal ashes as a mineral additive allows to receive the low-clinked binders on the basis of the Voskresensky Portland cement. The binders LCB-10, LCB-20 and LCB-30 have the durability of 10-13 MPa, 20-26 MPa and 30-35 MPa respectively.

#### REFERENCE

1. C.S. Poon, Ann T.W. Yu, L.H. Ng (2001). On-site sorting of construction and demolition waste in Hong Kong. Resources, Conservation and Recycling, 32 (2), 157–172.
2. C.S. Poon, S.C. Kou, L. Lam (2002). Use of recycled aggregates in molded concrete bricks and blocks. Construction and Building Materials, 16(5), 281–289.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА**Е.В. Абдульменова, Е.Т. Ким

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Лямина

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

E-mail: eva5@tpu.ru

**OBTAINING OF PATINAS ON THE SURFACE OF COPPER WITH USING OF GEL ELECTROLYTE WITH ADDING GOLD NANOPARTICLES**E.V. Abdulmenova, E.T. Kim

Scientific Supervisor: associate Prof., PhD in chemistry. G.V. Lyamina

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

E-mail: eva5@tpu.ru

*The copper patinas samples were formed with help gel-electrolyte with adding of gold nanoparticles at the different temperatures and researched by a cycling voltammetry. The patinas formed at 40 °C have the best corrosion stability.*

**Введение**

Немалую часть среди объектов, требующих реставрации занимают памятники культуры, антикварная мебель, посуда, ювелирные украшения и много других объектов, выполненных из меди. Зачастую для придания декоративной окраски и обеспечения защиты поверхности, объект порывают слоем патины. Однако сложность создания защитного слоя на реальных объектах заключается в том, что они имеют окисленный слой, зачастую сложного минерального состава. Предварительная очистка образца не всегда возможна, так как можно уничтожить рельеф изделия, который может представлять историческую и художественную ценность. В связи с этим поиск методов, которые позволяют проводить щадящую очистку и патинирование, актуальная задача. В нашей работе мы предлагаем использовать для этих целей полимерный гель на основе метакриловых сополимеров, содержащий наночастицы благородных металлов [1, 2].

**Методика эксперимента**

Полимерные гели на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, наполненный полиэтиленгликолем использовали в работе в виде растворов в композиционном растворителе: метилцеллозольв, бутилацетат, толуол. Наночастицы в растворе геля получали методом лазерной абляции.

Раствор полимерного геля помещали на поверхность образцов размером 1×1 см. Изменения фазового состава поверхности после контакта металла с гелем контролировали с помощью метода рентгенофазового анализа (XRD-7000 (Shimadzu)). Коррозионную устойчивость полученных покрытий оценивали с использованием метода циклической вольтамперометрии. В работе использовали потенциостат-гальваностат IPC-Pro MF. Регистрацию циклических вольтамперных кривых (ЦВА) проводили трехэлектродной ячейке: электрод сравнения – насыщенный хлорид серебряный электрод,

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

вспомогательный электрод – графитовый стержень, исследуемые образцы – медные пластины (5x5 мм), со сформированными на них патинами – использовали в качестве индикаторного электрода. Регистрацию ВА кривых проводили в диапазоне изменения потенциалов от -1000 до 700 мВ со скоростью развертки 10 мВ/с в трёх средах: HCl, KCl, NaOH.

Морфологию образцов исследовали на оптическом микроскопе “Метам РВ-21-1”.

### Результаты и обсуждение

На рис.1. представлены результаты РФА меди после патинирования, на всех дифрактограммах наблюдаются сигналы элементной меди и куприта. Видно, что патина сформированная при 40 °С наиболее устойчива, так как пики характеризующие медь выражены гораздо слабее, это значит, что патина распределена равномерно, что можно видеть также на фотографиях (рис.2). Патина сформированная при температуре 80 °С имеет больший сигнал на дифрактограмме, отвечающий меди, что свидетельствует о меньшей толщине пленки. Появление участков с зеленой окраской, свидетельствует об образовании поверхностных карбонатов, которые обычно менее коррозионно

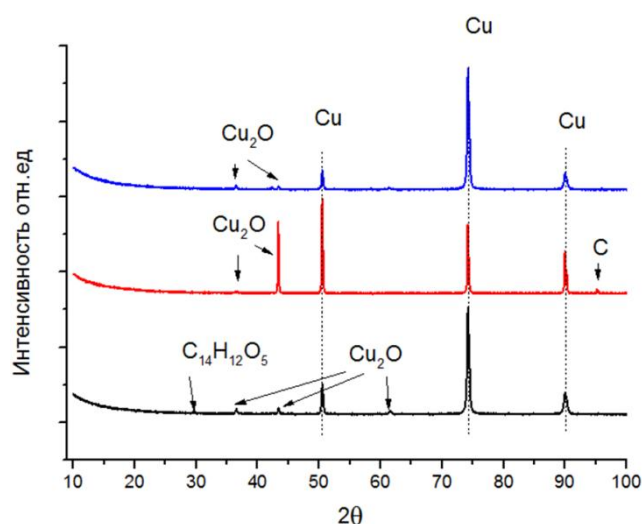


Рис. 1. РФА меди после патинирования. Чёрная линия – при комнатной температуре. Красная линия при 40 °С, синяя линия при 80 °С

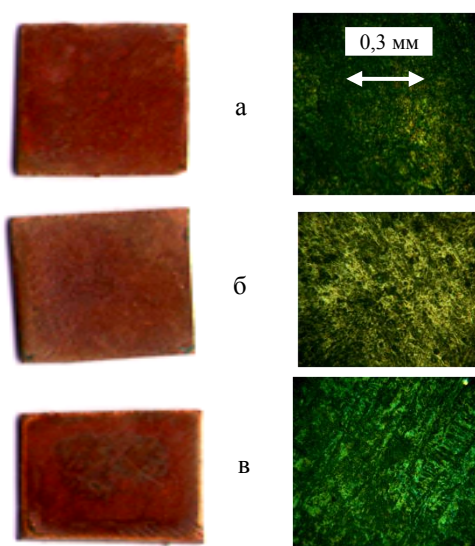


Рис. 2. Фотографии и оптические изображения патины, полученной а – при комнатной температуре, б – при 40 °С, в – при 80 °

устойчивы, чем куприт.

Для исследования защитных свойств патин результаты вольтамперметрии патин, полученных с помощью гелевого электролита с добавлением наночастиц, были сопоставлены с патинами, полученными химическим методом [1] (табл.1).

Наименьшие значения тока коррозии имеют патины сформированные химическим методом в трёх средах. Данный факт подтверждает и высокие потенциалы коррозии. Но картина меняется после суточной выдержки, патины, полученные с помощью гелевого электролита при добавлении наночастиц проявляют устойчивость во всех трёх средах, на что указывает меньший ток коррозии. Высокую устойчивость рассматриваемых патин, так же подтверждает наибольшее значение потенциалов коррозии.

Таблица 1

Потенциалы и токи коррозии меди после патинирования

Состав электролита		$I_{\text{корр}}$ А·10 <sup>-9</sup>	$E_{\text{корр.}}$ мВ	$I_{\text{корр}}$ А·10 <sup>-9</sup>	$E_{\text{корр.}}$ мВ
ММА, ПЭГ, МАК, наночастицы Au		KCl		Выдержанная в KCl	
	40°C	62,7±38	252,8±23	75,3±63	121,5±121
	80°C	92±59	185±15	88±25	95,8±22
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> OH, CH <sub>3</sub> COOH		23,3±6	206±24	131,7±86	198,3±23
NiSO <sub>4</sub> , KClO <sub>3</sub>		73,3±61	215±86	183,3±51	129±12
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , AgNO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>		27,7±29	291±10	113,3±38	247,7±64
ММА, ПЭГ, МАК, наночастицы Au		HCl		Выдержанная в HCl	
	40°C	17,7±7	321,5±15	105,3±92	230,6±49
	80°C	68,7±16	280±9	156,7±71	238,2±53
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> OH, CH <sub>3</sub> COOH		32±7	351,3±12	32±28	230,7±15
NiSO <sub>4</sub> , KClO <sub>3</sub>		38,3±23	243,3±24	24±17	258±45
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , AgNO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>		18,3±4	257,7±12	62±7	265,3±15
ММА, ПЭГ, МАК, наночастицы Au		NaOH		Выдержанная в NaOH	
	40°C	43,7±11	112,5±80	109,7±87	66±30
	80°C	21±20	118±10	87±13	177,8±102
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> OH, CH <sub>3</sub> COOH		39,3±10	88,7±18	118,7±17	114±3
NiSO <sub>4</sub> , KClO <sub>3</sub>		32,7±3	53±44	183,3±51	129±12
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , AgNO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub>		40±36	128,7±7	160±9	191,3±21

Выводы

1. Патины, полученные с использованием геля с наночастицами золота, преимущественно состоят из фазы куприта.
2. Патины более коррозионно устойчивы в нейтральной и щелочной среде, по сравнению с патинами, сформированными в жидких электролитах.

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.

**ИЗМЕНЕНИЕ pH СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ Ni В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**Д.К.Айрапетян

Научный руководитель: к.т.н., А.Ю. Годымчук

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

E-mail: [diankys@mail.ru](mailto:diankys@mail.ru)**pH CHANGE IN ELECTROLITE SUSPENSIONS OF NANOPARTICLES**D.K.Airapetyan

Scientific Supervisor: PhD, A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [diankys@mail.ru](mailto:diankys@mail.ru)

*Perspectives for large-scale application of nickel nanopowders are limited by the lack of nanoparticles biotesting methods and data about environmental impact on their properties. This paper shows the effect of ionic strength of NaCl and MgCl<sub>2</sub> solutions on pH-change of aqueous suspensions of electroexplosive Ni nanoparticles with average particle size 100 nm. It has been shown that by increasing the ionic strength from 0.01 to 1.0 M pH of suspensions Na<sup>+</sup> solution increases, meanwhile Mg<sup>2+</sup>-solution concentration practically does not influence on pH.*

Нанопорошки никеля имеют значительные перспективы в использовании на практике. Они находят свое применение в системах записи и хранения информации, для создания постоянных магнитов, в качестве магнитных сенсоров, в медицине и биологии (для магниторезонансной томографии, для направленного переноса лекарств) [1].

Не смотря на потенциал применения нанопорошков никеля и других металлов, в литературе появляется все больше данных об их экотоксичности. Так, наночастицы золота токсичны для водорослей и *Daphnia* [2], наночастицы оксида меди при УФ-излучении губительно влияют на водные макрофиты *Elodea nuttallii* [3].

Наряду с этим существуют проблемы, связанные с отсутствием методик единообразного биотестирования классов наночастиц в силу недостатка количества данных о влиянии электролитов на свойства наночастицы в водных суспензиях. Например, открытым остается вопрос о влиянии электролитов на степень окисления и кислотно-основные свойства наночастиц при их попадании в водные растворы.

Целью настоящей работы являлось показать характер изменения pH в суспензиях наночастиц на основе водных растворов разных электролитов разной ионной силы.

В качестве объекта исследования использовали нанопорошок никеля, полученный методом электрического взрыва проволоки в среде аргона, со средним размером частиц 100 нм и удельной поверхностью 6,61 м<sup>2</sup>/г.

В работе готовили суспензии путем добавления 5 мг нанопорошка Ni в 50 мл заранее приготовленных водных растворов с разной концентрацией солей натрия и магния. Концентрация суспензии по никелю составляла 100 мг/л.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Растворы готовили на основе хлористого натрия NaCl (ГОСТ 4233-77) и двуххлористого магния  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (ГОСТ 4209-67). Навеску вещества (NaCl-14,6250 г,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ -16,7557 г) взвешивали на весах Acculab ( $\pm 0,0001$  г) и растворяли в стеклянной колбе в 250 мл дистиллированной воды (pH=7, дистиллятор Тюмень МедиКо, Россия) при температуре  $20 \pm 2$  °C. Из полученного раствора готовили линейку растворов на той же дистиллированной воде с содержанием солей, соответствующим ионной силе раствора 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 и 1 моль/л.

В работе оценивали кинетику изменения pH водных суспензий наночастиц с помощью метода pH-метрии в суспензиях с помощью pH-метра pH-150M (Гомельский завод измерительных приборов, Россия, точность измерения  $\pm 0,05$  ед.pH). Суспензия непрерывно перемешивалась с помощью магнитной мешалки MS3000. Замеры проводили каждые 2 минуты в течение 20 мин. Измерения линейки суспензий проводились в один и тот же день. Измерения повторялись 2 раза.

Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности по данному методу, были выбраны:

- 1) pH изоионного состояния вещества ( $pH_{инс}$ ) – значение pH, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твердого тела, и
- 2) значения pH суспензии после 30-минутного контакта образца с водой, по величине которых судили о скорости изменения pH суспензий и силе первичных Льюисовских кислотных или основных центров на поверхности [4].

***Результаты и их обсуждение***

Определенные значения pH имеют исключительно большое значение для жизнедеятельности живых организмов. Биохимические процессы в них должны протекать при строго заданной кислотности. Биологические катализаторы – ферменты способны работать только в определенных пределах pH, а при выходе за эти пределы их активность может резко снижаться. В клетках организма pH имеет значение около 7, во внеклеточной жидкости – 7,4. Нервные окончания, которые находятся вне клеток, очень чувствительны к изменению pH [5].

На рис.1-2 представлены кривые изменения pH суспензий наночастиц никеля в растворах электролитов с различной ионной силой. Наблюдается различное влияние катионов электролита на кислотно-основные свойства нанопорошка в суспензии. Из полученных экспериментальных данных следует, что даже небольшие добавки электролитов ( $I = 0,01 \dots 0,05$  М) оказывают сильное влияние на кислотно-основные свойства суспензий наночастиц: происходит резкое снижение скорости роста pH и значительно уменьшается время наступления изоионного равновесия. При этом с увеличением  $I$  растворов электролитов ослабляется влияние противоионов на pH суспензий.

В  $Na^+$ -суспензиях pH увеличивается со временем, но влияние электролита характерно только для суспензий с  $I \geq 0,25$  М, в растворах с  $I = 0,01 \dots 0,1$  М катионы не влияют на скорость достижения изоионного равновесия, а pH увеличивается не более чем на 0,215 ед. за 20 мин. Для более концентрированных растворов с увеличением  $I$  от 0,25 до 1 М  $pH_{инс}$  увеличивается от 7,375 до 8,395 ед., соответственно за 20 мин.



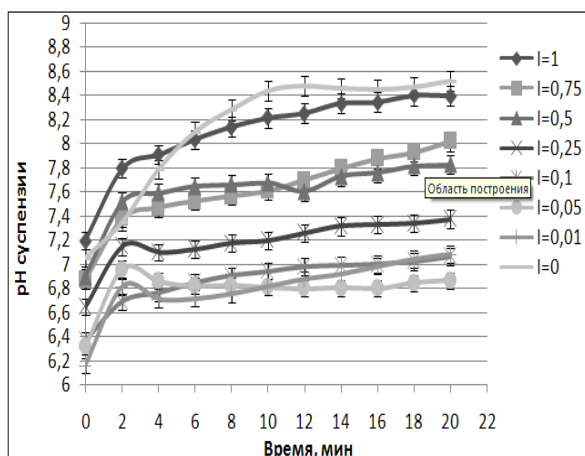


Рис. 1. Изменение pH суспензии нанопорошка никеля в растворах NaCl во времени

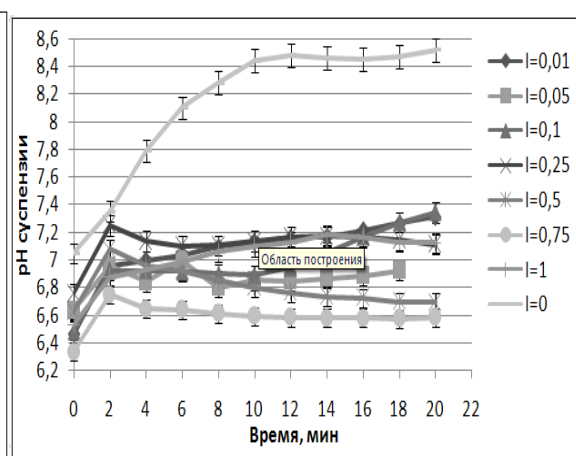


Рис. 2. Изменение pH суспензии нанопорошка никеля в растворах MgCl<sub>2</sub> во времени

В растворах MgCl<sub>2</sub> с увеличением  $I$  pH суспензии увеличивается незначительно (рис.2). При этом влияние электролита характерно только для суспензий с  $I \leq 0,25$  М, в растворах с  $I = 0,25 \dots 1$  М катионы не влияют на скорость достижения изоионного равновесия, а pH увеличивается не более чем на 0,015 ед. за 20 мин. С увеличением  $I$  от 0,01 до 0,1 М  $pH_{ис}$  увеличивается от 7,31 до 7,345 ед, соответственно за 20 мин.

Сравнение влияния NaCl и MgCl<sub>2</sub> Mg<sup>2+</sup> показало, что чем больше  $I$  тем более ярко выражено влияние ионов: в присутствии Na<sup>+</sup> увеличивается скорость роста pH суспензий и величина  $pH_{ис}$ , в то время как ионы Mg<sup>2+</sup> практически не влияют на эти параметры при выбранных условиях эксперимента в растворе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колмыков Р.П. Получение и изучение свойств нанопорошков никеля, кобальта и их взаимной системы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Кемерово, 2011. – 21с.
2. García-Cambers J.P., García M.N., López G.D., Herranz A.L., Cuevas L., Pérez-Pastrana E., Cuadal J.S., Castelltort M.R., Calvo A.C. Converging hazard assessment of gold nanoparticles to aquatic organisms // Chemosphere. – 2013. – Vol.93. – P.1194-1200.
3. Regier N., Cosio C., von Moos N., Slaveykova V.I. Effects of copper-oxide nanoparticles, dissolved copper and ultraviolet radiation on copper bioaccumulation, photosynthesis and oxidative stress in the aquatic macrophyte Elodea nuttallii // Chemosphere. – 2015. – 128. – P.56-61.
4. Екимова И.А., Минакова Т.С. Кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния // Ползуновский вестник. – 2013. – №1. – С.67-71.
5. Леенсон И.А. Водородный показатель (pH) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.krugosvet.ru/enc/nauka\\_i\\_tehnika/himiya/VODORODNI\\_POKAZATEL\\_RN.html?page=0,2](http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/VODORODNI_POKAZATEL_RN.html?page=0,2).

**ОЦЕНКА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ТЕРМОМАГНИТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНОЙ ФАЗЫ**А.Л. Астафьев, Е.Н. Лысенко, Р.Н. Гамиров

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: [astafyev@tpu.ru](mailto:astafyev@tpu.ru)**ESTIMATION OF THE THERMOMAGNETOMETRIC METHOD SENSITIVITY FOR MAGNETIC  
PHASE DETERMINATION**

A.L. Astafyev, E.N. Lysenko, R.N. Gamirov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [astafyev@tpu.ru](mailto:astafyev@tpu.ru)

*In this article, the sensitivity of thermomagnetometric method for magnetic phase determination in a components mixture was estimated by thermogravimetric analysis in magnetic field of lithium-zinc ferrite and iron dioxide mixture with ferrite content of 2, 4, 6 and 100%. It was shown that the thermomagnetometric method allows to determine a ferrite magnetic phase which is not less than 2 mass % in analyzed mixture.*

Ферриты являются одним из ключевых элементов большинства современных электронных и радиотехнических устройств. При получении многокомпонентных ферритовых материалов большое внимание следует уделять фазовому составу продуктов синтеза.

Одним из наиболее распространенных методов контроля фазового состава является метод рентгенофазового анализа (РФА). Однако в случае литий-замещенных феррошпинелей, РФА требует дополнительных процедур уточнения полученных данных, поскольку на стадии синтеза возможно образования целого ряда феррошпинелей вида  $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ , имеющих близкие параметры решетки [1]. Таким образом, невозможность корректного разложения рентгеновских отражений приводит к необходимости разработки дополнительного метода оценки фазового состава. Одним из таких методов является метод термомангнетометрического анализа ТГ/ДТГ, который представляет собой метод термогравиметрического анализа с приложенным на образцы магнитным полем [2]. Возможности метода ТГ/ДТГ оценки фазового состава ферритовых материалов продемонстрированы в ряде работ как на качественном [3], так и на количественном уровне [4]. Однако, для широкого использования данной методики на практике следует тщательно проработать граничные условия её применения. Таким образом, в настоящей работе предпринята попытка определить минимальную чувствительность термомангнетометрического метода определения магнитной фазы на примере литий-замещённой феррошпинели  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ .

**Методика эксперимента.** Исследованный литий-замещенный феррит изготавливался методом твердофазного синтеза по реакции  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} \rightarrow 5\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{CO}_2$  на воздухе, в печи сопротивления при температуре 800 °С в течении 6 часов с включением промежуточных операций

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

помола и измельчения через каждые 120 минут. Результат рентгенофазового анализа показал 100% наличие  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$  фазы после проведения синтеза. Затем литиевый феррит смешивали в агатовой ступке с порошком  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (немагнитная фаза) в различных весовых пропорциях таким образом, чтобы получились образцы с относительным весовым содержанием фазы  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$  равным 2, 4, 6 и 100%. Таким образом, образцы представляли собой смесь магнитной и немагнитной фаз  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  с различным весовым содержанием.

Исследуемые образцы подвергались ТГ/ДТГ анализу, проводимому на термическом анализаторе STA 449C Jupiter фирмы Netzsch (Германия) с прикрепленной магнитной сборкой для осуществления контроля над магнитным состоянием образцов. Нагрев образцов осуществлялся в корундовых тиглях на воздухе с линейной скоростью 50 °С/мин. Для обработки ТГ/ДТГ результатов использовали программу «Proteus Analysis» (Netzsch, Германия).

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Как показано в работе [3], содержание ферритовой фазы можно определить по величине скачка в весовой зависимости при прохождении образцом температуры Кюри во внешнем магнитном поле (рис.1). В отсутствие магнитного поля весовых изменений не наблюдается (рис.1, ТГ пунктирная кривая). Если приложить внешнее магнитное поле, то на кривой ТГ появляется весовой скачок  $\Delta m$  (рис.1, ТГ сплошная кривая), обусловленный прекращением магнитного взаимодействия между ферритом и приложенным полем. По положению максимума деривативной ДТГ кривой в области скачка  $\Delta m$  можно определить температуру Кюри.

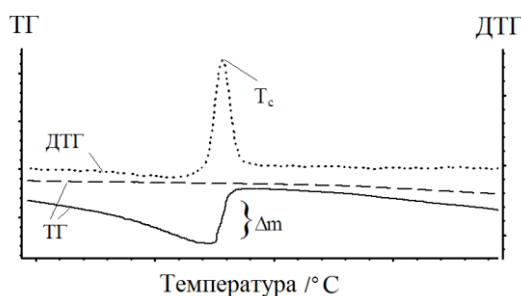


Рис.1. ТГ/ДТГ кривые для ферритового материала при нагреве в магнитном поле (сплошная кривая ТГ, точечная кривая ДТГ) и без наложения поля (пунктирная кривая ТГ).

На рисунке 2 представлены ТГ и ДТГ кривые для образцов  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  с различным содержанием литий-цинковой ферритовой фазы. Анализ кривых для чистого литиевого феррита (рис. 2а) показывает магнитный фазовый переход при температуре, соответствующей точке Кюри для  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$  [4]. При этом высота скачка на ТГ кривой максимальна и равна 0.324 %. (табл. 1). С уменьшением содержания магнитной фазы в смеси (рис. 2 б, в, г), наблюдается уменьшение высоты скачка ТГ кривой вплоть до 0.003% для смеси с 2% содержанием  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ . При этом отчетливо можно оценить положение, высоту и полуширину кривой ДТГ. И как показано в работе [4], полученные значения площадей пиков ДТГ можно сопоставить с количественным содержанием фаз в феррите.

Таким образом, результаты показали, что метод терромагнитометрического анализа позволяет определить ферритовую фазу с весовым содержанием, по крайней мере, не менее чем 2 %. Однако, данная работа требует продолжения в плане определения чувствительности терромагнитометрического метода определения фазового состава ферритов с различной намагниченностью.

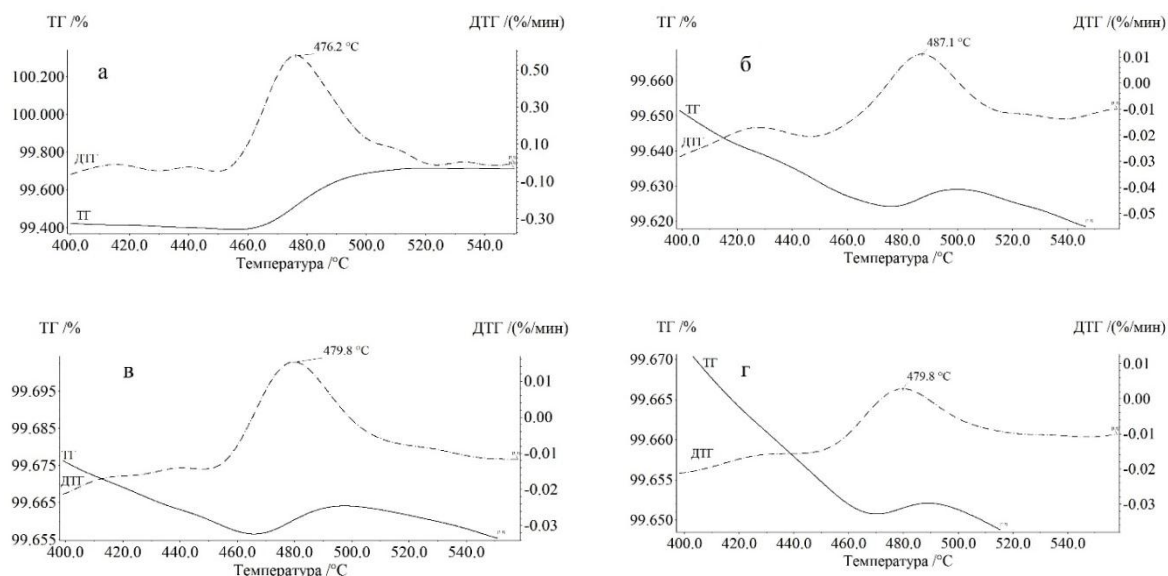


Рис. 2. ТГ/ДТГ зависимости для образцов  $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  при различном содержании литий-цинковой фазы в смеси: а – 100 вес.%; б – 2 вес.%; в – 4 вес.%; г – 6 вес.%.

Таблица 1

Параметры магнитного фазового перехода для  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$

Содержание фазы $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ в смеси (%)	Весовой скачок, $\Delta m$ (%)	Температура Кюри, $T_c$ (°C)
100	0,324	476,2
6	0,01	486,4
4	0,01	478,3
2	0,003	486,4

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979. – 472 с.
2. Gallagher P.K. Thermomagnetometry. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1997. – V.49. – № 1. – С. 33–44.
3. Surzhikov A.P., Pritulov A.M., Lysenko E.N., Vlasov V.A., Vasendina E.A., Malyshev A.V. Analysis of the phase composition and homogeneity of ferrite lithium-substituted powders by the thermomagnetometry method // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013 – Vol. 112. – P. 739-745.
4. Astafyev A.L., Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Neudahina N.A. Development of control method for ferrite phase composition using thermomagnetometric analysis // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 66. – Paper #012037.

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O  
СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

А.Е. Бардова, М.П. Калашников, В.В. Нейфельд

Научный руководитель: к.ф.-м.н, доцент М.В. Федорищева

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

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г.Томск, Академический 2/4, 634055

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

E-mail: fed\_mv@mail.ru

**STRUCTURAL PHASE STATE NANOSTRUCTURED MULTILAYER COATINGS FORMED BY  
MAGNETRON SPUTTERING**

A.E. Bardova, M.P. Kalashnikov, V.V. Neyfeld

Scientific Supervisor: Ph.D, associate professor M.V. Fedorischeva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave. 36, 634050

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, av. Akademicheskii, 2/4, 634055

E-mail: fed\_mv@mail.ru

*The deposition of the multilayer nanostructuring coatings on the basis of Zr-Y-O are formed by pulse magnetron method. Structure-phase state of nanostructuring coatings was investigated by X-ray. It was established, that there are the ZrO<sub>2</sub> phases in tetragonal and monoclinic modifications in layers on the basis of Zr-Y-O system.*

Циркониевая керамика занимает ведущее место среди огнеупорных конструкционных материалов, поскольку сохраняет высокие механические свойства до температур, составляющих  $0,8-0,9T_{пл}$ , равной 3173 К. Именно поэтому покрытия на основе диоксида циркония ZrO<sub>2</sub> используются главным образом, как теплозащитные покрытия в горячих секциях турбин и в других машинных узлах.

Известно, что диоксид циркония ZrO<sub>2</sub> имеет три устойчивые кристаллические структуры, зависящие от температуры: моноклинная от температуры 1170°C, тетрагональная от температуры 1170°C-2370°C и кубическая от температуры 2370°C. Механические свойства керамики на основе диоксида циркония, как известно, это функция фазового состава и структуры. Тетрагональный диоксид циркония обладает высокой прочностью и ударной вязкостью. Различные методы и технологии были усовершенствованы для производства и стабилизации тетрагональной фазы в материалах диоксида циркония. Наиболее распространенным стал метод формирования тетрагонального диоксида циркония за счет добавления к нему стабилизирующих примесей. Анализ литературных данных показал, что чаще всего в качестве стабилизирующей примеси используется оксид иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который тормозит превращение тетрагональной фазы в моноклинную при охлаждении.

Особое внимание исследователей обращено на обратимые мартенситные превращения в металлических сплавах (так называемые трансформационные превращения) в связи с открывшейся

перспективой их практического использования во многих областях науки, техники, медицины и промышленности. Такие сплавы относятся к группе так называемых "умных" (smart) функциональных материалов, так как позволяют управлять своим поведением [1]. Это материалы с трансформационным упрочнением, которые широко применяются в инженерной практике как конструкционные материалы. Подавляющее количество таких керамических материалов разработано на основе диоксида циркония, частично стабилизированного в тетрагональной фазе [2-5]. Тетрагональная фаза способна испытывать мартенситный фазовый переход в моноклинную фазу. Фазовый переход сопровождается развитием сдвиговых и объемных деформаций, обеспечивающих релаксацию напряжений и смыкание поверхностей трещин. Реализующийся эффект упрочнения позволяет достигать в керамических материалах прочностных характеристик (трещиностойкости, прочности), сопоставимых с конструкционными материалами.

Целью работы было проследить фазовые превращения, происходящие в покрытии, нанесенном на титановую подложку в системе Zr-Y-O «in-situ» при разных температурах.

Покрытие на основе Zr-Y-O осаждали методом импульсного магнетронного распыления циркониево-иттриевой мозаичной мишени на вакуумной установке УВН-05МД «КВАНТ».

Структурно-фазовое состояние исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН) в Co-K $\alpha$  излучении (для отсекающего  $\beta$ -излучения использовали Fe-фильтр) методами высокотемпературного рентгеновского анализа на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) с высокотемпературной приставкой для исследований РФА. Нагрев образца в высокотемпературной камере проводили до нужной температуры в течение 25 минут. До комнатной температуры образец охлаждался вместе с камерой самопроизвольно. Для контроля температуры использовали вольфрам-рениевую термопару. Исследования проводили по схеме, представленной в таблице 1.

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено в наших предыдущих работах [3,4,6], что в однослойных покрытиях на основе Zr-Y-O присутствуют фазы ZrO<sub>2</sub> в различных структурных модификациях. Фаза ZrO<sub>2</sub> представлена двумя модификациями: тетрагональной (t) и моноклинной (m).

Таблица 1

Схема высокотемпературной съемки, качественный и количественный фазовый состав.

Состояние	Качественный фазовый состав	Количественный фазовый состав	
		ZrO <sub>2</sub> –t, %	ZrO <sub>2</sub> –m, %
Исходное состояние	ZrO <sub>2</sub> –t	100±1	-
Нагрев до T=750C, 25мин	ZrO <sub>2</sub> –t, ZrO <sub>2</sub> -m	97±2	3±1
Остывание до T = 25C	ZrO <sub>2</sub> –t, ZrO <sub>2</sub> -m	98±2	2±1
Нагрев до T=1000C, 25мин	ZrO <sub>2</sub> –t, ZrO <sub>2</sub> -m	90±2	10±1
Остывание до T = 25C	ZrO <sub>2</sub> –t, ZrO <sub>2</sub> -m	98±2	2±1
Нагрев до T=1100C, 25мин	ZrO <sub>2</sub> –t, ZrO <sub>2</sub> -m	86±2	14±2
Остывание до T = 25C	ZrO <sub>2</sub> –t, ZrO <sub>2</sub> -m	92±2	8±2

Количественный фазовый анализ покрытия на основе Zr-Y-O проводили по рефлексам тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub> (101) и моноклинной фазы (  $\bar{1}11$ ).

Из таблицы 2 видно, что на рентгенограмме покрытия на основе Zr-Y-O в исходном состоянии присутствует только фаза ZrO<sub>2</sub> в тетрагональной модификации (рис. 1,а). При рентгеновской съемке «in-



situ» в высокотемпературной камере дифрактометра при температуре 1000°C было установлено, что появляется фаза  $ZrO_2$  в моноклинной модификации в количестве до 10%. Количество моноклинной фазы в составе покрытия после остывания образца с камерой уменьшается до 2 процентов при нагреве образца до 1000°C. Эта тенденция сохраняется для всех температур исследования, проведенных методом рентгеновской высокотемпературной рентгенографии. Отличие заключается в том, что при нагреве 750°C различие в количестве моноклинной фазы в покрытии на основе Zr-Y-O незначительно и находится в пределах ошибки эксперимента.

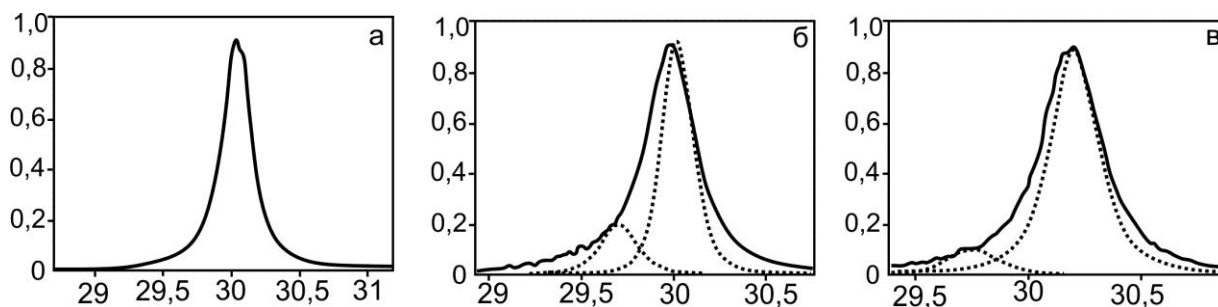


Рис.1. Участки рентгенограмм слоя покрытия на основе Zr-Y-O: а – исходное состояние; б – при температуре 1000°C; в – после охлаждения с высокотемпературной камерой до комнатной температуры.

Т.о., проведенные эксперименты методом высокотемпературной рентгенографии позволяют нам говорить об обратимых мартенситных фазовых переходах, которые обеспечивают релаксацию напряжений и смыкание поверхностей трещин.

*Работа выполнена в рамках основной научной программы исследований академии наук за 2013-2020 годы и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №13-08-00616, и в рамках государственного задания Минобрнауки России №3.295.2014/к.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин В.Е., Коротеев А.С., Сергеев В.П., Ризаханов Р.Н. В ракетном горниле // Наука из первых рук. – 2011. – №10. – С. 87-93.
2. Cio Y.H., Chen I- W. Martensitic growth in  $ZrO_2$  - *in situ*, small particle, TEM study of a single-interface transformation // Acta metal. mater. – 1990. – Vol. 38(6). – P. 1163-1174.
3. Sergeev V. P., Panin V. E., Rizakhanov R. N., Koroteev A. S., Fedorischeva M. V., Neufeld V.V.,
4. Kalashnikov M. P. Thermal-Cycle Durability of Heat-Shielding Coatings on the basis of Zr-Y-O/Si-Al-N under ion treatment of copper substrates // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol.880. – 146-150.
5. Hannink R. H. J., Kelly P.M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol.83. – P. 461-487.
6. Калашников М.П., Федорищева М.В., Сергеев В.П., Нейфельд В.В. Структурно-фазовое состояние многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т.9. – №4. – С. 510-514.



**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОФАМИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ**К.А. Белова

Научный руководитель: к.х.н. А.В. Шабалина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [shabalinaav@gmail.com](mailto:shabalinaav@gmail.com)**MODIFICATION OF CARBON ELECTRODES FOR DOPAMINE AND ASCORBIC ACID  
SIMULTANEOUS ELECTROCHEMICAL DETERMINATION**К.А. Belova

Scientific Supervisor: Ph.D. A.V. Shabalina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [shabalinaav@gmail.com](mailto:shabalinaav@gmail.com)

*Au, Pt, Cu and Ni nanoparticles dispersions synthesized by laser ablation method were used to modify glassy carbon electrode surface. It was shown, that these particles presence leads to separation of two peaks – the signal of ascorbic acid and the signal of dopamine, which appears on voltammograms at nearly the same potentials.*

Одними из важнейших биологически активных веществ являются аскорбиновая кислота (АК) и дофамин (ДА). Они присутствуют во внутриклеточной жидкости центральной нервной системы, в сыворотке крови, отклонение от нормального содержания данных веществ в организме ведет к серьезным заболеваниям [1, 2]. При использовании электрохимических методов анализа аскорбиновая кислота и дофамин имеют близкие по величине потенциалы окисления, и при совместном присутствии дают общий сигнал (Рис.1.). Для того, чтобы разрешить вольтамперометрические пики этих веществ, необходимо использовать модифицированные электроды. Например, предлагаются электроды из углеродных нановолокон и угольной пасты, модифицированные наночастицами палладия [3], стеклоуглеродные электроды, модифицированные композитами-дендримерами с наночастицами Ir, Pt или Rh [4], также большое внимание уделяется электродам, модифицированным полимерами [5, 6]. В данной работе предлагается достаточно простой метод модифицирования стеклоуглеродных электродов введением наночастиц металлов (Au, Pt, Cu, Ni) из спиртовой дисперсии, полученной методом лазерной абляции [7]. Использовались дисперсии сферических наночастиц Au, Pt, Cu и Ni (средний размер от 2-3 до 10-20 нм) с концентрацией, равной 0,2 г/л. Модифицирование проводилось выдерживанием электрода в дисперсии наночастиц с последующим высушиванием и промывкой.

Исследования проводились на потенциостате-гальваностате P8-nano (Elins, Россия), электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод (Техноаналит, Россия), в качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая пластина. В качестве рабочих электродов применялись цилиндрические стеклоуглеродные электроды (СУЭ) с геометрической поверхностью 0,3 см<sup>2</sup>. Работы проводились с растворами аналитов следующих концентраций: C<sub>АК</sub>=0,01...0,97 мМ; C<sub>ДА</sub>=0,01...0,49 мМ.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В качестве фонового электролита использовалась 0,1 М серная кислота. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимались (кроме эксперимента с варьированием скорости развертки) при скорости изменения потенциала 30 мВ/с.

На рисунке 2 приведены зависимости тока пика окисления аналитов от корня квадратного из скорости развертки потенциалов в диапазоне от 20 до 150 мВ/с. Во всех случаях зависимость близка к линейной, это говорит о том, что процесс контролируется диффузией.

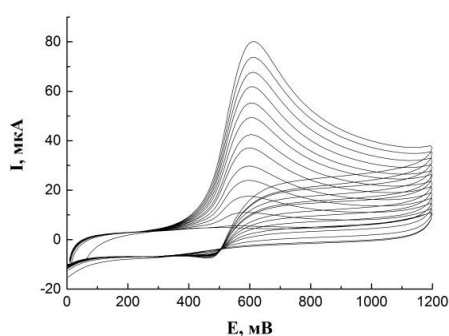


Рис.1. ЦВА, полученные на немодифицированном СУЭ в двухкомпонентном растворе АК и ДА при одновременном последовательном росте их концентраций

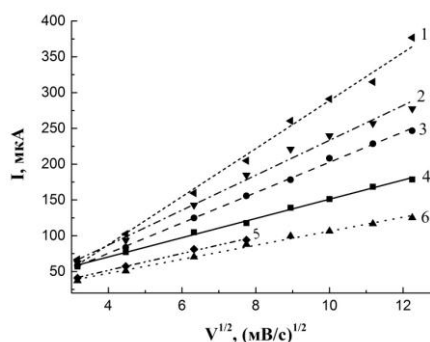


Рис. 2. Зависимость тока пика окисления аналита от корня квадратного скорости развертки потенциала,  $C_{AK}=0,97$  мМ,  $C_{ДА}=0,49$  мМ: (1) ДА на Pt/СУЭ ( $R^2=0,993$ ), (2) ДА на Ni/СУЭ ( $R^2=0,992$ ), (3) общий пик на Au/СУЭ, (4) общий пик на СУЭ, (5) АК на Pt/СУЭ ( $R^2=0,992$ ), (6) АК на Ni/СУЭ ( $R^2=0,988$ )

На рисунке 1 представлены ЦВА, полученные на немодифицированном СУЭ, можно отметить наличие одного общего пика окисления АК и ДА во всем изученном диапазоне концентраций. Рисунки 3-5 демонстрируют ЦВА, полученные на стеклоуглеродных электродах, модифицированных наночастицами Au, Pt, Cu и Ni, в двухкомпонентных растворах.

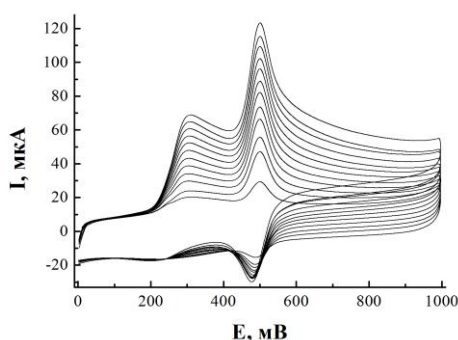


Рис.3. ЦВА, полученные на Cu/СУЭ в двухкомпонентном растворе АК и ДА при одновременном последовательном росте их концентраций

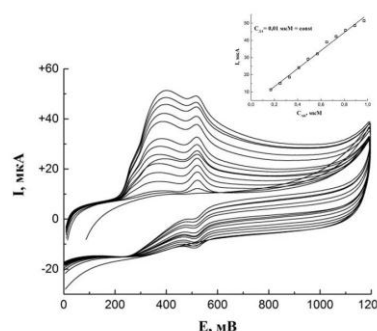


Рис.4. ЦВА, полученные на Au/СУЭ в двухкомпонентном растворе АК и ДА при  $C_{ДА}=0,01$  мМ и последовательном возрастании  $C_{AK}$ .

Присутствие наночастиц всех из перечисленных металлов позволяет получить отдельные пики аскорбиновой кислоты и дофамина. На рисунке 3 на примере Cu/СУЭ показано разделение пиков аналитов при совместном возрастании их концентраций. При фиксированной концентрации одного из аналитов и возрастании концентрации другого также сохраняется возможность количественно разделить

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

пики ДА и АК, о чем свидетельствуют данные на рисунках 4 (возрастание концентрации АК при постоянной концентрации ДА) и 5 (обратная ситуация – концентрация АК зафиксирована, а  $C_{\text{ДА}}$  растет).

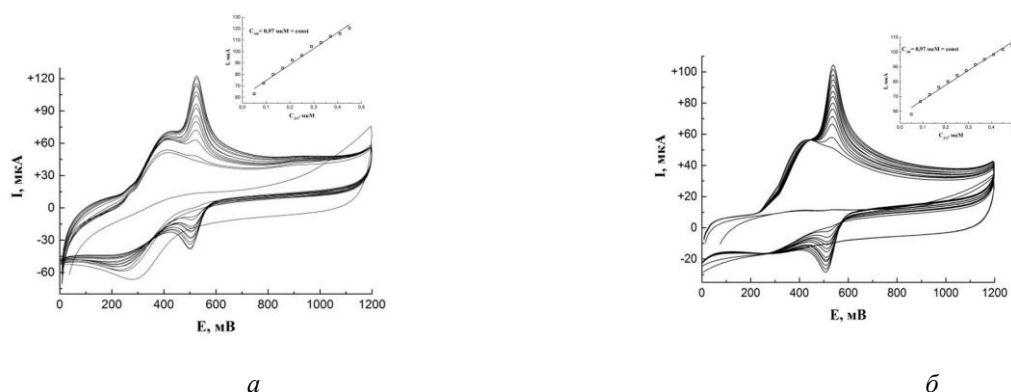


Рис. 5. ЦВА, полученные на Pt/CУЭ(а) и Ni/ CУЭ(б) в двухкомпонентном растворе АК и ДА при  $C_{\text{АК}}=0,97$  мМ и последовательном возрастании  $C_{\text{ДА}}$ .

Таким образом, наночастицы Au, Pt, Cu и Ni, полученные методом лазерной абляции, при введении на поверхность стеклогуглеродного электрода позволяют получить отдельные сигналы аскорбиновой кислоты и дофамина в водном растворе. Модифицированные подобным образом электроды могут потенциально использоваться для определения этих веществ в водных растворах при совместном присутствии.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (Задание №2014/223, код проекта № 1347).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полинг Л. Витамин С и здоровье. – М.: Наука, 1975. – 80 с.
2. Резкин Н. А. Молекула удовольствия // Наука и жизнь. – 2000. – № 11. – 139 с..
3. Huang J. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode / Y. Liu, H. Hou, T. You // Biosens Bioelectron. – 2008. – №24. – P. 632-637.
4. Bustos E.B. Glassy carbon electrodes modified with composites of starburst-PAMAM dendrimers containing metal nanoparticles for amperometric detection of dopamine in urine // Talanta. – 2007. – V. 72(4). – P. 1586-1592.
5. Yuanxi S., Baoxian, W. Yu. Study on the Determination of Neurotransmitters Using Poly(Neutral Red) Coated Carbon Fiber Microelectrodes // Microchemical Journal. –1998. –V. 58. – P. 182-191.
6. Manjunatha H. Detection of uric acid in presence of dopamine and high concentration of ascorbic acid using PDDA modified graphite electrode // Electroanalysis. – 2009. – V. 21. – P. 2206.
7. Светличный В. А., Изаак Т. И., Бабкина О. В., Шабалина А. В. Синтез наночастиц металлов при лазерной абляции твердых тел в жидкостях наносекундным излучением 2-й гармоники Nd-YAG лазера // Известия высших учебных заведений: Физика. – 2009. – № 12. – С. 110-115.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА, ОБЛУЧЕННОЙ  
ИНТЕНСИВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ.А.С. Братухина, М.С. Петюкевич, В.В. Полисадова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [nastenkax@sibmail.com](mailto:nastenkax@sibmail.com)THE SURFACE STRUCTURE OF CERAMICS BASED ON BORON CARBIDE  
IRRADIATED WITH AN INTENSE ELECTRON BEAM.A.S.Brutukhina, M.S. Petyukevich, V.V.Polisadova.

Scientific Supervisor: Prof., Y.F. Ivanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [nastenkax@sibmail.com](mailto:nastenkax@sibmail.com)

*B<sub>4</sub>C ceramic samples were obtained by Spark Plasma Sintering powder of submicron (0.8 μm) in size with the addition of 10 wt. % nanopowder. Ceramic modification of the surface carried out an intense electron beam; formation of nonporous layer with the polycrystalline structure plate-type identified.*

Карбид бора, благодаря высоким значениям твердости и упругих постоянных при низком удельном весе (2,52 г/см<sup>3</sup>), высокой температуре плавления  $T_{пл} = 2445$  °С, нашел применение как материал гражданского так и военного назначения [1]. Сдерживающим фактором более широкого применения изделий из карбида бора является его низкая трещиностойкость. Известно, что многократное повышение эксплуатационных характеристик керамических материалов, в том числе и керамики из карбида бора, может быть достигнуто созданием наноразмерной однородной структуры с предельной плотностью [2]. Быстро развивающимся методом модификации структуры металлов и сплавов, металлокерамических и керамических материалов, позволяющим формировать многофазные наноструктурированные поверхностные слои, является метод, основанный на использовании низкоэнергетических интенсивных электронных пучков [3]. Сверхвысокие скорости (до 10<sup>9</sup> К/с) нагрева до температур плавления и последующего охлаждения тонкого поверхностного слоя материала (10<sup>-7</sup>–10<sup>-8</sup> м), формирование предельных градиентов температуры (10<sup>7</sup>–10<sup>8</sup> К/м), обеспечивающих охлаждение поверхностного слоя за счет теплоотвода в интегрально холодный объем материала со скоростью (10<sup>4</sup>–10<sup>9</sup>) К/с создают условия для образования в поверхностном слое аморфной, нано- и субмикроструктурной структуры [3]. Использование низкоэнергетических интенсивных электронных пучков позволяет целенаправленно изменять рельеф поверхности, элементный состав и структурно-фазовое состояние поверхностного слоя материала, что может приводить к значительному изменению электрофизических, физико-химических и механических свойств, недостижимому при традиционных методах поверхностной обработки.

**Цель настоящей работы** состояла в выявлении и анализе закономерностей преобразования структуры и фазового состава поверхностного слоя керамики из карбида бора, облученной низкоэнергетическим интенсивным электронным пучком.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

**Материал и методика исследований.** Керамические образцы для исследований в форме параллелепипеда с размерами 35×4,5×4,5 мм были изготовлены методом SPS спекания на установке Labox-1575 (Sinter Land) в Институте гидродинамики СО РАН (г. Новосибирск) при давлении прессования 30 МПа и температуре ~1950 °С. Для изготовления образца был использован порошок В<sub>4</sub>С субмикронных (средний размер частиц порошка 0,8 мкм) размеров с добавкой 10 мас. % нанопорошка карбида бора. После спекания образцы последовательно шлифовали и полировали алмазными пастами до шероховатости Ra ≈ 0,025 мкм. Одна часть образцов подвергалась химическому травлению для выявления элементов структуры поверхности; другая часть образцов облучалась низкоэнергетическим интенсивным электронным пучком. Облучение проводили на установке SOLO (ИСЭ СО РАН) при давлении остаточного газа (аргон) в рабочей камере 10<sup>-2</sup> Па пучком электронов со следующими параметрами: энергия электронов U = 15 кэВ, плотность энергии пучка электронов 5 Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса 100 мкс, частота следования импульсов 0,3 с<sup>-1</sup>. Диаметр отпечатка пучка электронов ≈ 5 см. Исследование морфологии, фазового и элементного состава керамики до и после облучения электронным пучком осуществляли, используя аналитическое оборудование Нано-центра Томского политехнического университета: сканирующий электронный микроскоп JEOL SEM-7500FA, дифрактометр Shimadzu XRD-7000, сканирующий зондовый микроскоп Integra Aura. Потеря массы образца Δm при испарении керамики в процессе воздействия электронного пучка контролировалась путем взвешивания образца на аналитических весах.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Для выявления морфологических особенностей поверхности керамики перед облучением электронным пучком был приготовлен шлиф, изображение структуры которого представлено на рис. 1а.

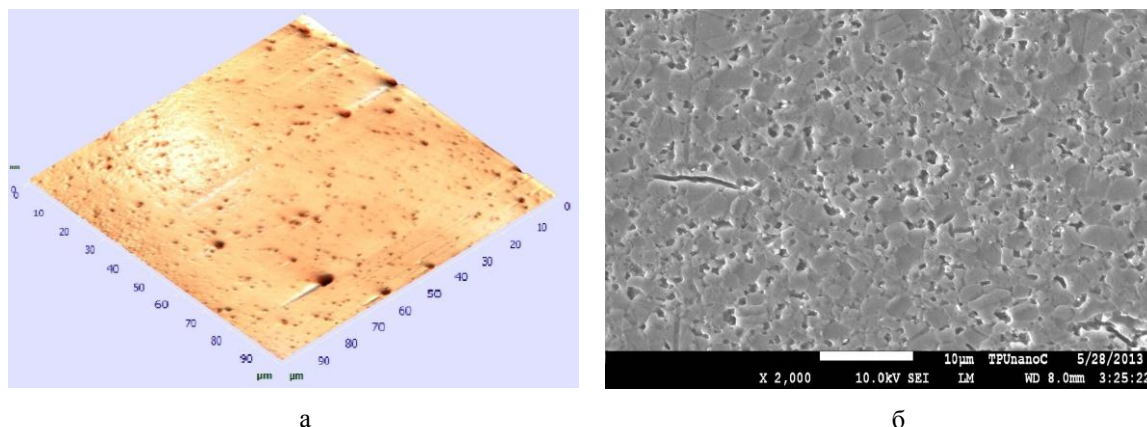


Рис. 1. а – структура исходной поверхности образца после шлифовки и полировки (снимки получены на установке Интегра-Аура); б – изображение микроструктуры поверхности керамики, выявленной травителем Мураками (сканирующая электронная микроскопия).

Травление, выполненное с использованием травителя Мураками [4], выявило пористую структуру (рис. 1б). Поры сконцентрированы в межзеренном пространстве. Зерна имеют преимущественно равноосную форму. Размеры зерен изменяются в пределах от 1,5 мкм до 6 мкм. В крупных зернах в поле шлифа выявляется двойниковая структура.

Облучение керамики интенсивным электронным пучком привело к фрагментации поверхности образцов сеткой трещин (рис. 2а). Размеры фрагментов изменяются в пределах (20–60) мкм. Очевидно,



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

что образование сетки трещин обусловлено механическими напряжениями, возникающими при высокоскоростном охлаждении поверхностного слоя, имеющем место при облучении материала электронным пучком [3]. Сравнивая изображения поверхностей керамики в исходном состоянии (рис. 1) и после облучения электронным пучком (рис. 2), можно отметить, что электронно-пучковая обработка приводит к формированию беспористой поликристаллической структуры. Зерна имеют неравноосную форму: продольные размеры зерен изменяются в пределах (2–4) мкм; поперечные – (0,5–0,8) мкм.

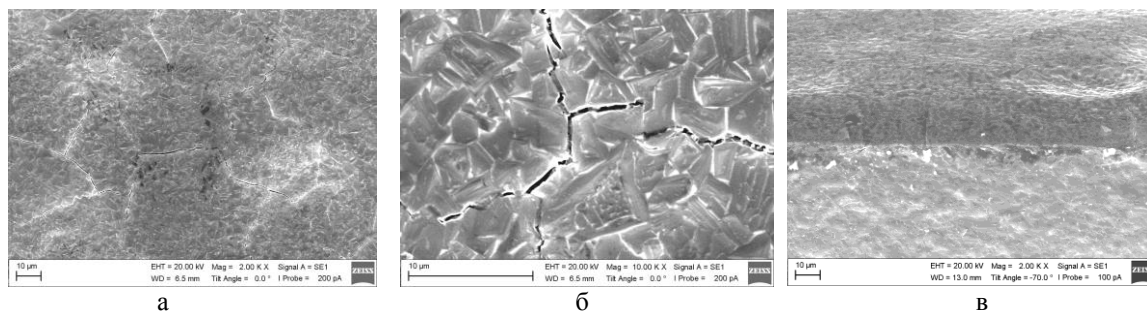


Рис. 2. Структура керамики после электронно-пучковой обработки; а, б – поверхность облучения; в – структура поперечного скола облученного образца.

В объеме зерен наблюдается пластинчатая структура (поперечные размеры пластин – (0,1–0,4) мкм). На границах зерен располагаются прослойки второй фазы (по результатам РФА - это  $\text{CaB}_6$ ) толщиной 0,10–0,13 мкм. Анализ поперечных изломов (рис. 2в) образцов, облученных электронным пучком, показал, что толщина модифицированного слоя  $\approx 15$  мкм. Между модифицированным слоем и матрицей просматривается переходной слой толщиной  $\approx 8$  мкм с пористой структурой и развитой системой трещин. По поверхности скола матрицы неравномерно распределены частицы второй фазы округлой формы с размерами (0,2–0,6) мкм (рис. 2в). Результаты РФА облученной керамики по сравнению с исходной показали незначительное увеличение параметров кристаллической решетки карбидной фазы, уменьшение размеров ОКР и величины микронапряжений.

**Заключение.** Выполнены исследования и установлено, что облучение поверхности керамики карбида бора интенсивным электронным пучком приводит к формированию беспористой поликристаллической структуры пластинчатого типа, для которой характерно значительное количество двойников с развитой системой полос скольжения [1]. Возникновение такой структуры предполагает высокую микропластичность керамики  $\text{B}_4\text{C}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислый П.С., Кузнецова М.А. Карбид бора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.
2. Иванов В.В., Кайгородов А.С., Хрустов В.Р. Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования нанопорошков // Российские нанотехнологии. – 2006. – № 1-2.
3. Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. – 2007. – № 10/3 (Спец. выпуск). С. 29.
4. Хасанов О.Л., Петюкевич М.С., Братухина А.С. Влияние физических свойств порошка  $\text{B}_4\text{C}$  на прочностные свойства керамики, полученной SPS спеканием // Известия вузов. Физика. – 2014 – Т. 57 – №. 9/3. – С. 249-253.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОФОСФАТНЫХ  
ЦЕОЛИТОВ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**А.Ю. Бузимов<sup>1,2</sup>, S.Pappert<sup>3</sup>, W. Eckl<sup>3</sup>

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор С.Н. Кульков

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055

<sup>3</sup>Fraunhofer Institute for Chemical Technology ICT

Germany, Karlsruhe, Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7, 76327 Pfinztal

E-mail: [buzimov92@sgmail.com](mailto:buzimov92@sgmail.com)**STUDY ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINOPHOSPHATE ZEOLITE  
AFTER MECHANICAL TREATMENT**A.Y. Buzimov<sup>1,2</sup>, S.Pappert<sup>3</sup>, W. Eckl<sup>3</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4, 634021

<sup>3</sup>Fraunhofer Institute for Chemical Technology ICT

Germany, Karlsruhe, Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7, 76327 Pfinztal

E-mail: [buzimov92@sgmail.com](mailto:buzimov92@sgmail.com)

*The influence of mechanical treatment on the physicochemical properties of zeolite was studied. Structure, elemental and phase composition of SAPO-34 zeolite were determined. It was shown that long-time mechanical treatment of zeolite leads to its amorphisation. Crystallinity degree and specific surface area decreased with increasing the treatment time. Specific surface area after mechanical activation during 96 h and annealing of the powder to 800 degrees celsius does not change.*

Известно, что керамические материалы являются объектами для интенсивных исследований из-за их уникальных свойств. Возможность синтеза сложных оксидов, таких как «искусственных цеолитов» является перспективным для применений во многих областях, как медицина, химия, биология и материаловедение. Цеолиты составляют самую большую группу алюмосиликатов с каркасными структурами. Благодаря системе каналов и полостей, которые пронизывают кристаллы, цеолит обладает хорошо развитой внутренней поверхностью, доступной для адсорбируемых молекул. Цеолиты являются молекулярными ситами [1, 2]. Их кристаллическая решетка построена из колец, образованных кремнекислородными тетраэдрами. В части этих тетраэдров атом кремния замещен алюминием. В результате такого строения во внутрикристаллическом пространстве цеолитов образуется система соединенных между собой микрополостей, в которых располагаются обменные катионы и молекулы



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

воды [2]. Пористая открытая микротекстура цеолитов определяет их полезные свойства: адсорбционные, молекулярно-ситовые, ионообменные и каталитические[3]. Особенно важное значение имеет удельная поверхность, которая определяет свойства цеолитов и её изменение при воздействии различных факторов: температура отжига, время нахождения в естественных условиях, механическая активация с целью получения новых видов цеолитов с заданными физико-химическими свойствами.

В качестве материала исследовался синтетический порошок цеолита коммерческой марки SAPO-34. Порошок подвергался механической обработке в барабанной мельнице с мелющими телами из высокоплотной алюмооксидной керамики. Скорость вращения барабана составляла 150 оборотов в минуту, что обеспечивало ударно-сдвиговой режим воздействия мелющих тел на порошок. Соотношение массы мелющих тел к массе порошка выдерживалось как 10:1. Продолжительность механической обработки варьировалась от 1 до 96 часов. Исходный и мехактивированный порошок подвергался отжигу при температуре от 200 до 1000°C с изотермической выдержкой 1 час. Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры исходных и подвергнутых обработке порошков производился методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Дрон УМ с CuK $\alpha$ -излучением. Индицирование рентгенограмм проводилось в компьютерной программе Renex v. 1.51 с помощью аппроксимирующей функции Lorentzian M1. Области когерентного рассеяния рассчитаны с помощью формулы Дебая-Шеррера. Удельная поверхность определялась на приборе СОРБИ №4.1, четырёхточечным методом БЭТ. Морфология порошков исследовалась на растровом электронном микроскопе.

Результаты рентгеноспектрального анализа показали, что порошок цеолита SAPO-34 в исходном состоянии, состоит из Al, O, Si, P. Частицы исходного порошка имеют форму приблизительно одинаковую, близкую к кубической и имеют размер 1,7 мкм.

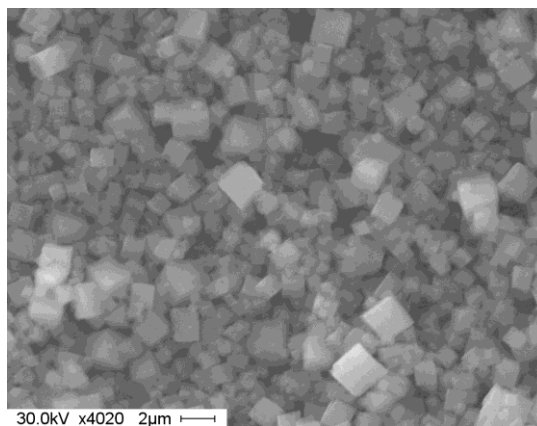


Рис. 1. Изображение частиц порошка цеолита SAPO-34 в РЭМ

Удельная поверхность исходного порошка равна 560 м<sup>2</sup>/г. При механической обработке порошка в барабанной мельнице в течение всего нескольких часов происходит резкое уменьшение удельной поверхности. Так, уже после 1 часа обработки удельная поверхность уменьшается до 460 м<sup>2</sup>/г. После 96 часов обработки удельная поверхность уменьшилась в 4,5 раза от исходного значения. Объяснить снижение величины удельной поверхности частиц можно, если считать, что одновременно с измельчением частиц происходит обратный процесс – их агломерация. Показано что увеличение времени механической обработки приводит к уменьшению среднего размера частиц от 1,7 мкм до 0,9 мкм.

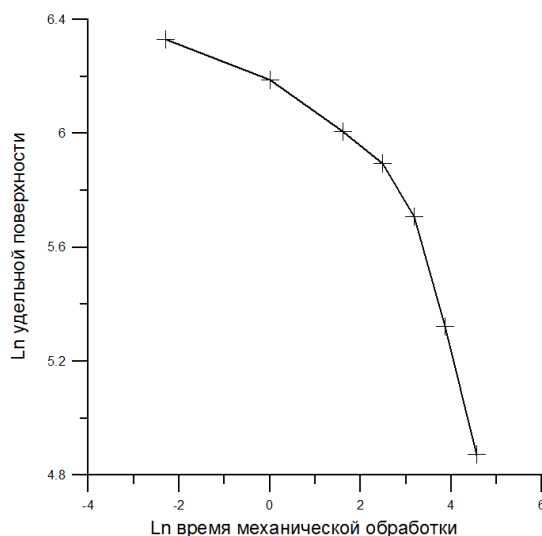


Рис. 2. Зависимость величины удельной поверхности цеолита от времени механической обработки

Рентгенограмма идентифицируются как смесь двух фаз: гидроалюмофосфат (номер карточки ASTM 41-23) с орторомбической сингонией и силикоалюмофосфат (номер карточки ASTM 41-570) с ромбоэдрической сингонией. Анализ рентгенограмм позволил установить, что в цеолитах присутствует рентгеноаморфная фаза. Проведенные исследования показали, что длительное механическое воздействие на цеолит приводит к увеличению количества аморфной фазы в порошке с 83 % до 90 %. Установлено, что размер областей когерентного рассеяния уменьшается со временем механической обработки.

Изучена кинетика изменения удельной поверхности порошка после отжига при температуре 300 °C с изотермической выдержкой 1 час. Определена удельная поверхность порошка при выдержке при комнатной температуре в течение 1000 часов. Отжиг порошка показал, что происходит резкое уменьшение удельной поверхности для SAPO-34, в течение первых 100 часов, а затем она практически не изменяется. Поэтому измерение удельной поверхности мехактивированного порошка происходил в первый день после отжига. Показано, что удельная поверхность цеолитов SAPO-34 после мехактивации 96 часов при отжиге от 200 до 800 °C не изменяется. При 1000 °C удельная поверхность уменьшилась до 100 м<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц мехактивированного порошка после отжига не изменяется и равен 1 мкм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 782с.
2. Banerjee R., Phan A., Bo Wang, Knobler C., Hiroyasu Furukawa, O'Keeffe M., Omar M. Yaghi. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> Capture // Science. – 2008. – V. 319. – № 5865. – P. 939-943.
3. Бебия А.Г., Гуляев П.Ю., Милукова И.В. Исследование сорбционных свойств цеолитов разноуровневого залегания в зависимости от удельной поверхности частиц // Вестник Юрского государственного университета. – Т. 2. – № 33. – С. 15-23.

**ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ**И.П. Васильев, С.А. Гынгазов, А.В. Чернявский

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [zarkvon@tpu.ru](mailto:zarkvon@tpu.ru)**DEFORMATION CHARACTERISTICS OF THE NEAR-SURFACE LAYERS OF ZIRCONIa CERAMICS IMPLANTED with IONS OF ALUMINUM**I.P. Vasiliev, S.A. Ghyngazov, A.V. Chernyavskii

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [zarkvon@tpu.ru](mailto:zarkvon@tpu.ru)

*The effect of ion treatment on the phase composition and mechanical properties of the near-surface layers of zirconium ceramic composition 97 ZrO<sub>2</sub>-3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%) was studied. Irradiation of the samples was carried out by accelerated ions of aluminum with using vacuum-arc source Mevva 5-Ru. Ion beam had the following parameters: the energy of the accelerated ions  $E = 78$  keV, the pulse current density  $J_i = 4$  mA / cm<sup>2</sup>, current pulse duration equal  $\tau = 250$  mcs, pulse repetition frequency  $f = 5$  Hz. Exposure doses (fluence) were  $10^{16}$  u  $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. The depth distribution implanted ions was studied by SIMS method. It is shown that the maximum projected range of the implanted ions is equal to 250 nm. Near-surface layers were investigated by X-ray diffraction (XRD) at fixed grazing incidence angle. It is shown that implantation of aluminum ions into the ceramics does not lead to a change in the phase composition of the near-surface layer. The influence of implanted ions on mechanical properties of ceramic near-surface layers was studied by the method of dynamic nanoindentation using small loads on the indenter  $P=300$  mN. It is shown that in ion-implanted ceramic layer the processes of material recovery in the deformed region in the unloading mode proceeds with higher efficiency as compared with the initial material state. The deformation characteristics of samples before and after ion treatment have been determined from interpretation of the resulting  $P$ - $h$  curves within the loading and unloading sections by the technique proposed by Oliver and Pharr. It was found that implantation of aluminum ions in the near-surface layer of zirconia ceramics increases nanohardness and reduces the Young's modulus.*

Ионно-радиационная обработка уже нашла широкое применение для модифицирования механических свойств поверхности металлов и сплавов [1-4] и представляет значительный интерес для обработки керамики инструментального и конструкционного назначений. Проведенные нами исследования показали [5], что при обработке циркониевой керамики мощным импульсным пучком ускоренных ионов углерода происходит снижение твердости и увеличение пластичности ее приповерхностных слоев. В данной работе ставилась задача изучить влияние облучения ускоренными ионами алюминия на механические характеристики приповерхностных слоев циркониевой керамики.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В исследованиях использовалась циркониевая керамика состава (моль%)  $97\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ . Облучение образцов осуществлялось ускоренными ионами алюминия с использованием вакуумно-дугового источника Mevva-5. Ru[6]. Ионный пучок имел следующие параметры: энергия ускоренных ионов  $E=78$  кэВ, плотность тока в импульсе  $J_i=4\text{mA/cm}^2$ , длительность импульса  $\tau=250$  мкс, частота следования импульсов  $f=5$  Гц. Флюенс ионного облучения составлял  $f = 10^{16}$  и  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

На рис. 1 представлен измеренный методом ВИМС глубинный профиль распределения имплантированных в образец ионов  $\text{Al}^+$  при дозе облучения  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

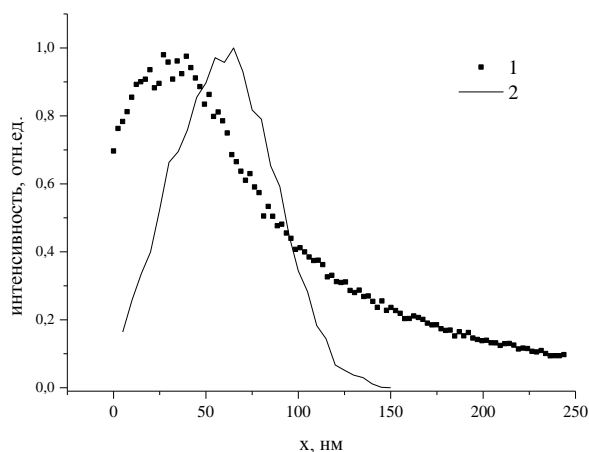


Рис. 1. Профиль распределения имплантированных ионов Al (флюенс  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) в образце  $\text{ZrO}_2$ : 1 – экспериментальные данные; 2 – численный расчет методом Монте-Карло (программа TRIM)

Максимальная глубина внедрения ионов алюминия в образец достигала 250 нм (рис.1). Смещение максимума экспериментальной кривой глубинного распределения относительно расчетной кривой можно объяснить распылением поверхности материала.

Съемка рентгенограмм в геометрии скользящего пучка рентгеновских лучей [7] показала, что ионная имплантация не изменяла фазовый состав обрабатываемой поверхности керамики.

На рис. 2 а,б представлены типичные P-h диаграммы, отображающие процесс индентации керамики до и после ионного облучения.

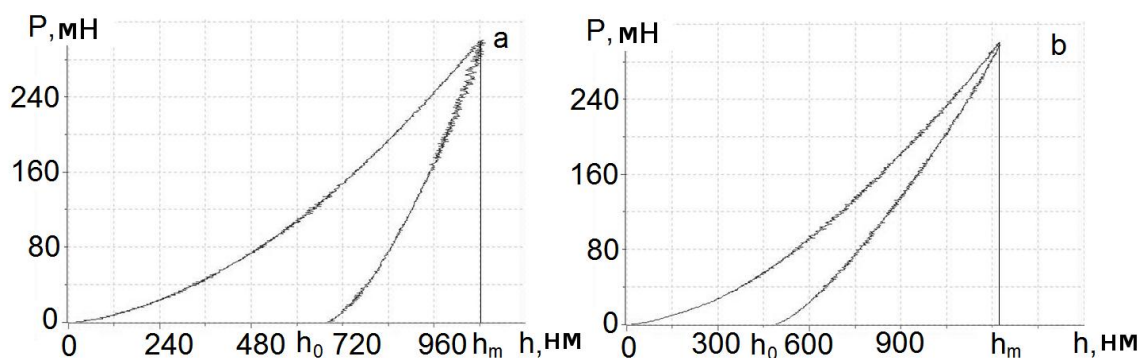


Рис.2 P-h диаграммы приповерхностных слоев циркониевой керамики до (a) и после (b) облучения ионами  $\text{Al}^+$  ( $f=10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>).

Из рис.2 видно, что остаточная глубина отпечатка  $h_0$  после поднятия индентора значительно отличается от максимальной глубины внедрения индентора  $h_m$ . Данный факт указывает на активное протекание процессов восстановления материала в деформируемой области в режиме разгрузки.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Вклад их в изменение размера отпечатка можно оценить параметром  $\alpha = h_m - h_0/h_m$ . Определенные по методике Оливера и Фара [8] нанотвердость Н и модуль Юнга Е, приведены в таблице 1

Таблица 1

*Деформационные характеристики приповерхностных слоев керамики до и после ионной обработки*

флюенс	Н, ГПа	Е, ГПа	$\alpha$	Н/Е	$H^3/E^2$ , ГПа
0	12,2	214	0,36	0,057	0,04
$f=10^{16}$ ион/ см <sup>2</sup> .	15,5	106	0,58	0,146	0,33
$f=10^{17}$ ион/ см <sup>2</sup>	15,2	97	0,61	0,156	0,37

Анализ приведенных на рисунке 2 кривых Р-*h* и данных, представленных в таблице 1, показал, что ионная обработка существенно стимулирует протекание процессов восстановления материала в деформируемой области после поднятия индентора. Проведенные исследования показали, что имплантация ионов алюминия в приповерхностный слой циркониевой керамики приводит к увеличению нанотвердости, уменьшению модуля Юнга, а также увеличению параметров Н/Е и  $H^3/E^2$ , характеризующих, как известно [9], стойкость материала к упругой и пластической деформации, соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диденко А.Н., Лигачев А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М.: Энегоатомиздат, 1987. – 186с.
2. Анищик В.М., Углов В.В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. МН.: Изд-во БГУ, 2003. – 191с.
3. Ионно-лучевая обработка металлов, сплавов и керамических материалов / А.В. Белый, В.А. Кукаренко, О.В.Лободаева, И.И.Таран, С.К.Ших.-Минск: Физико-технический институт, 1998.-220 с.
4. Белый А.В., Кукаренко В.А., Патеюк А. Инженерия поверхности конструкционных материалов концентрированными потоками ионов азота. - Минск: Беларус. Наука, 2007. – 244 с.
5. Ghyngazov S.A. , Vasil'ev I.P., Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Chernyavskii A.V. Ion processing of zirconium ceramics by high\_power pulsed beams // Technical Physics. – 2015. – Vol. 60(1). – P.128–132.
6. Nikolaev A.G., Oks E.M., Savkin K.P. Yushkov G.Yu., Brown I.G., Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation// The Review of scientific instruments – 2012 V. - 83 Issue: 2 Pages: 02A501
7. Иванов А.Н., Ягодкин Ю.Д. Рентгеноструктурный анализ поверхностного слоя (обзор) Заводская лаборатория –2000.- Т.66. - №5. С. 24-34.
8. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determing hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journal of Materials Research. - 1992. - V.7. - N 6. - P.1564-1583.
9. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating // Wear. - 2000. - V.246. - № 1-2. P.1-11.

**ПОЛУЧЕНИЕ Pt-Rh НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА  
ПРОВОДНИКА**М.Н. Власюк, А.В. Пустовалов, С.П. Журавков

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.В. Коршунов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: pustovalov@tpu.ru

**OBTAINING OF Pt-Rh NANOPOWDERS BY WIRE ELECTRICAL EXPLOSION TECHNIQUE**M.N. Vlasuk, A.V. Pustovalov, S.P. Zhuravkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Korshunov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: pustovalov@tpu.ru

*The possibility of Pt-Rh nanopowders production by the electric explosion of a wire is researched in this work. Some of physicochemical properties of the obtained powders were investigated by the method of BET, as well as with the help of scanning and transmission electron microscopes. The specific surface area of the obtained powder is 1.9 m<sup>2</sup>/g, the particles are of spherical form and consist of Pt-Rh alloy.*

**Введение**

В настоящее время проблема разработки новых износостойких конструкционных материалов, обладающих высокой термостойкостью, в ряде областей промышленности стоит чрезвычайно остро. В последнее время динамично развивается индустрия производства волокнистых теплоизоляционных материалов на основе стекла. Температуры переработки указанных стекольных расплавов достигают 1200-1300 °С. На производстве для формирования стекольной массы в виде волокон используются фильеры [1], изготовленные из платино-родиевых сплавов. В последнее время для упрочнения фильер стали развивать новые подходы – разрабатывать дисперсно-упрочненные материалы, представляющие собой композиции из листовых материалов и нанопорошков из платино-родиевых сплавов, а также специальных добавок, которые и обеспечивают повышенную износ- и термостойкость всей композиции. Цель данной работы - изучить возможность получения нанопорошков из платино-родиевого сплава методом электрического взрыва проводника (ЭВП), а так же исследовать их некоторых свойства.

**Методика эксперимента**

Получение Pt-Rh нанопорошков осуществляли на экспериментальной установке (рис. 1) в атмосфере аргона. Установка работает следующим образом: источник высокого напряжения заряжает батарею конденсаторов до заданного уровня напряжения, после чего включается система подачи проводника. При достижении конца металлического проводника поверхности высоковольтного электрода, срабатывает коммутатор, в результате чего конденсаторы разряжаются на отрезок проводника расположенный между высоковольтным и заземленным электродами. Проводник взрывается, продукты взрыва разлетаются в



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

объем взрывной камеры, наполненной аргоном, в виде пара и капель расплавленного металла, которые при последующей конденсации превращаются в тонкодисперсные металлические порошки. Затем продукты взрыва в виде порошка выносятся потоком газа из объема взрывной камеры и собираются в системе сбора порошка. Источник высокого напряжения повторно заряжает конденсаторную батарею, а система подачи обеспечивает подвод следующего участка проводника к высоковольтному электроду.

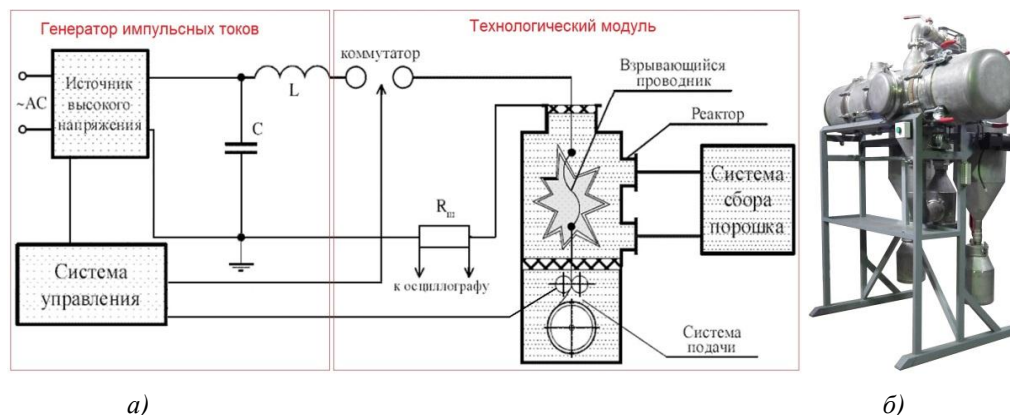


Рис. 1. Экспериментальная установка по получению Pt-Rh нанопорошка: а) схема; б) фотография технологического модуля.

Закономерности протекания электрического взрыва проводника (энергию, вводимую в проводник, энергию, выделяемую в дуговой стадии разряда, время взрыва и плотность протекаемого тока), исследовали по осциллограммам тока, зафиксированным с помощью токового шунта и осциллографа Tektronix TDS2014B. Полученные осциллограммы обрабатывали по методике [2].

Для реализации ЭВП сплава Pt-Rh использовали платинородиевую проволоку марки ПлРД90-10 (массовая доля Pt – 90,1 %, Rh – 9,8 %) диаметром 0,3 мм, длина взрываемого участка проводника составляла – 80 мм. Конденсаторную батарею емкостью 2,4 мкФ, заряжали до напряжения 25 кВ. Индуктивность разрядного контура составляла 0,8 мкГн. Процесс ЭВП осуществляли в атмосфере аргона при давлении 2 атм.

Свойства полученных порошков изучали с помощью оборудования Наноцентра ТПУ: просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (фирма JEOL, Япония), сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7500FA (фирма JEOL, Япония) и рентгеновского дифрактометра XRD-7000S (фирма Shimadzu, Япония). Дополнительно, с помощью анализатора Сорбтометр-М (метод БЭТ) по низкотемпературной адсорбции азота изучали величину площади удельной поверхности.

### Результаты исследования и их обсуждение

На рисунке 2 представлена осциллограмма тока выбранного режима ЭВП.

Выбранный режим соответствует ЭВП без паузы тока [3]. Процесс ЭВП протекает в две стадии: первая – непосредственно сам электрический взрыв проводника (время взрыва 1,75 мкс), вторая – дуговая стадия разряда (время более 20 мкс). Результаты обработки осциллограмм показали, что удельная энергия, вводимая в проводник при взрыве, составила 1,5  $e_c$  ( $e_c$  – энергия сублимации Pt = 58,2 Дж/мм<sup>3</sup>), а энергия, выделяемая в дуговой стадии разряда – 1,1  $e_c$ .



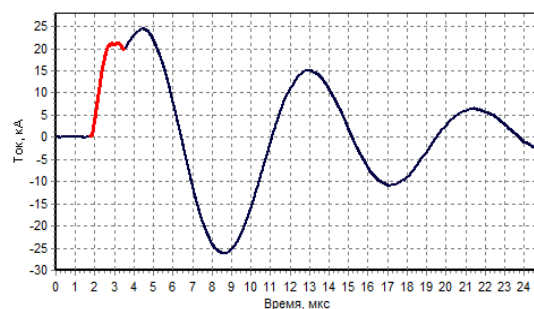


Рис. 2. Осциллограмма тока ЭВП.

Результаты исследования по методу БЭТ показали, что площадь удельной поверхности полученных порошков равна  $1,9 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует величине среднеповерхностного диаметра частиц - 150 нм. По данным полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа исследуемый образец состоит из сферических частиц размером от 50 нм до 5 мкм (рис. 3 (а)).

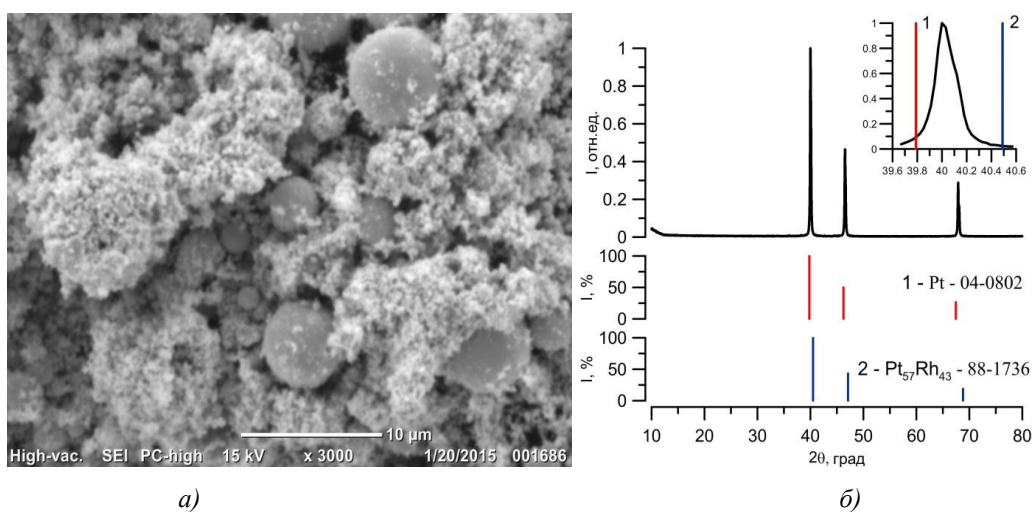


Рис. 3 СЭМ фотография (а) и рентгенограмма (б) полученного Pt-Rh порошка.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образец состоит из платинородиевого сплава (рис. 3 б). Наличие 9,8 % родия приводит к сдвигу положения рефлексов кристаллической фазы исследуемого образца относительно рефлекса платины.

### Выводы

Проведенные исследования позволили установить, что методом электрического взрыва платинородиевого проводника, технически возможно, получать нанопорошки состоящие из сферических частиц, фазовый состав которых соответствует рентгенограммам характерным для сплава Pt-Rh.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болтон У. Конструкционные материалы, металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты. Карманный справочник. – М.: Додека-XXI, 2004. – 320 с.
2. Кварцхава И.Ф., Бондаренко В.В., Плюто А.А., Чернов А.А. Осциллографическое определение энергии электрического взрыва проволоочек // Журнал Экспериментальной и Теоритической Физики – 1956. – Т.31. – Вып. 5. – С. 745-751.
3. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. – 1996. – №4. – С. 114-136.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ  
ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНУЛ В ВОДЕ**Т.Ж. Газалиев, Ю.Р. Мухортова, Г.Л. Лобанова

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [xo.32@mail.ru](mailto:xo.32@mail.ru)**STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF PRODUCTS OBTAINED DURING  
ELECTROSPARK DISPERSEMENT OF ALUMINUM GRANULA IN WATER**T.Z. Gazaliev, Yu.R. Muhortova, G.L. Lobanova

Scientific Supervisor: PhD. S.P. Zhuravkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [xo.32@mail.ru](mailto:xo.32@mail.ru)

*In the experimental results investigation physico-chemical processes, flpwing in the system «aluminum electrode – download from aluminum granula – products electrical erosion aluminum – distilled water». With the use X-ray diffractionand other methods analysis selected chemical and phase composition products of electrospark dispersement aluminum granula with water. Defined the magnitude square of the specific area of the obtained products. With the use transmission electronic microscopy defined appearance entity and surface morphology.*

Тонкодисперсные кристаллические оксиды и гидроксиды алюминия нанометровых размеров привлекают все большее внимание специалистов в области высоких технологий. Разнообразие кристаллических фаз и морфологических форм позволяют найти им применение в качестве компонента фильтровальных и сорбционных материалов для очистки воды и воздуха [1,2], адсорбента для очистки сточных вод от тяжелых металлов [3].

Одним из недорогих способов получения наноразмерных частиц состоящих из оксидно-гидроксидных фаз алюминия, является метод электроискрового диспергирования алюминиевых гранул. При электроискровом диспергировании алюминиевых гранул [4], синтез осуществляется путем подачи импульсов напряжения с помощью металлических электродов на алюминиевые гранулы, помещенные в водную среду. Под действием импульсов напряжения происходят искровые пробои между гранулами загрузки. В локальных зонах гранул, ограниченных размером диаметра формирующегося канала разряда, металл разогревается до температур выше температуры плавления, выплёскивается в воду, взаимодействуя с ней, охлаждается и застывает.

В последнее время особый интерес со стороны исследователей биологически активных веществ, выделяемых из природных объектов, вызывает растение «Аконит Байкальский», обладающий целым рядом целебных свойств. Методика выделения ценных компонентов из растения включает в себя достаточно много стадий, связанных с экстракцией и очисткой биологически активных веществ. На

стадии очистки экстрактов от примесей используется активированный оксид алюминия. Цель данной работы состоит в исследовании некоторых физико-химических свойств и морфологии осадков, получаемых при электроискровом диспергировании алюминиевых гранул в воде и последующим взаимодействием образующихся порошков алюминия с водой, рассматриваемых нами в качестве эффективного и доступного сорбента при проведении очистки полезных веществ выделяемых из «Аконита Байкальского».

Фазовый состав и структурные параметры полученных образцов исследовали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Наноцентр НИ ТПУ) на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведён с использованием баз данных PCPDFWIN. Определение величины удельной поверхности образцов ( $S_{\text{уд}}$ ) проводили на приборе «Сорбтометр-М» по методу БЭТ. Морфологию порошков изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (Наноцентр НИ ТПУ).

Для проведения электроискрового диспергирования алюминиевых гранул использовали экспериментальную установку (рис. 1. а) состоящую из импульсного источника питания и реактора с диэлектрическим корпусом, со встроенными электродами, между которыми помещали 250 г гранулированного алюминия. Реактор заполнялся 500 см<sup>3</sup> воды. Амплитуда рабочего напряжения составляла 500 В, частота следования импульсов – 640 имп/с, длительность импульса - 15 мкс, энергия импульса – 0,5 Дж/имп.

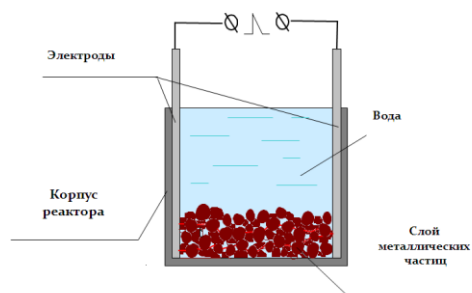


Рис. 1а. Схема лабораторной установки для проведения электроискрового диспергирования алюминиевых гранул в водной среде.

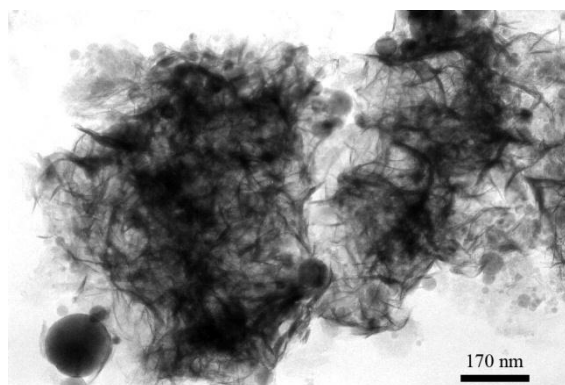


Рис. 1б. Внешний вид продуктов, полученных электроискровым диспергированием алюминиевых гранул в водной среде.

На рисунке 1 (б) приведена фотография исследуемых продуктов, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

Продукты, полученные методом электроискрового диспергирования алюминиевых гранул в водной среде, состоят из нановолокон и сферических частиц диаметром от нескольких десятков до сотен нанометров (рис. 1 б). По данным рентгенофазового анализа, полученные образцы содержат гидрооксидные фазы алюминия (наблюдается преобладание фазы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), а так же низкотемпературный оксид алюминия.

Электроискровое диспергирование алюминиевых гранул позволяет синтезировать порошки, состоящие из оксидов и гидроксидов алюминия, в один этап. В этом способе диспергирование металла и взаимодействие порошка с водой не отделены друг от друга. При подаче импульсов напряжения на электроды в исследуемых системах происходят электрические пробой части промежутков (в виде слоёв рабочей жидкости и тонких оксидных плёнок на поверхности гранул) между гранулами загрузки.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Импульсный электрический пробой жидкостей сопровождается диссоциацией молекул и последующей ионизацией атомов. Процесс идёт с образованием окислителей в виде  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O_2$  и т.д. В локальных зонах гранул металл разогревается до температур выше температуры плавления, выплёскивается в рабочую жидкость, взаимодействуя с ней. При контакте горячих продуктов эрозии металла с водой происходит частичное ее разложение с образованием газообразного кислорода и водорода [4].

Таблица 1

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа и измерения величины площади удельной поверхности продуктов электроискрового диспергирования алюминиевых гранул в воде.

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание, об. %	Параметры решётки, Å	Размеры ОКР, нм	Величина удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), $m^2/g$
Al ЭИД+ $H_2O$	AlO(OH)	24,14	a = 3,6963 b = 12,1967 c = 2,8683	14,2	90
	Al(OH) <sub>3</sub>	66,15	a = 5,0265 c = 4,6946	177,8	
	Al <sub>2,66</sub> O <sub>4</sub> (Eta)	9,71	a = 7,8983	19,13	

Электроискровое диспергирование алюминиевых гранул позволяет получить порошки, содержащие как гидроксидные фазы алюминия, так и низкотемпературный оксид алюминия [5].

Наиболее технологически выгодным способом получения порошков состоящих из гидроксидных фаз алюминия, является метод электроискрового диспергирования металлических гранул. Что обусловлено простотой способа и возможностью получения готового продукта в один этап. Однако, в условиях эксперимента, получаемый продукт имеет меньшую площадь удельной поверхности, что может ограничить возможные области его применения. Решение проблемы увеличения удельной поверхности полученных продуктов будет являться одной из задач наших дальнейших исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яворовский Н.А., Шиян Л.Н., Савельев Г.Г., Галанов А.И. Модифицирование полимерных мембран нановолокнами оксигидроксида алюминия // Нанотехника. – 2008. – №3(15). – С.40-45.
2. Пат. РФ № 2398628. Фильтрующая среда для очистки жидкости и газа, способ ее получения и способ фильтрования / Лернер М.И., Псахье С.Г., Сваровская Н.В., Глазкова Е.А., Ложкомоев А.С. Заявлено: 2008141552/15, 20.10.2008; Оpubл. 10.09.2010, Бюл. № 25.
3. Мартемьянов Д. В., Короткова Е.И., Галанов А. И. Сорбционные материалы нового поколения для очистки водных сред от микробиологических загрязнений // Вестник Карагандинского университета. Серия: Химия. – 2012. – Т.67. – №.3. – С. 61-65.
4. Фоминский Л.П. Некоторые аспекты электроэрозионного способа получения окиси алюминия // Электронная обработка материалов. 1980. – №1. — С.46-49.
5. Shirasuka K., Yanagida H., Yamaguchi G. The preparation of eta alumina and its structure // Journal of the Ceramic Assoc. of Japan. – 1976. – V.84. – P.610-613.

**СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
НАНОКЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**Ю.С. Герасина

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

Донской государственный технический университет

Россия, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1, 344000

E-mail: [ygerasina@gmail.com](mailto:ygerasina@gmail.com)**SYNTHESIS, STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF  
TRANSITION METALS NANOCLUSTERS**Yu.S. Gerasina

Scientific Supervisor: Ph.D. A.A. Kuzharov

Don State Technical University

Russia, Rostov-on-Don, sq. Gagarina, 1, 344000

E-mail: [ygerasina@gmail.com](mailto:ygerasina@gmail.com)

*Electrochemically-obtained Cu and Ag nanoparticles were synthesized in ultrasonic field. Physicochemical and tribological properties of NPs were studied and characterized. Nanoclusters of Cu and Ag ranging from 15 to 325 nm were synthesized by varying stabilizer's dosage amount and electric current density. It was found that adding nanoclusters of transition metals into the lubricant gave the 32% increase in background wear-reducing value and antiwear characteristics.*

Поиск новых материалов, наноматериалов в частности, для решения проблем изнашивания узлов трения, на сегодняшний день, является актуальной и практически важной задачей трибологии – науки, изучающей механизмы и явления, сопутствующие трению. К ряду новых и перспективных направлений использования наночастиц металлов можно отнести их использование в составе смазочных композиций для повышения антифрикционных характеристик смазочных материалов. Однако, синтез и трибологические возможности наночастиц металлов изучены недостаточно хорошо и требуют более детального рассмотрения. На данный момент наноразмерные частицы синтезируют по двум принципам под условными названиями: «сверху-вниз» и «снизу-вверх». По принципу «сверху-вниз» получение наночастиц происходит путем измельчения крупных объектов, а принцип «снизу-вверх» предполагает сборку нанокластеров за счет укрупнения атомов. Именно последний путь обеспечивает получение наночастиц с низким индексом полидисперсности, т.е. с малым распределением частиц по размерам, что само по себе представляет достаточно сложную технологическую задачу. Таким образом были синтезированы наночастицы меди и серебра. Выбор металлов обусловлен тем, что наноразмерная медь достаточно часто применяется в металлоплакировании, а серебро, расположенное в подгруппе меди, также нередко используется в качестве присадок в составе товарных смазочных продуктов рынка автохимии.

Металлические наночастицы меди и серебра синтезировали звукоэлектрохимическим методом, заключающимся в электрохимическом растворении материала анода и восстановлении наночастиц

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

чистых металлов на катоде в растворе электролита в присутствии ультразвукового воздействия[1]. В качестве электролитов при электролизе использовали водные растворы с добавкой стабилизатора – желатина. Выбор желатина обоснован его высокой каталитической активностью и превосходными стабилизирующими свойствами, что очень важно при синтезе наноматериалов. Электроды были выполнены из высококачественных металлов с минимальными концентрациями примесей. Нанопорошки меди и серебра получали при различных значениях плотности тока ( $j = 6, 9, 12 \text{ мА/см}^2$ ) и количества стабилизатора (0,5, 1,0, 1,5 % по массе). Образование наночастиц меди и серебра в растворе определялось по изменению цвета раствора от бесцветного до темно-коричневого или черного, а также седиментационным анализом. В полученных коллоидных растворах наблюдали эффект Тиндаля, характерный для коллоидных систем, что подтверждает наличие в исследуемых дисперсиях наночастиц размером меньше длины волны лазерного излучения, т.е. меньше 650 нм, что также подтверждено результатами седиментационного анализа в центробежном поле на дисковой центрифуге. После этого все полученные образцы высушивались для получения нанопорошков.

Для выявления химического состава сухих нанопорошков металлов использовали метод рентгенофлуоресцентного анализа, который показал, что полученные порошки состоят на 90 % из чистых металлов.

Благодаря варьированию технологических параметров эксперимента были получены наночастицы металлов в широком диапазоне – от 15 до 325 нм с разными индексами полидисперсности. Кроме этого, было выявлено, что и плотность тока, и количество стабилизатора предопределяют размеры полученных частиц. Так, по данным седиментационного анализа, наименьший размер наночастиц был зарегистрирован для наночастиц меди и составил 15 нм (рис.1).

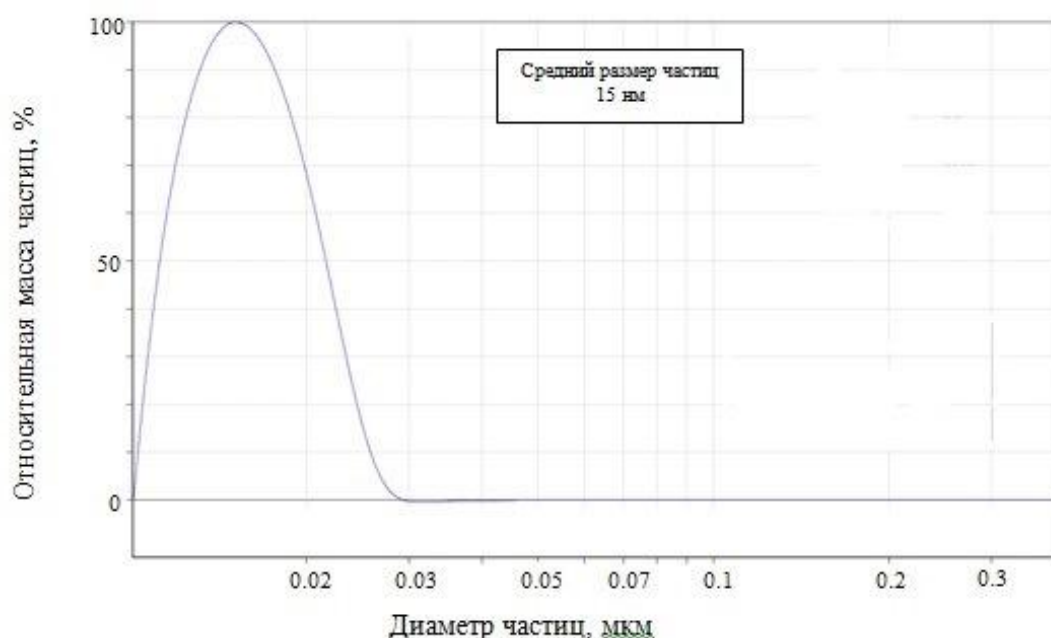


Рис. 1. Седиментационный анализ наночастиц меди



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Минимальный размер наночастиц серебра – 35 нм – наблюдали для образца, полученного при средних значениях плотности тока и количества желатина; максимальный – 325 нм – для образца, полученного при максимальном значении плотности тока и минимальной концентрации стабилизатора. Крупный размер наночастиц серебра можно объяснить тем, что при увеличении плотности тока, пропускаемого через раствор электролита, количества желатина недостаточно для стабилизации наноразмерных кластеров, что приводит к их агрегации и агломерации, а, соответственно, и к увеличению линейных размеров до 300 нм.

Трибологические возможности смазочных материалов (смазочная основа – глицерин) с добавкой нанопорошков меди и серебра оценивались на четырехшариковой машине трения в соответствии с ГОСТ 9490-75[2]. В основу смазочной композиции добавляли нанопорошки металлов с концентрацией 0,25, 0,5, 1% по массе. Результаты часовых экспериментов показали, что концентрация присадки оказывает непосредственное влияние на диаметр пятна износа. При добавлении наночастиц меди положительная тенденция наблюдалась для всех концентраций. Наилучший результат был выявлен для концентрации 0,5% по массе. В этом случае уменьшение износа составило 32%. Для присадок из серебра наименьшее пятно износа было зарегистрировано для наночастиц размером 43 нм и концентрации 1% по массе (износ уменьшился на 16%). Однако, для этой серии экспериментов наибольший интерес вызывает образец с бимодальным распределением частиц по размерам (частицы размером 35 и 254 нм). При оценке трибологических характеристик уменьшение износа данного образца для всех исследуемых концентраций был равен 10%. Возможно, это связано с тем, что наночастицы серебра малого размера активно заполняют нанонеровности поверхности трущихся тел, а крупные частицы ускоряют процесс формирования защитной сервовитной пленки на поверхности трения, что приводит к снижению коэффициента трения и уменьшению износа. Следовательно, технологические параметры, при которых получен этот образец, являются оптимальными для синтеза наночастиц серебра, которые демонстрируют стабильный результат в трибологических испытаниях.

Представленные результаты свидетельствуют о несомненном положительном эффекте использования наноматериалов в составе смазочных композиций, что позволяет решать актуальные проблемы современного машиностроения, заключающиеся в повышении долговечности трущихся узлов машин и технологического оборудования.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Кужаров А.А. Триботехнические свойства нанометричных кластеров меди: Автореф. дис. ... канд. наук. – Ростов-на-Дону, 2004. – 173 с.
2. ГОСТ 9490-75 «Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине».



**КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ И  
ПОВЕРХНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ МУЛЬТИМОДАЛЬНЫХ БИОСИСТЕМ**

С.Н. Городжа, М.А. Сурменева

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент, с.н.с Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: sveta\_gorodzha@mail.ru

**CORRELATION BETWEEN WETTABILITY AND SURFACE PROPERTIES OF MULTI-SCALE  
STRUCTURED BIOCOMPATIBLE SURFACE**

S.N. Gorodzha, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: Dr. R.A. Surmenev

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

E-mail: sveta\_gorodzha@mail.ru

***Annotation.** The influence of surface structures of calcium phosphate coatings on wettability was studied. The coatings were formed by RF magnetron sputtering. The morphology of the coatings was characterized by atomic force microscopy. The values of wettability were obtained by contact angle analyses.*

Первичные взаимодействия искусственных материалов с живыми тканями организма начинаются с адсорбции белков на поверхности имплантата. Поэтому, такие свойства материалов, как смачиваемость и топография поверхности имеют важное значение для биологической совместимости [1]. В настоящее время представлено множество различных методов модификации поверхности, включая нанесение покрытий осаждением из жидких реактивов, а также различными физическими методами осаждения. Однако существует проблема изменение исходного химического состава вещества, и как следствие получение многофазных систем на выходе, не всегда отвечающих заданным требованиям, предъявляемым к материалам биомедицинского назначения. Для решения подобных проблем особое место занимает метод высокочастотного (ВЧ-) магнетронного осаждения.

Не смотря на то, что метод ВЧ-магнетронного осаждения уже достаточно изучен с физической точки зрения формирования покрытий на основе гидроксиапатита, количество работ, направленных на исследование влияния топографии поверхности на параметр смачиваемости тонких пленок ограничены. Недавние исследования показали, что взаимодействие мультимодальных систем (микромасштаб и наномасштаб) поверхности имплантата с определенным химическим составом играет критическую роль в достижении желаемой биосовместимости. Таким образом, целью данной работы является изучение влияния структуры поверхности покрытий на основе гидроксиапатита (ГА) и кремнийзамещенного гидроксиапатита (Si-ГА), полученных ВЧ-магнетронным осаждением на характеристики смачиваемости.

Напыление ГА покрытий производилось при помощи установки с ВЧ-магнетронным источником (13,56 МГц) на подложки технически чистого титана марки BT1-0. Напыление происходило в атмосфере Ag при давлении 0,4 Па, время напыления 8 ч, расстояние до мишени 40 мм. В результате напыления

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

были сформированы три вида покрытия: чистый ГА, Si-ГА ( $x=0,5$ ) и Si-ГА ( $x=1,72$ ). Субмикронная структура титана была получена методами химического травления (ХТ) и отжигом с помощью импульсного электронного пучка (ИЭП). ХТ происходило от 5 до 10 с в смеси плавиковой (HF) и азотной ( $\text{HNO}_3$ ) кислот. Отжиг ИЭП происходил на установке «СОЛЮ» (ИСЭ СО РАН, Россия). Оценка наноструктуры поверхности была произведена при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47-PRO (НТ-МДТ, Россия) при контактном режиме. Исследования смачиваемости поверхности производились при помощи метода сидячей капли на оборудовании OCA 15 Plus (DataPhysics Instruments GmbH, Германия). Порошки ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и Si-ГА  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}, x=0,5; 1,72)$  были подготовлены путем механохимического синтеза и использованы при изготовлении мишени для ВЧ-распыления. Средний размер наночастиц порошка составил  $\sim 70$  нм.

Добавление легирующих примесей различной концентрации, таких как Si в состав покрытия ведет к значительным изменениям морфологии. На рисунке 1 представлены изображения топографии поверхности для образцов ГА и Si-ГА. В случае образца, изготовленного с использованием мишени чистого ГА, размер зерен, распределенных по поверхности варьируется в диапазоне от 200 до 900 нм. При этом зерна разделены между собой, однако на отдельных участках встречается наложение и перекрытие. АСМ изображения для Si-ГА покрытий ( $x=1,72$ ) напыленных на титановые подложки после ХТ, демонстрируют зерна с диаметром частиц в диапазоне от 70 до 100 нм.

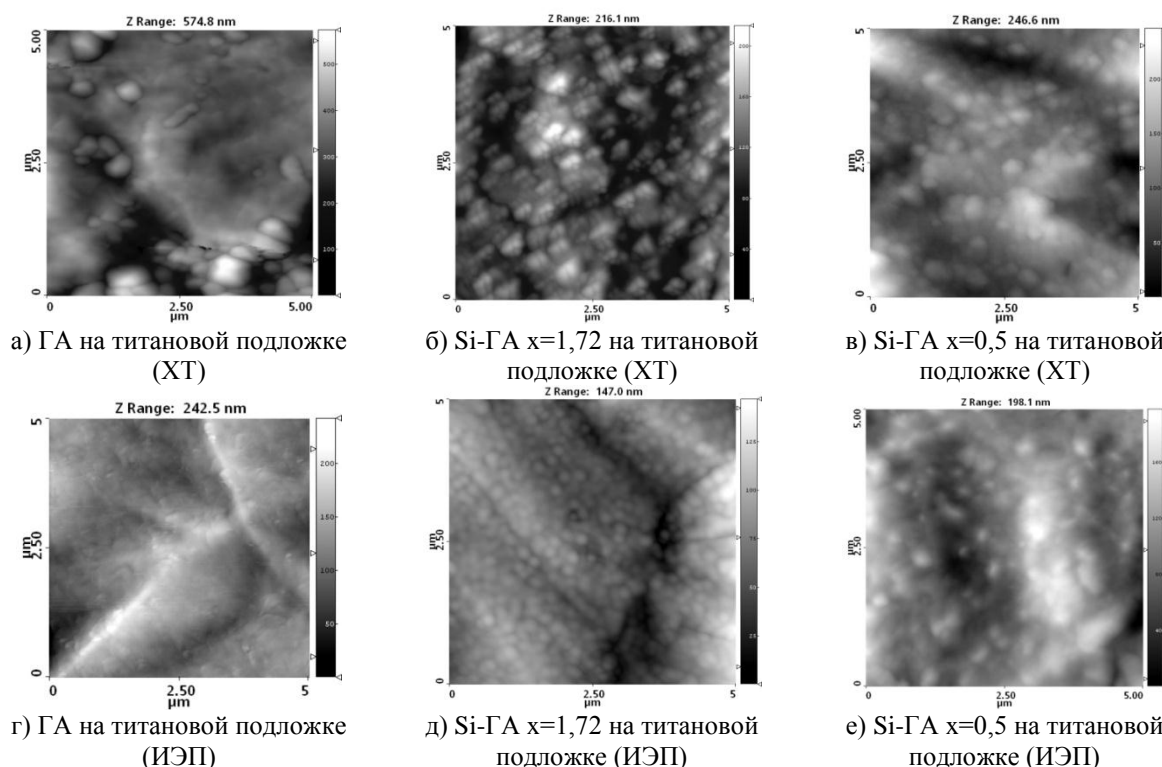


Рисунок 1. Морфология поверхности покрытий, напыленных на подложки после обработки ХТ и ИЭП

Среднее значение контактного угла на титановых подложках после использования ХТ и ИЭП 91,8 и 138,9 соответственно. Данные значения характеризуют поверхность как гидрофобную. Si-ГА покрытия ( $x=1,72$ ) демонстрируют самое большое значение контактного угла (143,2 и 150) (Рисунок 2). Недавно нами было выявлено влияние топографии поверхности подложки на механизм роста ГА покрытия [2].

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Смачиваемость структурных поверхностей может быть описана моделью Вензеля [3], когда поверхность полностью смачивается жидкостью. В этом случае контактный угол описывается уравнением:  $\cos \theta^* = r \cos \theta$ , где фактор шероховатости определяется как отношение фактической площади поверхности к проецируемой поверхности твердого вещества. Согласно уравнению Вензеля, шероховатость поверхности может усиливать значение смачиваемости. Если поверхность по своей природе гидрофобна, шероховатость в дальнейшем лишь усилит эффект гидрофобности. В случае поверхностей с покрытием, капли воды на осажденных пленках предположительно должны проникать в углубления на микромасштабе. Однако, в данном случае присутствует наличие воздушных зазоров, что в свою очередь вызывает лишь частичное смачивание. Вода блокирует на микроуровне поверхность титана, и в результате чего происходит адгезия между поверхностью образца и жидкостью.

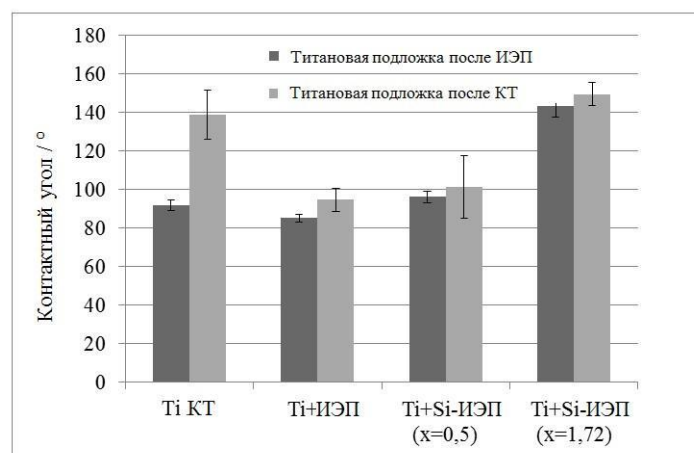


Рисунок 2. Значение контактных углов для поверхностей покрытий, осажденных на подложки после обработки ХТ и ИЭП

Таким образом, комбинируя различные геометрические параметры и содержание кремния в ГА пленках, происходит контроль структуры на различных уровнях масштабирования. Были исследованы особенности влияния геометрической микро- и нано структуры на смачиваемость пленок ГА и Si-ГА. Водные контактные углы оцениваются в виде комбинированного эффекта мультимодальной шероховатости, на микроуровне для подложки, и наноуровне для пленок, что приводит к гидрофобным значениям контактных углов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (15-08-08652 А и 14-08-31027 мол\_а). Авторы благодарят А.Д. Тересова, Н.Н. Ковалю, М. Ульбрихта за помощь в исследовании.

1. Advincula M., Fan X., Lemons J., Advincula R. Surface modification of surface sol-gel derived titanium oxide films by self-assembled monolayers (SAMs) and non-specific protein adsorption studies // *Colloids and surfaces*. – 2005. – V. 42. – P. 29-43.
2. Surmeneva, M.A., Surmenev R.A., Tyurin A.I., Mukhametkaliyev T.M., Teresov A.D., Koval N.N., Pirozhkova T.S., Shuvarin I.A., Oehr C. Comparative study of the radio-frequency magnetron sputter deposited CaP films fabricated onto acid-etched or pulsed electron beam-treated titanium // *Thin Solid Films*. – 2014. – V. 571. – P. 218–224.
3. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – V. 28. – P. 988–994.

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ

РАСТВОРОВ  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Ag}$ ,  $\text{CdS}$ Е.Ю. Готовцева, А.А. Бирюков

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [kara4578@mail.ru](mailto:kara4578@mail.ru)

## SYNTHESIS AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF

COLLOIDAL SOLUTIONS  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Ag}$ ,  $\text{CdS}$ E.Yu. Gotovtseva, A.A. Biryukov

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [kara4578@mail.ru](mailto:kara4578@mail.ru)

*It was shown, that highly stable colloids of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{CdS}$  and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{Ag}$  were formed in case of using sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) as a stabilizing component for semiconductors ( $\text{CdS}$ ) during their deposition or metallic nanoparticles ( $\text{Ag}$ ) during their reduction in water. Obtained colloids absorb and emit ( $\text{CdS}$ ) light in visible range. They can be used as markers and fluorescent marks.*

Уникальные квантово-размерные оптические свойства наночастиц металлов и полупроводников (в частности соединений группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ) способствуют их применению в различных областях науки и техники. Большой интерес представляет использование активных в видимом диапазоне наночастиц в медицине и биологии, например, в качестве флуоресцентных маркеров [1], а также в сенсорики. Как правило, для таких применений целесообразней использовать водные коллоидные дисперсии. В настоящее время для стабилизации частиц в воде чаще всего используют ПАВ или полимеры. При таком методе стабилизации, в большинстве случаев образуются полидисперсные частицы, которые к тому же покрыты слоем стабилизатора (например, полимером при синтезе наночастиц соединений группы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ), что приводит к ухудшению их оптических характеристик и сужает области практического применения. Устранить эти недостатки при получении чистых, стабильных, монодисперсных коллоидных растворов позволяет поиск новых путей стабилизации водных коллоидов.

Целью данной работы являлась оценка возможности и разработка методики синтеза устойчивых коллоидов полупроводниковых квантовых точек  $\text{CdS}$  и металла  $\text{Ag}$  в воде с использованием в качестве стабилизирующего агента  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , а так же исследование спектрально-люминесцентных свойств полученных коллоидных растворов.

Синтез коллоидных растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{CdS}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{Ag}$  вели в несколько стадий. На первом этапе был получен  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Синтез метасиликата натрия вели следующим образом: в 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  растворяли 0,94 г  $\text{NaOH}$  затем к полученному раствору приливали 5,35 мл тетраэтоксисилана (ТЭОС), смесь перемешивали в течение 12 часов, далее раствор оставляли на 48 ч в сушильном шкафу при  $t =$

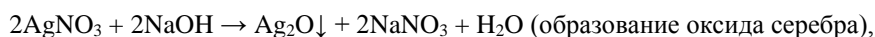
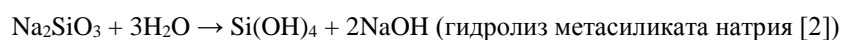
## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

50°C. После проводили термическую обработку при  $t = 200^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. В результате чего были получены белые не прозрачные кристаллы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  хорошо растворимые в воде.

Синтез  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{Ag}$ . В 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$  растворяли (0,02 г)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и (0,017 г)  $\text{AgNO}_3$  ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М). Далее к полученному раствору для восстановления  $\text{Ag}^+$  добавляли (0,001 г)  $\text{NaBH}_4$ . В результате образовывался устойчивый коллоидный раствор, насыщенного темно-коричневого цвета.

Синтез  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{CdS}$ . В 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$  растворяли (0,03 г)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и (0,04 г)  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \times 2\text{H}_2\text{O}$  ( $C = 5 \times 10^{-3}$  М). Далее раствор делили на три равные части, и к каждой части добавляли  $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$  в соотношении Cd:S обеспечивавший 1:0,5, 1:1 и 1:1,5, соответственно для каждого из раствора. В результате растворы окрашивались в лимонно-жёлтый цвет, что свидетельствовало об образовании частиц CdS. Выпадение осадка, а также расслоения раствора не наблюдали, что свидетельствовало об образовании устойчивых коллоидных частиц сульфида кадмия.

На рис. 1, кривая 1 представлены спектры поглощения полученных водных растворов серебра, получаемого после смешивания  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$ , и, получаемого после добавления  $\text{NaBH}_4$  (кривая 2). Визуально наблюдаемая окраска обоих растворов – до и после восстановления серебра имеет темно-коричневый цвет. В первом случае имеет место образования устойчивого оксида серебра (I)  $\text{Ag}_2\text{O}$ , по следующей химической реакции:



в тоже время выпадение осадка не наблюдается, что говорит об образовании мелкого коллоидного оксида серебра. Дальнейшая обработка раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{Ag}_2\text{O}$  выбранным восстановителем приводит непосредственно к образованию коллоидного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{Ag}$ , что подтверждено данными УФ-видимой спектроскопии. В спектре поглощения на рис. 1, кривая 2 появляется полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в области  $\lambda = 400$  нм, присущего наночастицам Ag.

На рис. 2 представлены нормированные спектры поглощения коллоидных растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{CdS}$ . В спектрах наблюдается сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область при увеличении концентрации осадителя. Математическая обработка спектров поглощения дисперсий (рис. 2, кривые 1-3) позволила получить частотную зависимость оптической плотности, рассчитать ширину запрещенной зоны и средний размер наночастиц по методике описанной [3]. Согласно рассчитанным данным размер частиц CdS составляет 5; 5,2; 5,6 нм. Следует отметить при варьировании концентрации осадителя ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) в интервале (0,5; 1; 1,5) по отношению к  $\text{Cd}^{2+}$ , средний размер сформировавшихся коллоидных частиц сульфида кадмия и характер наклона полос поглощения близки. Таким образом, для выбранного концентрационного интервала, обеспечивается постоянство размера формирующихся коллоидных частиц CdS, а так же их дисперсность.

Далее была исследована люминесценция синтезированных коллоидных растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{CdS}$ . В спектре люминесценции наблюдается широкая бесструктурная полоса излучения в области 500-800 нм, так называемая «поверхностная люминесценция». Она связана с излучением поверхностных дефектов и зависит не от размера частиц, а от природы дефектов. Для концентрационных соотношений Cd:S (1:0,5 и 1:1) интенсивность свечения в одинаковых условиях эксперимента, близка. При увеличении относительной доли серы до 1:1,5 интенсивность люминесценции уменьшается ~ в 3 раза, что, возможно, связано с изменением типа дефектов.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Добавление в готовые коллоидные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{CdS}$  донорно-акцепторной примеси  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-8}$  М) или в процессе их синтеза приводит к значительному (в 3-7 раз) разгоранию люминесценции. Спектры поглощения при этом практически не изменяются. Увеличение интенсивности свечения квантовых точек, предположительно может быть связано с образованием мелких донорно-акцепторных уровней в  $\text{CdS}$ . Механизмы увеличения интенсивности люминесценции требуют дальнейших исследований. Вместе с тем, стоит отметить, что полученные коллоидные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{Ag}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{CdS}$  перспективны для использования в качестве маркеров или флуоресцентных меток в биологии.

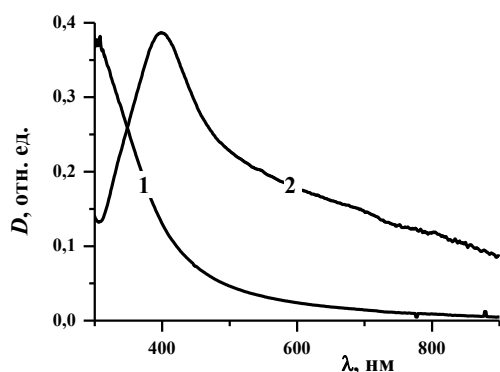


Рис. 1. Спектры поглощения коллоидных растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{Ag}_2\text{O}$  – 1 и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{Ag}$  – 2.

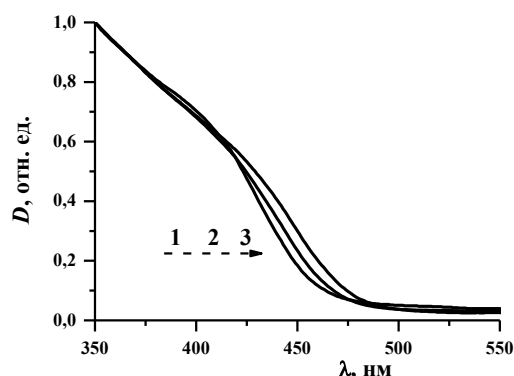


Рис. 2. Спектры поглощения коллоидных растворов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{SiO}_2)/\text{CdS}$  при соотношении  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Cd}^{2+}$  0,5 – 1; 1 – 2; 1,5 – 3.

Работа выполнена при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета», номер проекта № 8.2.57.2015

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stoltenberg M., Larsen A., Doering P., Sadauskas E., Loch L.J. and Danscher G. Autometallographic tracing of quantum dots // *Histology and Histopathology*. – 2007. – V. 22. – P. 617-622.
2. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
3. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Готовцева Е.Ю., Лапин И.Н., Потекаев А.И., Светличный В.А. Оптические свойства дисперсий  $\text{CdS}/\text{MMA}$  и нанокомпозитов  $\text{CdS}/\text{ПММА}$ , полученных при одностадийном размеро-контролируемом синтезе // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2010. – V. 53. – № 8. – С. 74-80.



**«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»  
ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ БАРИЯ  
НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА**

А.Н. Гришина

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.В. Королев

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, 129337

E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru

**INFLUENCE OF BARIUM NANOGLIDROSILICATE TO COMPOSITION OF CEMENT STONE**

A.N. Grishina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.V. Korolev

Moscow State University Of Civil Engineering, Russia, Moscow, hw. Yaroslavsoye, 26, 129337

E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru

*Results of experimental investigations concerning effect of nanoscale barium hydrosilicates admixture to chemical composition of hydrated portland cement are discussed in the present work. It is shown than during nanoscale modification the amount of portlandite in cement stone decreases, and there is also quantity growth of different calcium hydrosilicates CSH (I), CSH (II), riversideite and xonotlite. Influence of composition and storage time of barium hydrosilicates to the ratio of different portland cement hydration products is revealed. It is shown that admixture of barium hydrosilicates with gross formula  $BaO \cdot 26,47SiO_2 \cdot nH_2O$  stored for 28 days leads to both reduction of portlandite and accretion of hydrated phase.*

В настоящее время требования строительной отрасли России заключаются в разработке эффективных бетонов, имеющих требуемые показатели качества. Повышение технико-экономической эффективности цементных бетонов, в сущности, заключается в повышении значений показателя, характеризующего расход цемента на достижение единицы прочности:  $\Pi_R = \Pi/R_6$ , здесь  $\Pi$  – расход портландцемента, кг/м<sup>3</sup>;  $R_6$  – прочность бетона при сжатии, МПа. Указанное осуществляется различными способами. Наиболее распространены: введение химических и/или минеральных добавок; подготовка заполнителей; повышение активности портландцемента; комбинированные способы. В настоящее время развивается способ управления структурообразованием материала на атомно-молекулярном уровне – нанотехнология. Ее осуществление проводится различными способами. Распространенным способом осуществления приемов нанотехнологии (технологии наномодифицирования), имеющим технико-экономическое обоснование и технологическую реализацию на действующих промышленных линиях, является введение наноразмерных модификаторов (первичных наноматериалов). К таким материалам относят различные углеродные объекты, золи, оксидные или керамические соединения и т.д. [1–5]. Для цементных систем перспективно применение наноразмерных гидросиликатов бария. Они являются продуктом низкотемпературного взаимодействия гидроксида бария с кремниевой кислотой, синтезированной в среде наноразмерных частиц гидроксида железа (III) [6]. Из [7] известно, что наноразмерные гидросиликаты бария являются химически активной добавкой, которая способна изменять как скорость структурообразования материала, так и оказывать влияние на химический состав продуктов реакции [8], что, в свою очередь, определяет физико-механические и эксплуатационные свойства получаемого цементного камня. Для исследования влияния состава



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

гидросиликатов бария на химический состав наномодифицированного цементного камня необходимо применение высокоинформативных методов исследования, к которым относится ИК-спектроскопия, дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы.

Дифференциально-термический анализ позволяет определить количественное изменение основных фаз цементного камня. Исследования показывают, что в результате введения наномодификатора в состав искусственного камня увеличивается степень гидратации портландцемента, уменьшается количество портландита и карбонатной фазы.

Исследование фазового состава наномодифицированного цементного камня методом рентгенофазового анализа также указывает на снижение количества портландита на 27...28 %. Введение наноразмерных гидросиликатов бария приводит к общему увеличению интенсивности максимумов, отвечающих гидросиликатам кальция CSH (I) и CSH (II), в составе цементного камня присутствует незначительное количество риверсайдита и ксонотлита.

Однако применение РФА не позволяет точно определять изменения концентраций компонентов. Исследования изменения химического состава продуктов гидратации при введении наноразмерных гидросиликатов бария показали, что химический состав гидросиликатов бария и срок их хранения оказывают влияние на химический состав получаемого искусственного камня.

Анализ продуктов твердения методом ИК-спектроскопии показывает, что полосы всех исследованных составов наблюдаются при одинаковой длине волны, но имеют различную интенсивность. Поэтому идентифицировать протекающие процессы возможно по изменению концентраций фаз и, соответственно, площади наблюдаемых максимумов. Аномалии на спектрограмме наблюдаются при 3638; 1414; 1100; 950; 871  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивность полосы при 3638  $\text{см}^{-1}$  вызвана колебаниями ОН-групп. Поэтому отклик может принадлежать как портландиту, так и ксенолиту или другим гидросиликатам аналогичной структуры относительно положения гидроксильной группы. Известно, что введение наноразмерных гидросиликатов значительно снижает содержание портландита в цементном камне. Поэтому снижение площади максимума в 1,19...12,10 раз в зависимости от концентрации и продолжительности хранения коллоидного раствора вероятнее вызвано снижением концентрации портландита.

Отклики в диапазоне 800...1100  $\text{см}^{-1}$  характерны для гидросиликатов кальция. Так, линии при 1100  $\text{см}^{-1}$  характеризуют колебания остова Si–O–Si, симметричных и ассиметричных связей Si–O, свойственных тоберморитоподобным структурам. Введение наноразмерных гидросиликатов бария позволяет увеличить содержание таких гидросиликатов. При этом ранение наноразмерных гидросиликатов бария позволяет существенно повысить эффективность добавки.

Максимумы при 1414  $\text{см}^{-1}$  характеризуют деформационные колебания гидроксильных групп в вершинах кремнекислородных тетраэдров, а также могут принадлежать карбонату кальция или свидетельствуют о присутствии обоих компонентов. Кроме того, совокупность полосы 1414  $\text{см}^{-1}$  и широкой полосы спектра в области 3300...3500  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии субмикрористаллических тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. Указанное свидетельствует о дополнительном образовании тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. Аналогичный эффект наблюдается при введении наноразмерной добавки на основе гидросиликатов бария, хранившихся в течение 28 суток, что свидетельствует о возможности длительного хранения наноразмерных гидросиликатов бария.

При 950  $\text{см}^{-1}$  происходят валентные колебания Si(OH) трех типов, а также колебания групп гидросульфалоуминатов кальция. Введение наноразмерных гидросиликатов бария, в основном, снижает интенсивность указанного максимума. Соответственно, он принадлежит к гидросульфалоуминатам

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

кальция, а не силикатам, так как увеличение содержания гидросиликатов кальция подтверждено результатами рентгенофазового анализа и увеличением интенсивности откликов ИК-спектрограмм при  $1100\text{ см}^{-1}$  и  $1414\text{ см}^{-1}$ .

Слабый максимум при  $871\text{ см}^{-1}$  характерен для  $-(\text{Si}_4\text{O}_{10})_\infty$  и для этtringита. Отклик этtringита на рентгенограмме слабо выражен. Таким образом, введение наноразмерных гидросиликатов бария приводит к увеличению гидросиликатов в продуктах реакции.

Таким образом, наноразмерные гидросиликаты бария изменяют химический состав цементного камня. Содержание портландита снижается, возрастает количество гидросиликатной фазы – идентифицированы CSH (I), CSH (II), риверсайдит и ксонотлит. Установлено, что снижение содержания портландита и увеличение количества гидросиликатной фазы наблюдается при использовании гидросиликатов бария, имеющих химический состав, описываемый брутто-формулой:  $\text{BaO} \cdot 26,47\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и хранящихся в течение 28 суток.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хузин А.Ф., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З., Габидуллина А.Н., Стоянов О.В. Модификация цементных композитов углеродными нанотрубками // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Том 16. – №5. – С. 115-118.
2. Макридин Н.И., Вернигорова В.Н., Максимова И.Н. О микроструктуре и синтезе прочности цементного камня с добавками ГСК // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2003. – № 8. – С. 37-42.
3. Матвеева Е.Г. Повышение эффективности бетона добавкой нанодисперсного кремнезема : дис. ... канд. техн. наук. – Белгород, 2011. – 196 с.
4. Старчуков Д.С., Мандрица Д.П., Вильчинский Ю.Ф. Разработка высокопрочного тяжелого бетона на основе зольсодержащей добавки гидроксида железа (III), отличающейся повышенным активирующим и пластифицирующим эффектами действия // Технологии бетонов. – 2013. – № 2 (79). – С. 10-11.
5. Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Степанова И.В., Старчуков Д.С. Нанодобавки из кремне- и железосодержащего (III) золя для тяжелого бетона на рядовых цементах // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2010. – №5. – С. 61-68.
6. Гришина А.Н., Королев Е.В. Выбор технологии синтеза наноразмерных гидросиликатов бария // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2013. – Т.5. – №4. – С. 111-119
7. Гришина А.Н., Сатюков А.Б., Королев Е.В. Раннее структурообразование цементного камня, модифицированного наноразмерными гидросиликатами бария // Научное обозрение № 7. – 2014. С.134-139.
8. Королев Е.В., Гришина А.Н., Сатюков А.Б. Химический состав наномодифицированного композиционного вяжущего с применением нано- и микроразмерных гидросиликатов бария // Интернет-журнал «Нанотехнологии в строительстве», 2014, №4(26). – С.90-103.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ  
РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ, ПОЛУЧЕННОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ  
КОЛЕБАНИЙ**

Е.А. Деркач, А.А. Панина, А.О. Хасанов

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.А. Панина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [eadtomsk@yandex.ru](mailto:eadtomsk@yandex.ru)

**STUDY OF PROPERTIES OF ZIRCONIUM-BASED CERAMICS COMPACTED UNDER  
ULTRASONIC IMPACT**

E.A. Derkach, A.A. Panina, A.O. Khasanov

Scientific Supervisor: Ph.D. A.A. Panina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [eadtomsk@yandex.ru](mailto:eadtomsk@yandex.ru)

*Zirconium-based ceramics were obtained with different ultrasonic and temperature modes. Physical and mechanical properties such as average grain size, average pore size, average quantity of pores, average density, microhardness and fracture toughness were examined. It was determined that ultrasonic impact differently affects ceramics with different content of yttrium oxide and sintered at various temperature.*

**Введение**

На сегодняшний день актуальной задачей является создание прозрачной керамики, широко применяемой в излучательных трубках натриевых ламп высокого давления, твердотельных лазерах с приемлемой эффективностью и др. Разработаны разные методы производства керамических изделий, однако далеко не все позволяют достичь требуемой прозрачности, либо являются экономически невыгодными. Так, наиболее экономически обоснованным для массового производства прозрачной керамики является метод холодного изостатического прессования [1]. В работе [2] для улучшения прозрачности керамики авторы предложили модернизировать этот метод путем подведения ультразвуковых колебаний. В связи с этим целью данной работы было исследование свойств керамических образцов, полученных при разных температурных и ультразвуковых режимах, а также определение оптимального режима компактирования для получения конкурентноспособной продукции.

**Экспериментальная часть**

Для исследования использовали промышленные нанопорошки диоксида циркония (марки TZ-8YS и TZ-10YS) (производитель TOSOH), содержащие соответственно 8% и 10% стабилизатора  $Y_2O_3$ . Компактирование порошков проводили методом одноосного прессования при высоком давлении 557 МПа с применением ультразвуковых колебаний мощностью 0 (без ультразвукового воздействия) и 1 кВт. Спекание спрессованных образцов проводили в вакууме при следующих условиях: сначала образцы нагревали до 400°C со скоростью 400°C/час, затем синтез проводили при температуре 1200°C со скоростью 300°C/час. Дальнейший нагрев проводили с одинаковой скоростью 150°C/час до трех

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

различных температур: 1300, 1400 и 1500°C. Время выдержки при температуре спекания 1300°C составило 120 минут, а при 1400 и 1500°C – 60 минут. Последующее охлаждение всех образцов проводили до 1200°C со скоростью 150°C/час, затем до 800°C со скоростью 300°C/час и дальнейшим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Для расчета плотности спеченных прессовок измеряли их массу, диаметр и высоту. Расчет пористости и определение среднего размера зерна выполняли с помощью снимков поверхности, полученных на сканирующем электронном микроскопе JEOL JEM-7500F. Измерение микротвердости и трещиностойкости предварительно отполированных образцов проводили на микротвердомере ПМТ-3М с использованием нагрузки 500 г.

## Результаты и обсуждение

Анализ СЭМ-изображений позволил получить зависимости среднего размера зерна от температуры, представленные на рисунке 1, а. Видно, что увеличение температуры спекания образцов TZ-8YS (кривая 1) приводит к незначительному росту зерна. При увеличении содержания оксида иттрия до 10% рост зерна наблюдается только при температурах выше 1400°C (кривая 3). При температуре 1500°C у образцов TZ10-YIS наблюдается значительный рост зерна, в отличие от TZ-8YS (рисунок 1, а), что, по-видимому, связано с тем, что увеличение содержания  $Y_2O_3$  ускоряет рост зерна.

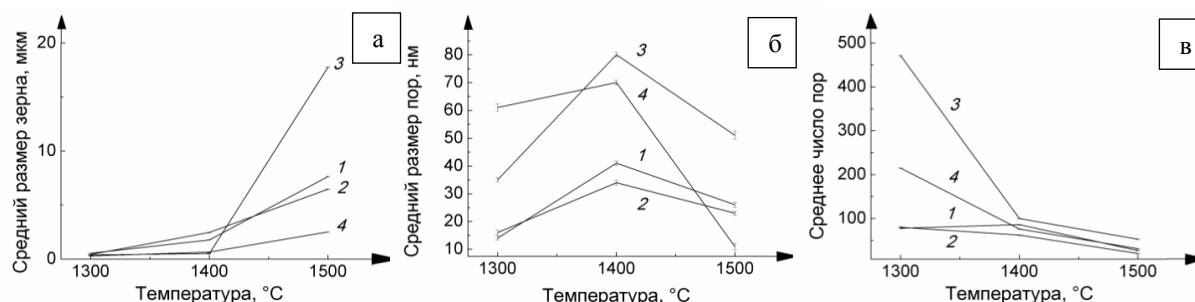


Рисунок 1 – Зависимости среднего размера зерна (а), среднего размера пор (б) и среднего числа пор (в) от температуры спекания: 1- TZ-8YS, 2 - TZ-8YS + УЗВ, 3 - TZ-10YS, 4 – TZ-10YS + УЗВ

Независимо от содержания оксида иттрия, а также от режима компактирования с повышением температуры спекания до 1400°C размер пор сначала увеличивается, а затем снижается (рисунок 1, б), при этом число пор сокращается (рисунок 1, в). Подобный характер объясняется эффектом зернограничной диффузии, благодаря которому растущее зерно занимает больший удельный объем за счет уменьшения размера и числа пор. Следует отметить, что применение ультразвукового воздействия приводит к снижению пористости исследуемых материалов (рисунок 1, б, в, кривые 2 и 4). Это объясняется повышением уплотняемости в процессе ультразвукового прессования [2].

В таблице 1 представлены данные относительной плотности керамик TZ-8YS и TZ-10YS в зависимости от режимов спекания, из которой видно, что у обоих материалов с ростом температуры плотность увеличивается, что напрямую связано с уменьшением числа и среднего размера пор.

Таблица 1

Относительные плотности керамик TZ-8YS и TZ-10YS, %

Температура спекания, °C	TZ-8YS		TZ-10YS	
	Без УЗВ	С УЗВ	Без УЗВ	С УЗВ
1300	96,15±0,96	93,07±0,37	86,61±0,50	84,84±0,66
1400	97,32±0,48	97,49±0,44	95,43±0,77	94,73±0,17
1500	96,76±0,66	97,18±0,50	94,22±0,17	96,73±0,96

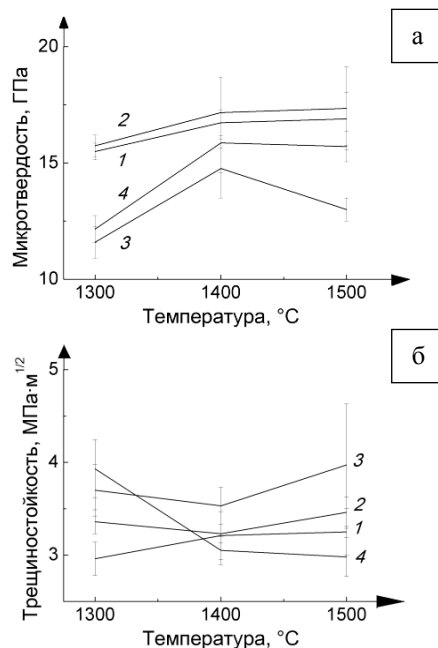


Рисунок 2 – Зависимости микротвердости (а) и трещиностойкости (б) от температуры спекания: 1- TZ-8YS, 2 - TZ-8YS + УЗВ, 3 - TZ-10YS, 4 – TZ-10YS

На рисунке 2, а представлены зависимости микротвердости исследуемых образцов от температуры спекания. Показано, что в образцах TZ-8YS с увеличением температуры спекания до 1400°C происходит рост микротвердости до 17 ГПа, которая в дальнейшем остается неизменной. С увеличением содержания  $Y_2O_3$  до 10% значения микротвердости образцов, синтезированных до 1400°C, сначала возрастают, затем снижаются (рисунок 2, а, кривая 3).

Использование ультразвуковых колебаний во время прессования улучшает микротвердость керамики во всем интервале температур, независимо от содержания  $Y_2O_3$ . При этом экстремума значений на кривой 4 не наблюдается, что хорошо коррелирует с рисунком 1, а [2].

На рисунке 2, б представлены зависимости трещиностойкости исследуемых керамик от температуры спекания. У образцов TZ-8YS с ростом температуры наблюдается незначительное уменьшение трещиностойкости, в то время как у керамик с 10% содержанием стабилизатора, напротив, наблюдается незначительное увеличение. Возможно, это связано с содержанием  $Y_2O_3$ . Ультразвуковое воздействие с ростом температуры до 1500°C улучшает трещиностойкость только образцов TZ-8YS, в отличие от образцов с 10%, где наблюдается резкое снижение трещиностойкости, что можно объяснить неоднозначным влиянием УЗВ [2].

### Заключение

Как показали проведенные исследования наилучшими показателями пористости, относительной плотности, среднего размера зерна, микротвердости и трещиностойкости обладают образцы керамики, полученные из порошка  $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$  (TZ-8YS) и спеченные при 1500°C. Применение ультразвука во время компактирования изделий позволило улучшить свойства керамических образцов за счет более равномерного распределения плотности по объему изделия.

### Список литературы

1. Klimke J, Krell A. Polycrystalline  $ZrO_2$ -transparent ceramics with high refractive index // Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Sintered Materials (IKTS). – 2005. V. 1. – P. 23-28.
2. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Полисадова В.В., Зыкова А.П. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 149 с.
3. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий - Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 212 с.

**ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПРЯЖЕНИЯ БРОНЗА – СТАЛЬ  
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ**Е.Г. Дроган

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Э. Бурлакова

Донской государственный технический университет,

Россия, г. Ростов-на-дону, пл. Гагарина, 1, 344000

E-mail: [ekaterina.drogan@gmail.com](mailto:ekaterina.drogan@gmail.com)**TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF BRONZE - STEEL INTERFACE IN AQUEOUS-  
ORGANIC ENVIRONMENTS**E.G. Drogan

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.E. Burlakova

Don State Technical University

Russia, Rostov-on-Don, sq.Gagarina, 1, 344000

E-mail: [ekaterina.drogan@gmail.com](mailto:ekaterina.drogan@gmail.com)

*Tribological characteristics of bronze - steel friction pairs in carboxylic acids aqueous solutions: butyric, valeric, caproic were investigated. The size of wear particles and servovit surface topography were investigated. Tribological studies have shown that increasing the number of carbon atoms in the main chain of the acid molecule decreases the friction coefficient to 0.02 as a result of the surface smoothening servovit film.*

Продолжая исследования влияния природы смазочной среды на возможность реализации избирательного переноса, открытого Д.Н. Гаркуновым и И.В. Крагельским в глицериновой или спиртоглицериновой среде в паре трения сплав меди – сталь, представлялось интересным рассмотреть взаимосвязь  $R-CH_2-OH \rightarrow R-COOH$ , реализуемую при окислении спиртов в зоне фрикционного взаимодействия.

В связи с этим, целью настоящей работы является изучение взаимосвязи размеров частиц износа (нанокластеров меди), образующихся в результате фрикционного взаимодействия пары трения бронза-сталь в водных растворах карбоновых кислот, с триботехническими характеристиками и строением карбоновых кислот.

Трибологические исследования проводились на машине трения торцевого типа АЕ – 5, изменение коэффициента трения пары трения бронза-сталь фиксировали с использованием датчика силы марки РНУВЕ Собра 4. Исходные поверхности - стальной диск с внешним диаметром 78 мм, внутренним 31 мм и пальцы из бронзы - подготавливали шлифованием и последующей полировкой наждачной бумагой, обезжиривали гексаном, высушивали на воздухе. В качестве органической компоненты смазочной среды выступали растворы масляной, валериановой и капроновой кислот с концентрацией  $50 \times 10^{-3}$  моль/л.

Размеры частиц износа меди после фрикционного взаимодействия определяли методом седиментационного анализа с использованием дисковой центрифуги CPS Disc Centrifuge Model D24000 [3] в водном растворе кислоты непосредственно после проведения трибологических исследований.

Анализ топографии рельефа поверхности сервоитной пленки проводили с использованием атомно-силового микроскопа марки RHYWE AFM в полуконтактном режиме.

Результаты седиментационного анализа, рис.1, свидетельствуют о том, что в продуктах износа при трении бронзы по стали в водных растворах карбоновых кислот обнаруживаются нанокластеры меди, причем в ряду кислот масляная- валериановая- капроновая их размер увеличивается.

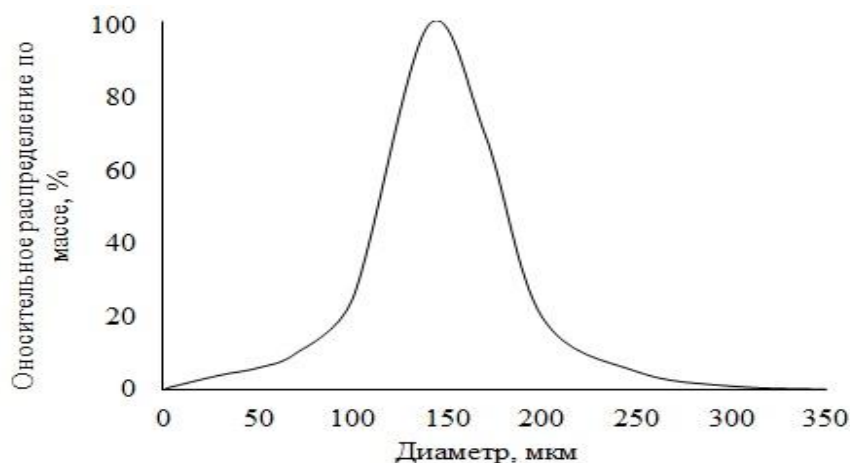


Рис. 1. Распределение частиц меди по размерам после трения в системе «бронза- раствор масляной кислоты-сталь»

Результаты эволюционных трибологических испытаний позволили установить взаимосвязь между строением карбоновой кислоты, используемой в качестве смазочной среды, и коэффициентом трения пары трения бронза-сталь, рис. 2.

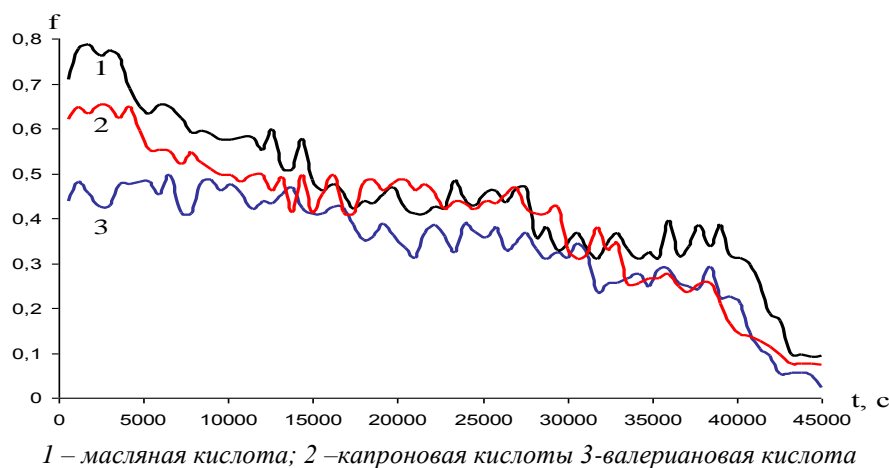


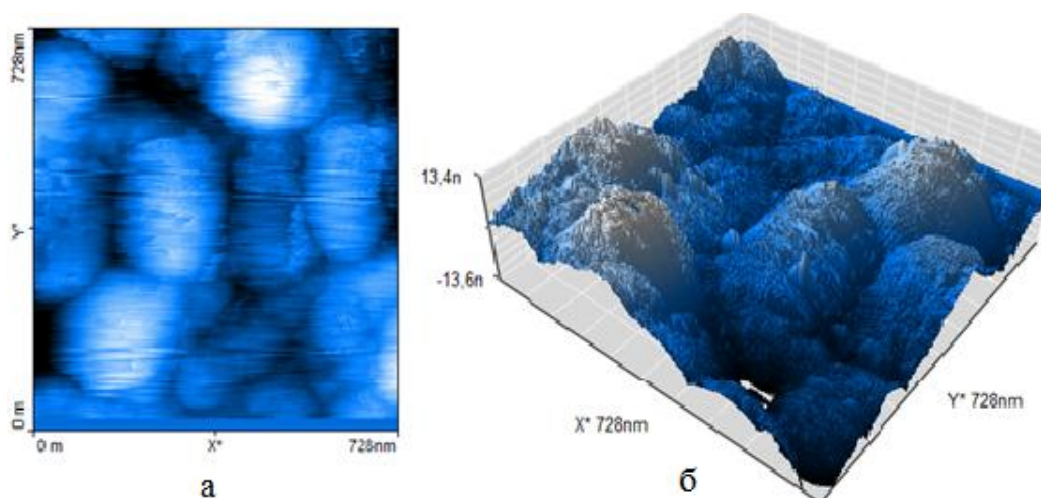
Рис. 2. Зависимость коэффициента трения от времени в системе «бронза – водный раствор карбоновой кислоты – сталь»  
1 – масляная кислота; 2 –капроновая кислоты 3-валериановая кислота

Обнаружено, что при трении бронзы по стали в ряду кислот масляная – валериановая - капроновая происходит снижение коэффициента трения. При этом в зоне фрикционного контакта образуется сервоитная пленка в результате переноса нанокластеров меди высотой до 50 нм и размером до 250 нм из состава смазочной среды на поверхность трения. В процессе длительных до  $4,5 \cdot 10^4$  с сдвиговых



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

напряжений до 60 Н при работе пары трения наблюдается выглаживание ее поверхности и уменьшение шероховатости, рис.3, коэффициент трения при этом снижается с 0,8 до 0,02, табл.1.



*а – топография поверхности, б – 3D-визуализация поверхности*

*Рис. 3. АСМ поверхности сервомитной пленки*

Обнаружено, что увеличение количества атомов углерода в углеводородном радикале одноосновных карбоновых кислот, используемых в качестве смазочной среды в паре трения бронза сталь, в ряду масляная – валериановая – капроновая приводит к увеличению размера частиц износа - нанокластеров меди - коэффициент трения при этом уменьшается.

*Таблица 1*

*Взаимосвязь коэффициента трения и размера частиц износа*

Название кислоты	Химическая формула	Средний размер частиц D, мкм	Коэффициент трения, f
Масляная	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$	0,150	0,09
Валериановая	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$	0,175	0,05
Капроновая	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	0,225	0,02

Таким образом, в результате проведенной работы найдена взаимосвязь между размерами кластеров меди, образующихся в результате фрикционного взаимодействия в паре трения бронза – сталь в присутствии одноосновных карбоновых кислот, коэффициентом трения и строением карбоновой кислоты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркунов Д.Н. Триботехника. Износ и безызносность. – М.: МСХА, 2001. – 616 с.
2. Косогова, Ю.П. Нанотрибоэлектрохимические технологии при реализации эффекта безызносности в водно-спиртовых средах: Автореф. канд. ... техн. наук. – Ростов – на – Дону, 2009. – 23 с.
3. Кужаров А.С. Методика седиментационного анализа на центрифуге CPS // Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике: Материалы IX Междунар. научно-практ. конф. – Новочеркасск, 2010. – С. 79 – 85.

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРА  
“ФТОРОПЛАСТ-2М” ДЛЯ ПРИДАНИЯ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ**А.А. Дюсембекова, Т.К. Ахметшарипова, А.П. Иль

Научный руководитель: с.н.с. В.В. Сохорева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: aad38@tpu.ru

**RADIO-CHEMICAL MODIFICATION OF FLUORINE-CONTAINING POLYMER “TEFLON-2M”  
FOR GIVING PROTON CONDUCTING PROPERTIES**A.A. Dyussebekova, T.K. Akhmetsharipova, A.P. Il

Scientific Supervisor: V.V. Sokhoreva

National research Tomsk polytechnic university, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: aad38@tpu.ru

*The experimental study of the kinetics of styrene monomer accumulation in polyvinylidenefluoride films with radiation-chemical grafting of styrene monomer is presented. It is proved that the degree of grafting depends on the absorbed dose of helium ions, temperature and composition of the grafting solution.*

В настоящее время интенсивно ведутся исследования по созданию коммерчески доступных функциональных протонопроводящих мембран. Важную роль в биологических процессах как, например АТФ синтез играет регулируемый транспорт протонов. Транспорт протонов через протонопроводящую полимерную мембрану используется также в водородных топливных элементах.

Целью настоящей работы было исследование формирования протонной проводимости в фторсодержащем полимере фторопласт-2М при радиационно-химическом воздействии.

Образцы круглой формы диаметром – 80 мм промывались в растворе толуола в течение 1,5 ч. в ультразвуковой ванне и затем высушивались в термостате в течение трех часов при 50 °С. Перед облучением ионами гелия, образцы размещались в контейнеры, конструкция которых подробно приводиться в работе [2] и из них откачивался воздух. В часть контейнеров напускался аргон, другая часть заполнялась раствором мономера стирола с толуолом в соотношении 1:1. Образцы запаковывались в пакеты из полиэтилена толщиной – 20 мкм.

Облучение исследуемых образцов проводилось на ускорителе Р-7М ФТИ ТПУ, на выведенном в воздух пучке ионов гелия с энергией 27 МэВ. Контейнер при помощи специального устройства крепился на диске, который вращался со скоростью 50 об/мин. Прививка проводилась, как путем прямого облучения полимера и мономера стирола, так и при прививке на «пост-эффекте». По прямому процессу – облучение ионами гелия образцов проходило в присутствии раствора стирола с толуолом [1]. Поглощенная доза (Д) рассчитывалась по суммарному току с ламелей пробника циклотрона. Образец из ПЭТФ, после облучения ионами, протравливался в горячей щелочи NaOH(6N). Число ионов, прошедших через образец, подсчитывалось по трекам ионов гелия в пленке.

Для качественного подтверждения зависимости возникновения свободных радикалов от поглощенной дозы были проведены исследования методом УФ-спектроскопии. В области длин волн 300-500 нм (на прохождение) наблюдалась прямая зависимость амплитуды от дозы облучения (Рис.1). Кривые 2, 3 и 4 соответствуют дозам облучения – 0,5; 1 и 2, 5 соответственно.

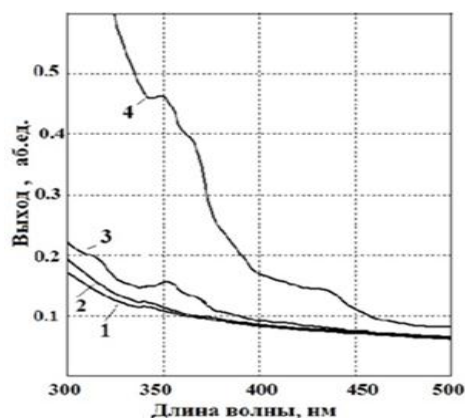


Рис.1. Спектры: 1-Исходный ПВДФ, 2-0,5 МГр, 3-1 МГр, 4-2 МГр.

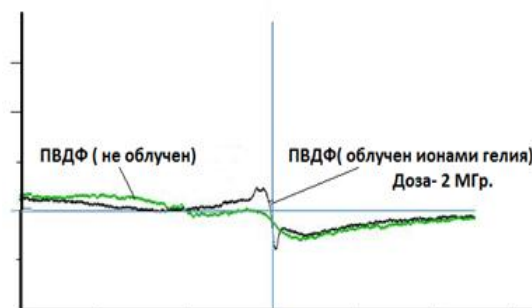


Рис.2. Спектры ЭПР

На рис.2 представлены результаты измерений свободных радикалов в облученных и необлученных ионами гелия пленках ПВДФ. Образец пленки до облучения (ПВДФ) характеризуется остаточным содержанием радикалов, которые проявляются в спектре ЭПР в виде небольших отклонений от горизонтальной линии – широкая неразрешенная линия (рис.2, зеленая линия). В образце пленки ПВДФ после облучения (ионами гелия) помимо широкой линии (остаточных радикалов) появляется отчетливый пик углеводородных радикалов с g-фактором 2,0095 и концентрацией  $3,5 \cdot 10^{16}$  спин/г (рис.2, черная линия). Все образцы вынимались из контейнеров и пакетов и помещались в кварцевую колбу, из которой затем был откачен воздух, далее в систему под давлением заливали прививочный раствор. Предварительно через прививочный раствор пропускался осушенный газ аргон, для удаления из него кислорода. Затем колбу помещали в ультразвуковую ванну при  $t=60^{\circ}\text{C}$  на 8 часов.

Степень прививки мономера определяли гравиметрическим методом. Непривитый мономер был удален с поверхности образцов, путем промывки в деионизованной воде, затем в толуоле (24 часа) и снова в деионизованной воде при  $t=50^{\circ}\text{C}$ . Далее образцы высушивались в термостате при  $t=40^{\circ}\text{C}$  три часа и взвешивались. Степень прививки рассчитывалась по формуле:

$$R_g = \frac{W_f - W_i}{W_i} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где:  $W_f$  и  $W_i$  – вес образца после и до прививки соответственно.

При прямом методе прививки совместно облучался мономер стирол и предварительно набухшая полимерная пленка. Распределение привитого стирола происходило равномерно по площади поверхности подложки, образцы при облучении нагревались ~ до  $70^{\circ}\text{C}$ , но поскольку время облучения даже при максимальной дозе 2,5 МГр составляло 3 минуты, прививка проходила на глубину нескольких нанометров. Затем, для того чтобы молекулы стирола продиффундировали на всю толщину пленки, образцы подвергались нагреву в прививочном растворе. Прививка на «пост-эффекте» проводилась при облучении образцов ПВДФ на воздухе и в атмосфере аргона, т.е. без контакта с мономером. После

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

облучения, пленки помещались в прививочный раствор и подвергались нагреву вместе с образцами облученными по прямому методу. Увеличение дозы облучения привело к резкому увеличению свободных радикалов в полимерной основе ПВДФ, что было подтверждено результатами УФ-спектроскопии. В области длин волн 300-500 нм высота амплитуды спектра при дозе 3,5 МГр увеличилась на 50% по сравнению с дозой 2 МГр.

Следует отметить, что при прямом методе прививки свободные радикалы образуются и в мономере стирола. Облучение на воздухе приводит к образованию пероксидных радикалов или гидропероксидных групп, которые могут взаимодействовать с мономерами исключительно при высоких температурах и только тогда инициировать образование свободных радикалов и прививку мономера. Этим фактором можно объяснить различную степень прививки на воздухе и аргоне [3]. При повышении дозы облучения в прививочном растворе > 4 МГр и последующей химической обработке образцы сильно увеличивались в объеме, степень прививки достигала 300 % и образцы просто рассыпались. Проведенные исследования показали, что лучшие результаты получаются при прямом методе прививки. При дозах облучения в диапазоне 3-3,5 МГр радиационная прививка происходит в несколько раз быстрее, чем при дозах << 3 МГр. Проводились исследования по изменению состава реакционной смеси. В прививочный раствор добавляли некоторое количество воды. Результаты оказались не хуже, чем в представленном эксперименте, однако, скорость прививки уменьшилась, и время прививки составило ~58 часов.

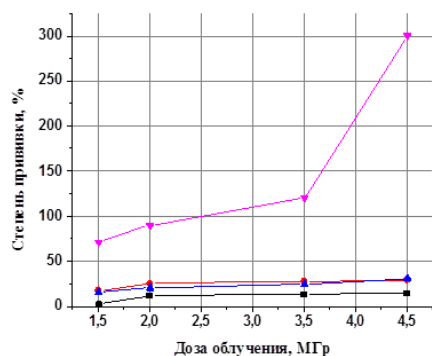


Рис. 3. Зависимость степени прививки стирола к пленкам ПВДФ от дозы и среды облучения

В заключении следует отметить, что результаты представленные в докладе позволяют рассматривать радиационно-химическую прививку при облучении ионами гелия, как принципиальную возможность получения предельной прививки мономера стирола в образцах фторполимера ПВДФ с толщинами от 10 до 180 мкм. Закрепленный таким образом мономер стирола в полимере, являющийся допантом, при последующем сульфировании придает полимерной матрице протонопроводящие свойства. Следует также отметить, что изменяя энергию ионов при облучении, мы можем создать регулируемый по глубине и толщине слой со свободными радикалами.

Исследования проводились при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России на 2014-2016 годы по теме № 1750.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Joon-Yong Sohn, Hae-Jun Sung, Joo-Myung Song, JunhwaShin, Young-Chang Nho Radiation-grafted proton exchange membranes based onco-grafting from binary monomer mixtures into poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) film Radiation Physics and Chemistry 81(2012). P.923–926
2. Golovkov V. M., Sokhoreva V. V., Sigfusson T. I. // Petroleum Chemistry. – 2012. – Vol. 52. – No.7. – P. 462–464.

**ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**А.А. Евдокимов, Д.Ю. Герасимов

Научный руководитель: д.т.н. А.А. Сивков.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: kraamis@gmail.com

**THE DEPENDENCE OF THE CERAMICS PROPERTIES FROM THE DISPERSION PARAMETER**A.A. Evdokimov, D.Yu. Gerasimov

Supervisor: Doctor of Technical Sciences A.A. Sivkov

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: kraamis@gmail.com

*In this paper we have shown how a way to obtain microstructural ceramics by spark plasma sintering. Ceramics obtained from a mixture of powdered samples with very different dispersion. We investigated the change in the phase composition (XRD-method) and internal structure (SEM-method) of the ceramics. It was found that to improve the parameters of the dispersion of the ceramic must improve feedstock.*

В настоящее время очень высока потребность в инструментальных материалах с высокими физико-механическими характеристиками. Исследования последних лет [1, 2] показали, что существует возможность создания керамических материалов с нано- и субмикроструктурой, обладающими высокими физико-механическими характеристиками. Это обусловлено тем, что в качестве сырья используются ультрадисперсные материалы и применяются комбинированные методы компактирования, лишенные недостатков связанных с рекристаллизацией. В настоящей работе представлены результаты исследований по изучению влияния параметров диспергирования, а также соотношения ультрадисперсной и диспергированной фракций в продукте на режущие свойства керамики полученной при использовании метода искрового плазменного спекания [3] без введения связующих добавок.

В ранних работах [4] была показана возможность осуществления полного цикла получения субмикроструктурной керамики на основе продукта плазмодинамического синтеза. Однако как было отмечено в работе [5] дисперсность базового продукта оказывает существенное влияние на характеристики спеченной керамики. Также существенное влияние оказывают условия предварительного диспергирования базового продукта перед спеканием керамики, в частности материал мельничных шаров.

Для повышения однородности материала и исследования возможности полного использования продукта плазмодинамического синтеза была изготовлена керамика из смеси размолотой в планетарной мельнице крупной фракции и ультрадисперсной фракции в соотношении 3:1. Спекание произведено при следующих условиях:  $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , скорость  $VT=100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ,  $P=30\text{ МПа}$ , время выдержки при максимальной температуре 5 мин, при тех же геометрических параметрах образца.

На рисунке 1 приведены кривые перемещения пуансонов и кривые изменения температуры в процессе спекания для ультрадисперсного (а) и смесового (б) порошка.

Анализ диаграмм показывает, что SPS порошка с очень широким распределением по размерам от десятков нанометров до десятков микрометров подчиняется установленным закономерностям для субмикронных порошков TiN [4]. Основное уплотнение происходит в процессе подъема температуры. При постоянной температуре перемещения пуансонов на интервале  $t_3$ - $t_4$  не происходит. При отключении греющего тока на интервале  $t_4$ - $t_5$  под давлением происходит значительное доуплотнение материала, обусловленное усадкой, пропорционально снижению температуры. Заметные отличия от процесса спекания УДП заключаются в том, что уплотнение прессовки начинается в момент  $t_2$  с некоторым запаздыванием относительно момента начала роста температуры. Это обусловлено, по-видимому, размерным фактором. Размер частиц определяет объем и массу частиц, материал которых имеет максимальную плотность и высокую теплопроводность. Чем крупнее частицы, тем большее время потребуется для нагрева и плавления материала поверхностного слоя соседних частиц и их слияния, т.е. уплотнения прессовки в целом.

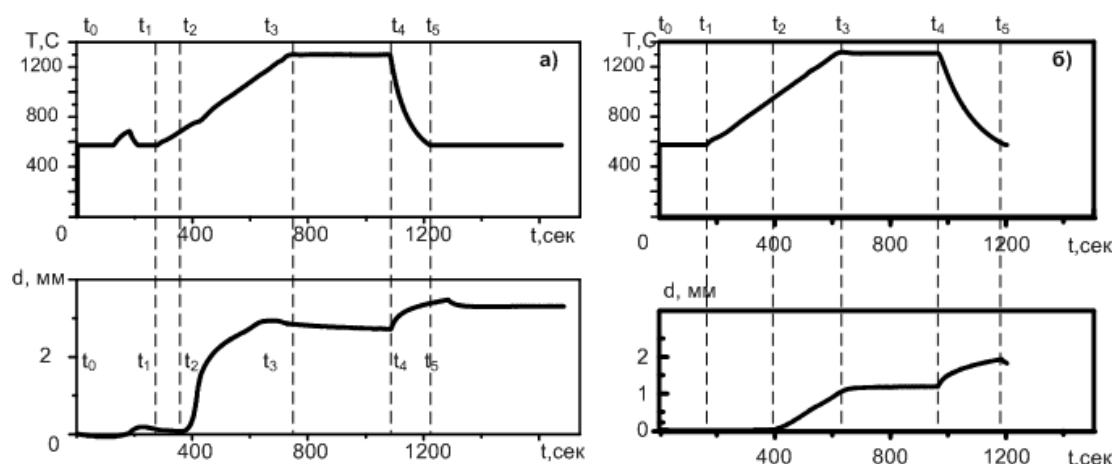


Рисунок 1. Кривые изменения температуры и кривые перемещения пуансонов в процессе спекания для ультрадисперсного (а) и смешанного (б) порошка.

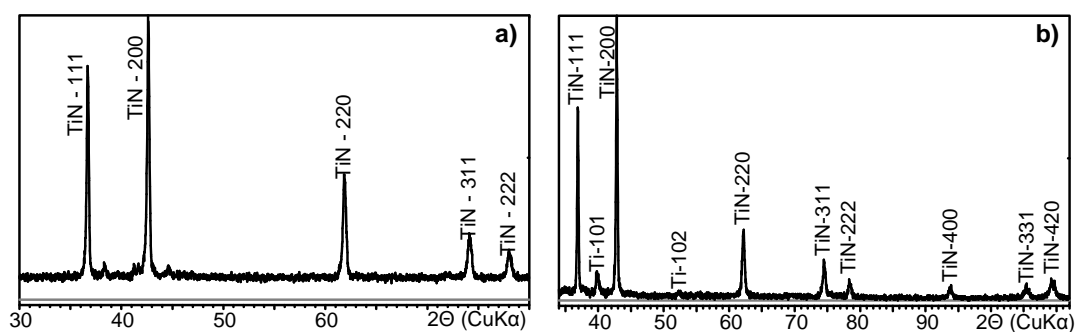


Рисунок 2. XRD-картины нанодисперсного порошка TiN (а) и шлифованной поверхности полученного образца-таблетки SPS-TiN-керамики из размолотого материала крупных фракций (75%) и добавкой УДП (25%) (б)

На рисунке 2а приведена XRD-картина шлифованной поверхности полученного образца (таблетки) SPS-TiN-керамики. Сравнение данных XRD двух последовательных состояний материала крупной фракции (рисунок 2) показывает практическое исчезновение в керамическом состоянии примесных фаз и, в частности, металлического титана. Возможно, это обусловлено нитридообразованием в процессе SPS с некоторым изменением стехиометрии нитрида титана. Об этом косвенно свидетельствует увеличение физического уширения сильнейших рефлексов и раздвоение их



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

максимумов. Кроме того, расчет показывает значительное уменьшение ОКР до  $\sim 75$  нм, что свидетельствует о наноструктурированности полученной керамики.

Данный режим SPS, выбранный произвольно, обеспечил получение прессовки с плотность материала  $\rho = 5,0$  г/см<sup>3</sup>, что составляет 92% от плотности монокристалла.

На рисунке 3 приведены SEM-снимки скола рассматриваемого образца SPS-TiN-керамики. Видно, что даже при относительно низком давлении прессования  $P = 30$  МПа достигается ожидаемый результат по относительной однородности субмикронной структуры. Обеспечивается это тем, что УДП фракция заполняет полости между частицами крупной фракции.

Практически 100%-е содержание кристаллической фазы нитрида титана, относительная однородность микроstructures (равномерное распределение и соотношение микронных и субмикронных наноструктурированных зерен), достаточно высокая плотность прессовки обеспечили относительно высокий уровень физико-механических характеристик полученной керамики.

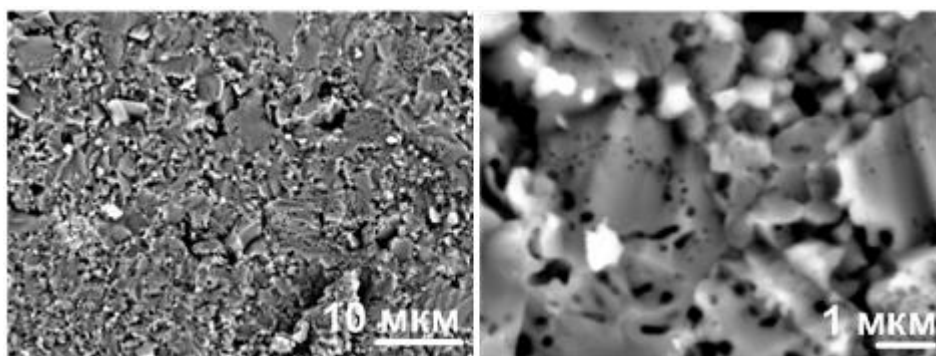


Рисунок 3. SEM-изображения микроstructures скола образца SPS-TiN-керамики из cTiN-порошка плазмодинамического синтеза – смеси дробленой крупной фракции(75%) и УДП(25%)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперсверхзвуковой струе электроразрядной плазмы // Нанотехника. – 2009. – № 2(18). – С.38-43.
2. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. – 1998. – №168. – С. 55–83.
3. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // Journal of Material Science. – 2004. – Vol.5. – №45. – P. 78-82.
4. Евдокимов А.А., Сивков А.А., Герасимов Д.Ю., Сайгаш А.С., Хасанов А.О. О возможности реализации полного цикла получения объемного поликристаллического нитрида титана с субмикронной структурой плазмодинамическими методами // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – №9. – С. 5-14.
5. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Хасанов А.О., Бирюков Ю.А., Качаев А.А., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В., Милованова Т.В. Влияние ультрадисперсной фракции порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной методом SPS // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 5/2. – С. 270-275.



**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛА ПРИ  
КОНТАКТНОМ НАГРУЖЕНИИ С УЧЕТОМ ЕГО СТРУКТУРЫ**Г. М. Еремина

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А. Ю. Смолин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Институт физик прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: anikeeva@ispms.tsc.ru

**MODELLING OF MECHANICAL BEHAVIOUR OF NANOMATERIAL AT CONTACT  
LOADING TAKING INTO ACCOUNT ITS STRUCTURE**G. M. Eremina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Al.Yu. Smolin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: anikeeva@ispms.tsc.ru

*A typical situations in identification of nano-scale cracks in a ceramics coating on the basis of the spectral analysis of continuous registering of friction force during the small counter-body motion over the coating surface were simulated using the movable cellular automata method. It is shown that the Fourier spectra of the friction force have peaks corresponding to the distance between the nanocracks oriented perpendicular and at an angle to the surface of testing. The obtained results allow concluding that manifestations of the cracks on the Fourier spectra of friction force depend on its orientation. Consequently the distance between cracks, their orientation and sizes might be identified by the method of tribotechnology.*

**1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ**

Одной из главных проблем в исследовании механических свойств наноструктурных материалов является выявление дефектов структуры, которые могут значительно повлиять на механическое поведение материала в целом. Для исследования структуры материала применяются такие методы неразрушающего контроля как электромагнитный, ультразвуковой и т.д. [1]. Недостатками данных методов является их ограниченность для идентификации дефектов наноскопического размера в приповерхностном слое.

Для идентификации таких дефектов структуры предложена методика трибоспектроскопии, основанная на анализе спектра Фурье силы трения, получаемой в результате контактного взаимодействия жесткого индентора с поверхностью. В данной работе исследуются возможности данной методики на основе численного моделирования с помощью метода подвижных клеточных автоматов [2]. В рамках этого метода материал рассматривается как набор дискретных элементов, взаимодействующих по определенным правилам. Динамика системы этих элементов определяется уравнениями Ньютона–Эйлера, описывающими пространственное перемещение и вращение каждого из элементов. Моделируется покрытие из керамики  $ZrO_2$  на стальной подложке. Толщина покрытия составляет  $H = 60$  нм. Длина модельного образца  $L = 500$  нм, ширина –  $M = 125$  нм, размер автомата  $d = 3$  нм.

Поврежденность поверхностного слоя моделируется заданием протяженных нарушений сплошности покрытия – нанотрещин. Нанотрещины располагаются периодически на определенном расстоянии друг от друга. Варьируется расстояние между трещинами и их ориентация относительно тестируемой поверхности. Анализируется возможность определения размеров и пространственного расположения таких дефектов по спектрам регистрируемой силы трения  $F(t)$ . Керамическое контртело имеет форму конуса с диаметром основания 60 нм.

Движение контртела моделируется заданием автоматам его верхней поверхности постоянной скорости  $V = 5$  м/с в направлении оси  $Y$  (рис. 1а). При этом нижняя поверхность образца закреплена, а его боковые поверхности свободны. При движении контртела проводилась регистрация силы сопротивления его движению по поверхности, ассоциируемая с силой трения  $F$ . Для регистрируемых данных  $F(t)$  строилось дискретное преобразование Фурье и анализировались соответствующие спектры [3, 4].

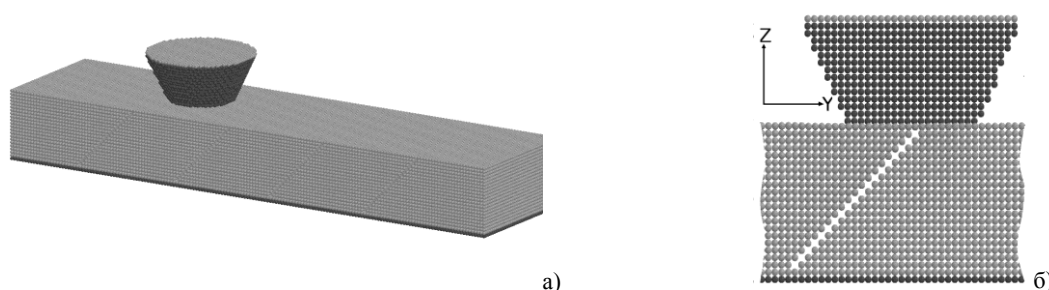


Рис. 1. Общий вид моделируемой системы (а), вид наклонной трещины в сечении образца  $ZY$  (б)

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работах [2, 3] было показано, что на спектре Фурье для регистрации силы трения при движении контртела вдоль свободной поверхности материала существует пик, соответствующий среднему расстоянию между трещинами в направлении движения контртела. Было высказано предположение, что на этот пик влияет прогиб поверхности при прохождении контртела над дефектом: чем больше длина трещины, тем большее значение имеет амплитуда соответствующего пика, и чем глубже залегает дефект, тем амплитуда меньше [2, 3]. Заметим, что эти данные были получены на плоских образцах, которые предполагали, что рассматриваемые трещины являлись сквозными в направлении, перпендикулярном плоскости задачи.

В настоящей работе расчеты проводились в трехмерной постановке, что дало возможность исследовать не только сквозные, но и закрытые дефекты. Рассматривалось влияние глубины залегания, размера и ориентации нанотрещин на частоту, характеризующую расстояние между центрами дефектов. В данной работе исследуются трехмерные образцы с нанотрещинами, направленными под углом 45 градусов (рис. 1а, б) относительно тестируемой поверхности, расстояние между трещинами варьируется.

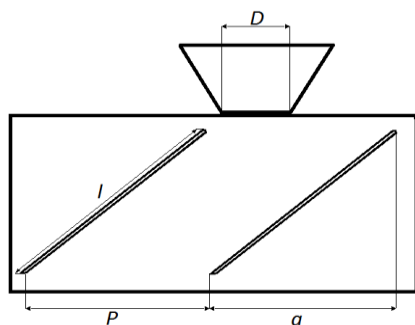


Рис. 2. Схематическое представление моделируемой системы

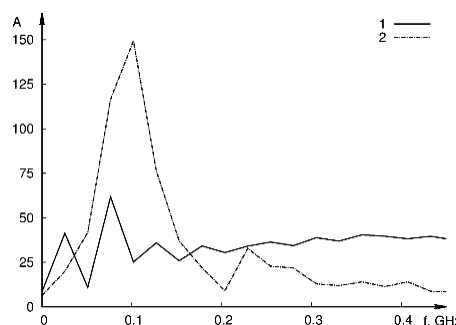


Рис. 3 Спектры Фурье силы  $F(t)$ , действующей на контртело при его движении по образцам с наклонными нанотрещинами, расположенными на расстоянии 96 нм (1) и 78 нм (2) друг от друга

На спектре Фурье для наклонных нанотрещин (рис. 3) присутствуют пики, характеризующие расстояние между наноповреждениями, вычисляемые по формуле:

$$f = V / (P - D), \quad (1)$$

где  $V$  – скорость движения контртела,  $P$  – расстояние между порами,  $D$  – диаметр контртела (рис.2).

Для образца с расстоянием между порами 96 нм эта частота составляет 0.128 ГГц, а для образца с расстоянием 78 нм – 0.277 ГГц.

На спектре Фурье для наклонных пор также проявляется частота 0.89 ГГц, характеризующаяся соотношением:

$$f = V / a, \quad (2)$$

где  $a$  – величина проекции нанотрещины на ось Y.

Таким образом, пики, присутствующие на спектре Фурье для повреждений, расположенных перпендикулярно и под углом относительно тестируемой поверхности, позволяют определить расстояние между ними и их размеры. Данные расчеты обосновывают предположение о том, что для идентификации повреждений методом трибоспектроскопии важен не только прогиб непосредственно в месте нахождения повреждения, но и полный путь прохождения упругих волн [2].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Psakhie S., Popov V., Shilko E., Smolin A., Dmitriev A, Spectral analysis of the behavior and properties of solid surface layers. Nanotribospectroscopy // Physical Mesomechanics. – 2009. – V. 12. – № 4. – P. 27-42.
2. Psakhie S.G. E.V. Shilko, V.L. Popov, J. Starcevic, J. Thaten, S.V. Astafurov, Assessment of nanostructured ceramic coating damage. Nanotribospectroscopy // Russ. Phys. – 2009. – J. 52. – Iss.4. – P. 380-385.
3. Eremina G.M., Smolin A.Yu., Sergeev V.V., Psakhie S.G. Identification of nanosized defects using tribospectroscopy. Modeling by movable cellular automaton method // AIP Conference Proceedings. – 2014. – V. 1623. – P. 139-142.

**БИОХИМИЧЕСКАЯ И БИОМЕХАНИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ TI-NB ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ**Ю.С. Жукова, С.М. Дубинский, А.С. Конопацкий, М.Р. Филонов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, 119049

E-mail: [zhukova@misys.ru](mailto:zhukova@misys.ru)**BIOCHEMICAL AND BIOMECHANICAL COMPATIBILITY OF NANOSTRUCTURED SUPERELASTIC TI-NB-BASED ALLOYS FOR MEDICAL IMPLANTS**Yu.S. Zhukova, S.M. Dubinskiy, A.S. Konopatsky, M.R. Filonov

National University of Science and Technology "MISIS", Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4, 119049

E-mail: [zhukova@misys.ru](mailto:zhukova@misys.ru)

*The issue of enhancing bone implant's properties in terms of mechanical behavior and bio-friendly surface characteristics for the purposes of titanium-based metallic material development is discussed. Main results obtained at different stages of the novel materials' production are summarized. It is shown that superelastic Ti-Nb-based alloys are advanced materials for bone implant manufacturing.*

Металлические материалы очень широко используются в медицине, в частности, для изготовления внутрикостных имплантатов и конструкций. Одной из ключевых проблем в данной области является обеспечение биосовместимости имплантируемых материалов, что в широком смысле включает способность адекватно восстанавливать и поддерживать утраченную функциональность костной ткани, безопасность и долгосрочную стабильность свойств изделий.

Как и любое инородное тело, помещаемое в организм на длительный срок, материал имплантата должен обладать **биохимической совместимостью** с окружающими его тканями. Учитывая тот факт, что подавляющее большинство металлов в условиях, релевантных с практической точки зрения, термодинамически неустойчивы и переходят в окисленное состояние, стоит в первую очередь рассматривать биосовместимость оксидов металлов, из которых состоит изделие. Фактически, всё биологическое взаимодействие среды организма с имплантатом обуславливается свойствами именно поверхностного оксидного слоя толщиной в несколько нанометров, который одновременно предохраняет имплантат от коррозионного разрушения и защищает организм от выхода металлических ионов из изделия. Важными характеристиками поверхностного слоя являются его химический состав, толщина, степень окисленности (по сути, термодинамической стабильности), однородность и сплошность, адгезия к металлической основе, способность к восстановлению защитных свойств в случае локального разрушения.

При эксплуатации имплантаты, как правило, подвергаются воздействию постоянных и переменных нагрузок. В этом случае большое значение имеет аспект **биомеханической совместимости** материала с окружающей костной тканью, что подразумевает его способность находиться в таком механическом сочетании с тканью организма, которое бы не вызывало изменения приходящихся на нее нагрузок, т.е. не

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

нарушалось механико-биологическое равновесие. В идеале, механические свойства и деформационное поведение имплантата должны совпадать с таковыми для костной ткани. Например, большое значение имеет модуль Юнга костной ткани, характеризующий ее жесткость, равный 10–30 ГПа в зависимости от типа и состояния кости. На практике имплантаты обладают гораздо более высоким модулем Юнга (например, 105 ГПа для титана), что приводит к эффекту экранирования – основную часть нагрузки берет на себя более жесткий имплантат. Согласно закону Вольфа [1], изменение условий функционирования костной ткани приводит к соответствующему изменению ее структуры и массы, таким образом, в отсутствии нужного уровня нагрузки кость начинает деградировать.

Что касается деформационного поведения (зависимости величины деформации материала от приложенной нагрузки), то для костной ткани, как и для ряда других живых материалов, характерна запаздывающая реакция на внешнее воздействие (гистерезисное поведение). Такими характеристиками обладает класс металлических материалов, известный как *сплавы с памятью формы*. Гистерезисное деформационное поведение реализуется в них за счет обратимых превращений кристаллической решетки при деформировании и является частным проявлением свойства памяти формы – способности деформированного материала самопроизвольно восстанавливать форму после прекращения действия нагрузки (эффект сверхупругости) или после нагрева (собственно эффект памяти формы) [2].

Ввиду уникальных возможностей применения контролируемых эффектов памяти формы и сверхупругости для изготовления медицинских устройств, а также низкого модуля Юнга, высокой усталостной прочности и высокой коррозионной стойкости, широкое распространение в медицине получил никелид титана Ti-Ni (нитинол). Тем не менее, он имеет существенные ограничения по применению для изготовления долговременных и постоянных имплантатов ввиду рисков, связанных с возможностью попадания в организм токсичных ионов никеля.

Таким образом, в настоящее время актуальна задача разработки металлического материала, который не содержит опасных элементов и обладает эффектом сверхупругости.

К биосовместимым элементам, одобренным к применению в медицине, относятся титан (Ti), ниобий (Nb), тантал (Ta), цирконий (Zr) [3], поэтому основные разработки ведутся в области сверхупругих сплавов на основе систем Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta-Zr [4].

В настоящее время для изготовления небольших слитков массой около 0,1 кг для исследовательских целей наиболее широкое распространение получил метод вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым вольфрамовым электродом, который обеспечивает химическую чистоту, соответствие химического состава заданному и однородность сплава. Для получения массивных слитков массой порядка 10 кг отработана технология вакуумно-дугового переплава с расходуемым электродом, непосредственно составленным из компонентов сплава [5].

Одним из важных аспектов обработки сплавов с целью придания им требуемых свойств является их наноструктурирование. Живая костная ткань сама по себе представляет собой наноструктурный вязкоупругий композиционный материал. Исходя из принципа биоподражания (биомиметики), материал, заменяющий кость, также должен быть наноструктурным, что для сплавов на основе Ti-Nb обычно достигается методами термомеханической обработки (ТМО) [6].

В настоящее время исследовано формирование структуры при ТМО и ее влияние на механические свойства сплавов на основе Ti-Nb [6]; установлены режимы ТМО, способствующие получению

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

нанокристаллической структуры и наносубзеренной структуры, а также наиболее благоприятных условий для реализации эффектов памяти формы и сверхупругости.

Показано [5, 6], что сплавы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr в наносубзеренном состоянии проявляют весьма совершенное сверхупругое поведение: малая величина необратимой деформации, малый механический гистерезис и низкий модуль Юнга при механоциклировании. Это определяет высокую биомеханическую совместимость полученных этих материалов с костной тканью.

Изучено коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr в модельных биологических средах. Показано, что они проявляют устойчивую склонность к самопассивации, сопровождающуюся образованием наноразмерных защитных пленок толщиной порядка 3–4 нм, не подвергаются точечной коррозии; сплавы характеризуются низкой скоростью общей коррозии порядка  $10^{-3}$  мм/год [5]. Показано, что термомеханическая обработка в целом оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики сплавов Ti-Nb. Установлено также, что свойство сверхупругости сплавов обеспечивает торможение процесса распространения трещин коррозионно-усталостного разрушения за счет блокирующего действия кристаллов мартенсита, возникающих в их структуре в полупикле нагружения.

В ходе медико-биологических испытаний *in vitro* сплавов на основе Ti-Nb показана высокая адгезивная способность и жизнеспособность клеток на их поверхности, что указывает на высокую биосовместимость полученных материалов [5].

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что новые наноструктурные сверхупругие сплавы на основе Ti-Nb являются перспективными материалами для изготовления костных имплантатов ввиду их высокой биохимической и биомеханической совместимости.

*Авторы выражают благодарность инженеру В.А. Шереметьеву за помощь в проведении экспериментов, проф. Ю.А. Пустову и проф. С.Д. Прокошкину за плодотворное обсуждение результатов.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mosby's Medical Dictionary, 9th Edition – Mosby, Elsevier, 2012. – 2240 p.
2. Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F. Shape memory alloys: fundamentals, modeling and applications. – Montreal: ETS Publ., 2003. – 851 p.
3. Steinemann S.G. Evaluation of biomaterials, ed. by G. D. Winter, J. L. Leray and K. de Goot – New York: Wiley, 1980. – P.1-34.
4. Brailovski V., Prokoshkin S., Inaekyan K., Petrzhik M., Filonov M., Pustov Yu., Dubinskiy S., Zhukova Yu., Korotitskiy A., Sheremetyev V. et al. Thermomechanical Treatment of Ti-Nb Solid Solution Based SMA, in Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities. – Pfaffikon, Trans Tech Publications, 2015. – 640 p.
5. Жукова Ю.С. Получение и исследование свойств сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr медицинского назначения: Автореф. дисс. ... к. т. н. – Москва, 2013. – 23 с.
6. Дубинский С.М. Формирование наноструктур методами термомеханической обработки и повышение функциональных свойств сплавов Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta с памятью формы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2013. – 25 с.



**О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ СПЕКТРА ГЕНЕРАЦИИ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЯ С АГЛОМЕРАТАМИ НАНОЧАСТИЦ**М.М.Зиновьев, А.В.Трифорова, В.А.Харенков

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.А.Землянов

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [muxa9229@gmail.com](mailto:muxa9229@gmail.com)**ON THE MECHANISM OF FORMATION OF THE GENERATION SPECTRUM IN THE DYE SOLUTION WITH AGGLOMERATES OF NANOPARTICLES**M.M.Zinovev, A.V.Trifonova, V.A.Harenkov

Scientific Supervisor: Ph.D. A.A.Zemlyanov

National Research Tomsk State University Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [muxa9229@gmail.com](mailto:muxa9229@gmail.com)

*Are shown results of the research dependence on the shortwave spectrum shift of cavityless generation in the active media with the agglomerated nanoparticles of metals and dielectrics from pumping energy and material of nanoparticles. Is gave a physics description of the observed relationships. It's shown that the amount of shortwave shift of the lasing spectrum determined by the ratio of deposits in the formation mechanism of generation of action of the two physical effects - random lasing and local optical fields with high intensity near the nanoparticles.*

В настоящее время активно развивается новый раздел лазерной физики, который в зарубежной литературе получил название random lasing. В нем рассматриваются вопросы и приложения безрезонансной лазерной генерации в нанодисперсных активных средах. В таких средах положительная обратная связь осуществляется за счет увеличения оптического пути фотонов вынужденного излучения в инвертированной среде за счет эффекта многократного рассеяния на наночастицах. Генерация в таких композитных средах осуществляется при существенно меньших пороговых накачках (на один-два порядка) и обладает большей эффективностью по сравнению с генерацией в тех же средах, но без нанодисперсного заполнения. Для увеличения эффективности генерации обычно применяют наночастицы металлов (серебра и золота), обладающими плазмонно-резонансными свойствами в спектральном диапазоне излучения накачки или люминесценции активной среды. Однако, плазмонные резонансы серебра и золота имеют узкие спектры, которые располагаются в окрестностях длин волн 420 нм для наночастиц серебра и 530 нм для наночастиц золота. Этот факт существенно ограничивает спектральный диапазон применения создаваемых на основе random lasing излучателей. В наших работах мы предлагаем использовать не одиночные наночастицы, а их агломераты [1]. Физической предпосылкой такого применения являются результаты теоретических расчетов, показывающих, что в окрестности близкорасположенных ( $\sim 1$  нм) наночастиц металлов плотность мощности локального оптического поля может повыситься на один-два порядка [2], причем даже при отсутствии плазмонных резонансов [3].



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Целью данной работы было сравнение величин коротковолновых сдвигов спектров безрезонансной лазерной генерации в растворах родамина 6G с агломерированными наночастицами металлического Al и диэлектриков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . В эксперименте растворы R6G с агломерированными наночастицами помещались в кювету толщиной 2 мм и возбуждались лазерными импульсами ( $\Delta t = 6$  нс,  $\lambda = 0,53$  мкм).

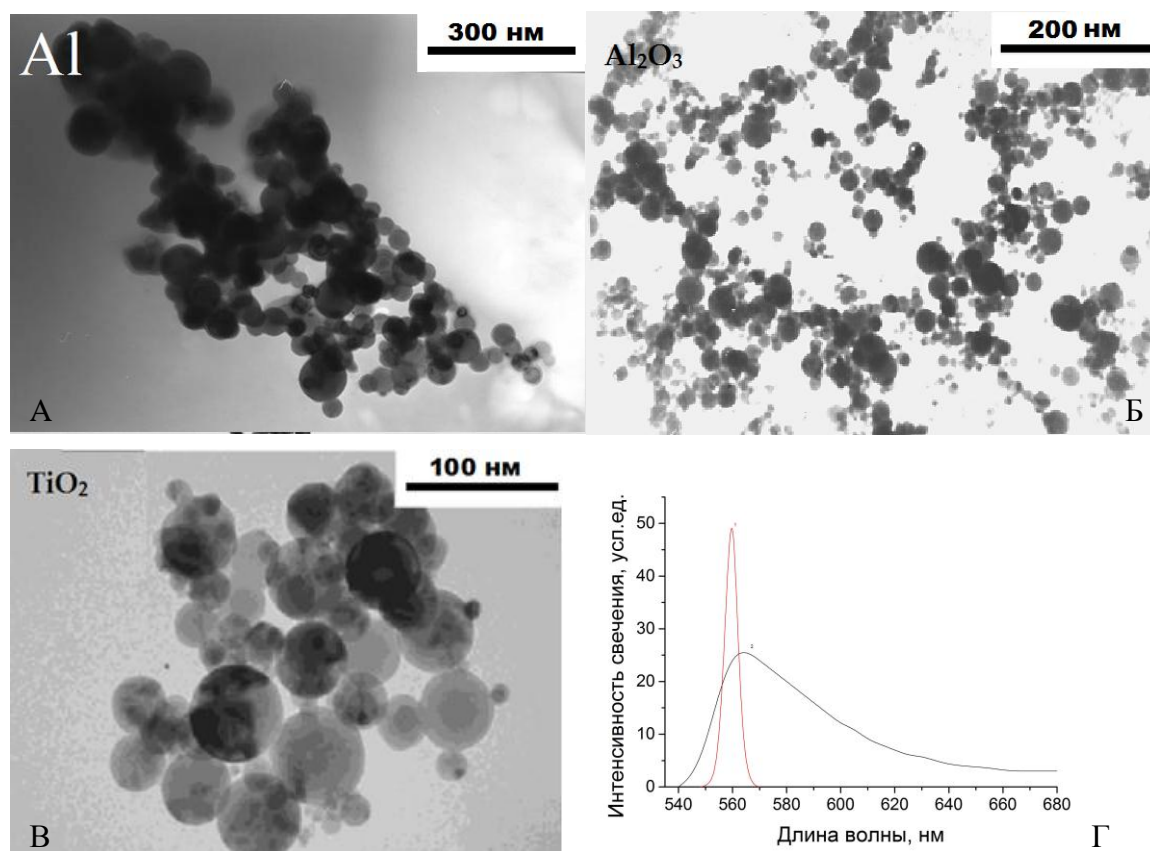


Рис.1 Электронные фотографии агломератов наночастиц Al (а),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б),  $\text{TiO}_2$  (в). (г) - Спектр генерации раствора R6G с частицами (1) и спонтанной люминесценции раствора R6G без частиц.

Видно, что применяемые частицы имели примерно одинаковые размеры и морфологию. Наблюдаемый в эксперименте коротковолновый сдвиг спектра генерации, вообще говоря, не характерен для типичной генерации в лазерах на красителях, поскольку реабсорбция приводит к длинноволновому сдвигу спектра генерации. На рис. 2 показана зависимость коротковолнового смещения максимума спектра генерации от энергии накачки для различных агломератов различных материалов. На рис.2, кривая 3, приведена для сравнения такая же зависимость, но для спонтанной люминесценции чистого раствора R6G, полученная в кювете толщиной 20 мкм. Такой тонкий слой раствора был выбран для того, чтобы показать спектральное расположение максимума спонтанной люминесценции красителя, спектр которой не деформирован воздействием реабсорбции («истинный» спектр люминесценции).

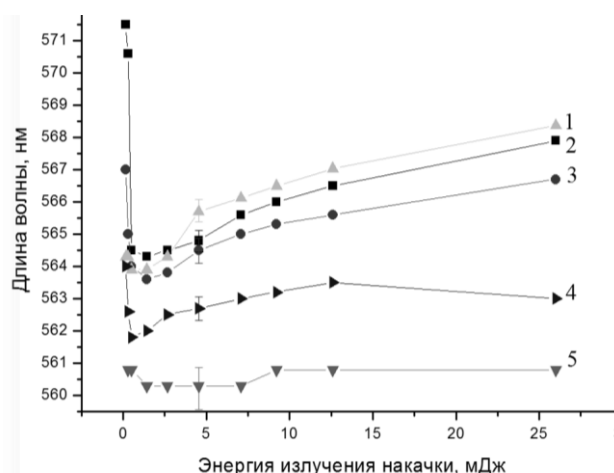


Рис. 2 Зависимость длины волны спектра генерации от энергии накачки (кривая 1 — чистый R6G; 2 — R6G с наночастицами TiO<sub>2</sub>; 3 — R6G с наночастицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 — R6G с наночастицами Al; 5 — истинное свечение R6G в кювете толщиной 20 мкм)

Видно, что спектр генерации R6G с наночастицами Al смещен в коротковолновую область на 10 нм относительно спектра спонтанной люминесценции раствора R6G без наночастиц и на 2 нм относительно спектра генерации растворов с частицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>. Это говорит о том, что, благодаря существованию сильных оптических полей, вблизи наночастиц формируется достаточное количество фотонов, которое являются затравочными для формирования вынужденного излучения во всей возбужденной среде. Поскольку затравочные для генерации фотоны возникают в тонком слое вблизи передней стенки кюветы в пределах «истинного» спектра люминесценции R6G (т.е. такого спектра, который еще не деформировался в красную сторону из-за эффекта реабсорбции), то и спектр генерации сформируется в пределах максимума «истинного» спектра люминесценции R6G. Поскольку коротковолновый сдвиг для растворов с частицами диэлектриков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> относительно спектра спонтанной люминесценции R6G без наночастиц незначителен, то также можно сделать вывод о том, что в случае частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> локальные поля если и существуют, то не оказывают значительного влияния на формирования спектральной картины генерации.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание №2014/223, код проекта: 1347)*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донченко В.А., Землянов Ал.А., Кривошеев Н.С., Харенков В.А. Влияние локальных полей вблизи агломерированных наночастиц на эффективность суперлюминесценции в растворах органического красителя // Оптика атмосферы и океана. — 2012 — Т.25, №11 — С.999-1002.
2. Sweatlock L.A., Maier S.A., Atwater H.A. Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles // Physical Review. — 2005. — V. 62. — P. 10265-10287.
3. Олейников В.А., Первов Н.В., Мchedlishvili Б.В. Трековые мембраны в темплетном синтезе ГКР-активных наноструктур // Критические технологии. Мембраны, 2004.— 4(24). — P. 17-28.

**ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРА И ЗАРЯДА ЧАСТИЦ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ  
ЭКСПЕРИМЕНТА**М.Д. Иванова

Научный руководитель: к.т.н., А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Россия, г.Москва, пр. Ленинский, 4, 119991

E-mail: [iv.margarita4@gmail.ru](mailto:iv.margarita4@gmail.ru)**CHANGING OF SIZE AND CHARGE OF PARTICLES IN DIFFERENT EXPERIMENTAL  
CONDITIONS**M.D. IvanovaScientific Supervisor: PhD, A.Yu. Godymchuk

National University of Science and Technology "MISIS", Russia, Moscow, Leninskiy str., 4, 119991

E-mail: [iv.margarita4@gmail.ru](mailto:iv.margarita4@gmail.ru)

*Nickel nano-sized powders are becoming popular material in many fields of industrial scale production, but diagnostic methods of its properties has not been developed so far. The aim of this study was to show the influence of nanoparticles concentration in aqueous suspension, electrolyte content, and pH value on the zeta-potential and average particle size of aggregates in buffer solution. Experimental results have shown that concentration of Ni nanoparticles in the range 0.025 - 0.2 wt.% comply with average particle size ranging between 290 - 420 nm. Dispersion size of suspensions decreases when pH increases from 6.5 to 8.0 and the charge of particles changes its sign. With increasing concentration of NaCl from 0 to 1 mM average size of particles aggregates increases from 300 to 500 nm and a zeta-potential goes from 5.7 up to 10.3 mV; the large aggregates are precipitated at higher concentrations.*

Нанообъектам в наше время уделяется значительное внимание со стороны исследователей. Открытие удобных методов синтеза послужило катализатором развития технологий получения и использования наночастиц [1,2]. На сегодняшний день наиболее изученными направлениями использования наночастиц металлов в промышленности являются: создание новых катализаторов для нефтехимической промышленности, развитие сенсорной и конструкционной керамики, производство проводящих покрытий [2,3]. Перспективы использования наночастиц открываются также в биологии и медицине: рассматриваются возможности применения металлических наночастиц для диагностики и лечения заболеваний, а также в иммунохимических исследованиях [3,4]. Однако, не смотря на перспективы применения наночастиц, методы диагностики их свойств развиты недостаточно.

Для исследования свойств и применения металлических порошков в водных суспензиях крайне необходимы данные об их электрокинетических и дисперсионных свойствах в зависимости от свойств дисперсионной среды. Целью настоящей работы являлось показать влияние концентрации частиц в суспензии, концентрации электролита и pH среды на величину  $\zeta$ -потенциала и среднего размера частиц.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В качестве объекта исследования был выбран нанопорошок никеля (НП Ni), полученный методом электрического взрыва проволоки в среде аргона на предприятии ООО «Передовые порошковые технологии» (г.Томск). Согласно производителю порошок содержит не менее 98,8% мас. металлического Ni, форма отдельных частиц сферическая, средний размер частиц находится в диапазоне 70-80 нм.

Суспензии для измерений подготавливались следующим образом: в качестве буферного раствора был выбран экологически безопасный растворитель 2М водный раствор HEPES (2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl] ethanesulfonic acid) [5,6]. В 50 мл раствора HEPES с pH=7 добавляли 200 мг НП Ni (концентрация частиц 0,4 % мас.). Из полученного раствора методом разбавления 2М раствором HEPES готовили суспензии с концентрацией 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; и 0,2 % мас..

Значение  $\zeta$ -потенциала и распределение частиц по размерам определяли с помощью метода динамического рассеяния света на приборе Malvern Zetasizer Nano. Прибор содержит 4 мВт He-Ne-лазера, работающего на длине волны 633 нм. Для измерений 1 мл суспензии помещали в U-образную капиллярную кювету (определение  $\zeta$ -потенциала) или многоугольную кювету (определение размеров), затем производились измерения среднего размера и дзета-потенциала наночастиц. Измерения проводились при температуре 25° С не менее трех раз.

Экспериментально показано, что при увеличении концентрации НП Ni в диапазоне 0,025...0,2 % мас. средний размер частиц варьируется в пределах 290...420 нм. Анализ электрокинетических свойств показал, что в разбавленных суспензиях ( $\leq 0,05$  %мас.) частицы заряжены практически нейтрально ( $\zeta$ -потенциал составляет -0,29 мВ). Однако, при достижении концентрации 0,1 %мас. частицы приобретают заряд выше 5,5 мВ (рис.1). Такое поведение объясняется тем, что с увеличением числа частиц в системе увеличивается и число соударений и трения частиц друг о друга, а следовательно увеличивается вероятность возникновения заряда.

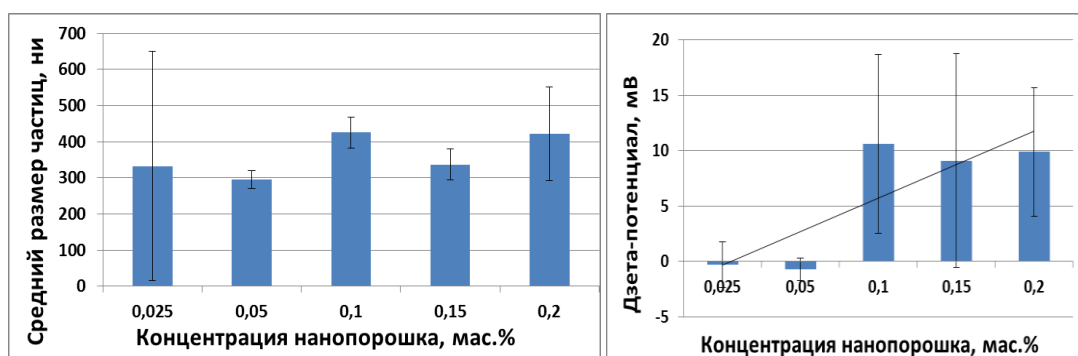


Рис.1. Изменение среднего размера и  $\zeta$ -потенциала частиц/агрегатов нанопорошка Ni в 2М растворе HEPES (pH=7).

Для изучения влияния pH среды на свойства наночастиц использовали суспензию с содержанием НП Ni 0,05 % мас. pH суспензии 6; 6,5; 7; 7,5 и 8 создавали в 2М растворе HEPES с помощью кислотно-основного титрования.

Из графиков видно, что с переходом pH из области кислот в область оснований дисперсность в среднем уменьшается, а заряд частиц меняет свой знак.

Для выявления изменения среднего размера и  $\zeta$ -потенциала частиц НП Ni в зависимости от солёности раствора готовили суспензии с содержанием частиц 0,05 % мас. на основе водных растворов NaCl с ионной силой 0...5 мМ и pH=7 на основе HEPES.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

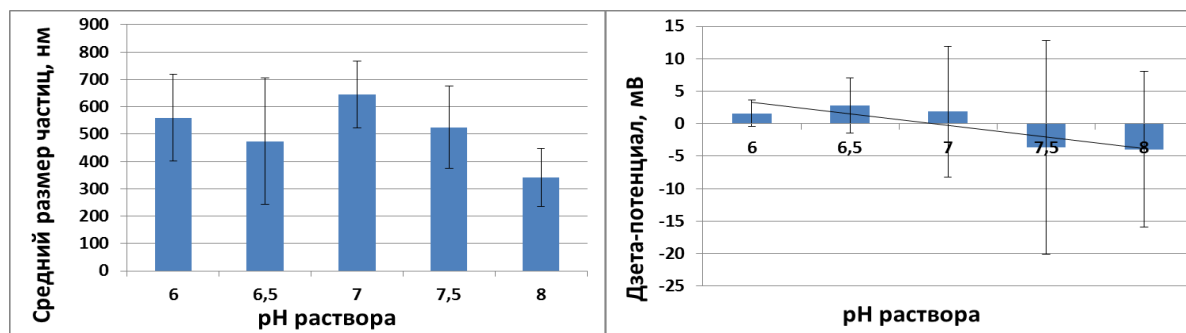


Рис.2. Изменение среднего размера и  $\zeta$ -потенциала частиц/агрегатов нанопорошка Ni в 2М растворе HEPES с разным pH

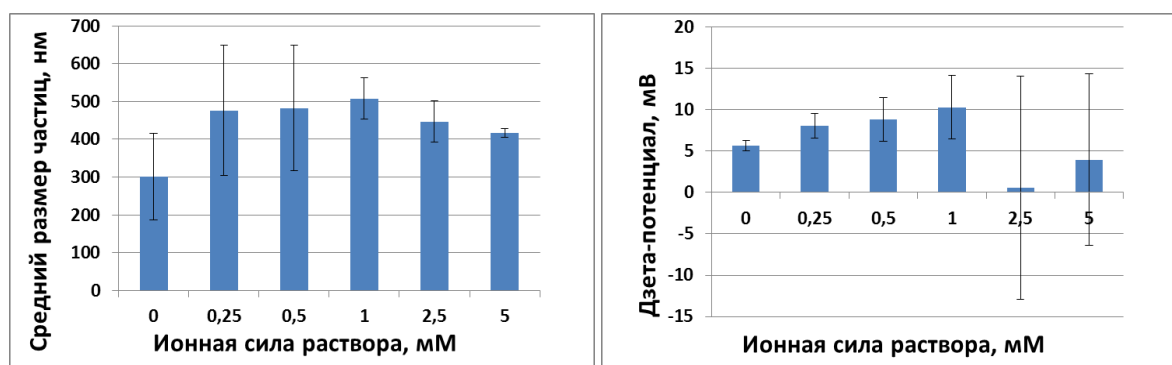


Рис.3. Изменение среднего размера и  $\zeta$ -потенциала частиц/агрегатов нанопорошка Ni в 2М растворе HEPES разным содержанием NaCl

Результаты показали, что увеличение I раствора от 0 до 1 мМ способствует агрегации частиц: размер агрегатов увеличился от 300 до 500 нм; при  $I > 1$  мМ определяемый размер частиц уменьшался, что, видимо, связано с осаждением крупных агрегатов. Наиболее ярко выражено влияние солености на заряд частиц: электрокинетическая стабильность частиц возрастает с ростом I от 0 до 1 мМ, но затем резко падает ( $\zeta$ -потенциал стремится к нулю), что свидетельствует о сильной агрегации и образовании крупных агрегатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ, 2007. – 148с.
2. Данилов А. Дуализм наночастиц // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.41.– №5. – С.20-21
3. Андрусишина И.Н. Наночастицы металлов: способы получения, физико-химические свойства, методы исследования и оценка токсичности // Сучасні проблеми токсикології. – 2011. – №3. – С. 5-14
4. Чекман И.С., Мовчан Б.А., Загородный М.И. Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению // Препарати і технології. – 2008. – Т.51.– №5. – С. 32-40
5. Hanitzsch R., Küppers L. The influence of HEPES on light responses of rabbit horizontal cells // Vision Research. – 2001. – V. 41. – P. 2165-2172.
6. Habib A., Tabata M. Oxidative DNA damage induced by HEPES (2-[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethanesulfonic acid) buffer in the presence of Au(III) // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2004. – V. 98. – P. 1696-1702.

**УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ  
КАК МЕТОД НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЛЕГКИХ БЕТОНОВ<sup>1</sup>**

А.С. Иноземцев, С.С. Иноземцев, А.Н. Гришина, В.А. Гладких

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.В.Королев

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»,

Россия, г. Москва, Ярославское ш., 26, 129337

E-mail: [InozemcevAS@mgsu.ru](mailto:InozemcevAS@mgsu.ru)

**THE MANAGEMENT OF THE STRUCTURING PROCESSES AT THE INTERFACE AS A  
METHOD OF NANOTECHNOLOGY FOR INCREASING THE PROPERTIES OF HIGH-  
STRENGTH LIGHTWEIGHT CONCRETES**

A.S. Inozemtcev, S.S. Inozemtcev, A.N. Grishina, V.A. Gladkikh

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.V. Korolev

Moscow State University of Civil Engineering, Russia, Moscow, Yaroslavskoe hw., 26, 129337

E-mail: [InozemcevAS@mgsu.ru](mailto:InozemcevAS@mgsu.ru)

*The paper show that the combined using hollow glass or aluminosilicate microspheres with complex nanoscale modifier for preparation of the fine-grained cement concrete allows to manage the processes of structure formation at the interface and get a high-strength lightweight concrete with an average density of less than 1500 kg/m<sup>3</sup> and the strength more than 40 MPa due to: improving the adhesion of cement-mineral matrix to the filler, which achieved by the formation of additional calcium hydrosilicate bonds at the interface by the reaction of the silicon oxygen shell grafted onto the filler surface with cement hydration products (calcium hydroxide); forming a dense and solid structure in the contact area on similar the composition of the main components; organization of the high packing density of the filler particles in the volume of cement mineral matrix is achieved due to the spherical shape of the microspheres particles and a wide fractional composition in the micrometer range; the high strength material of the wall of the microspheres.*

Решением проблемы оптимизации массы и прочности строительных материалов, с целью снижения нагрузок на основания и фундаменты, а также повышения надежности строительных объектов, занимаются исследователи материаловеды во всем мире [1-4]. Высокий удельный вес железобетонных конструкций, связанный с высокой средней плотностью бетона и арматуры, при проектировании и на практике приводит к использованию более высоких марок бетона и стали для обеспечения, как самонесущей способности, так и для восприятия эксплуатационных нагрузок.

Легкие бетоны в настоящее время, как правило, применяются в малоэтажном строительстве, что связано с их невысокими эксплуатационными свойствами. Снижение средней плотности и повышение прочности таких бетонов является актуальной научно-практической задачей современного материаловедения. Мировой опыт показывает [5-7], что наилучшие результаты по средней плотности и прочности достигаются за счет применения полых стеклянных или алюмосиликатных (керамических)

---

<sup>1</sup> Печатается при поддержке гранта Президента РФ МК-5950.2015.8



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

микросфер. При этом невысокие результаты при снижении плотности менее  $1800 \text{ кг/м}^3$  объясняется формированием дефектной границей раздела фаз «цементный камень – микросфера», что не позволяет полностью реализовать весь их потенциал.

Поэтому возможным решением для создания высокопрочных легких бетонов, наполненных полыми микросферами, может являться повышение адгезии на границе раздела фаз за счет применение эффективных наномодификаторов, а также использование компонентов, повышающих плотность и прочность цементной матрицы.

Совместное применение в мелкозернистых цементных бетонах полых стеклянных или алюмосиликатных микросфер в сочетании с комплексным наноразмерным модификатором, позволяющим управлять процессами структурообразования на границе раздела фаз, позволит получить высокопрочный легкий бетон со средней плотностью менее  $1500 \text{ кг/м}^3$  и прочностью более 40 МПа за счет: повышения адгезии цементно-минеральной матрицы к наполнителю, достигаемого посредством образования дополнительных связей гидросиликатов кальция на границе раздела фаз посредством взаимодействия привитой на поверхности наполнителя кремний кислородной оболочки с продуктами гидратации цемента (гидроксид кальция), формирующими плотную и прочную однородную структуру в зоне контакта, схожую по составу с основными компонентами; организации высокой плотности упаковки частиц наполнителя в объеме цементной минеральной матрицы, достигаемой благодаря наличию у полых микросфер близкой к сферической формы частиц и широкому фракционному составу в микрометровом диапазоне, а также применению эффективных пластифицирующих добавок; высокой прочности материала стенки микросфер.

Авторами предложен многокомпонентный наноразмерного модификатора, который оказывает комплексное воздействие на процесс формирования структуры в цементных системах. Так, золь гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  способствует увеличению гидратационной активности цемента, что позволяет увеличить количества продуктов реакции, а кремниевая кислота в составе модификатора способствует связыванию портландита и, как следствие, повышает показатели физико-механических свойств цементного камня в зоне контакта с полым заполнителем. Исследования, проведенные методами ДТА, ИК- и КР-спектроскопии, показали, что нанесение комплексного наноразмерного модификатора приводит к повышению количества активных центров на поверхности дисперсных фаз. Это позволяет прогнозировать интенсификацию гидратации портландцемента и увеличение количества гидросиликатов кальция на границе раздела фаз «цементный камень – наномодифицированная микросфера».

Предложена методика проектирования составов высокопрочного легкого бетона со средней плотностью менее  $1500 \text{ кг/м}^3$  на полых микросферах, модифицированных предлагаемым наномодификатором. Установлены закономерности изменения эксплуатационных свойств разработанных составов в зависимости от управляющих рецептурных и технологических факторов. Разработанные составы бетона на полых микросферах и с применением комплексного наноразмерного модификатора обладают плотной и прочной структурой, способной сопротивляться интенсивному трещинообразованию. Введение комплексного наноразмерного модификатора позволяет увеличить модуль упругости на 13...36 %. Наноразмерный модификатор способствует снижению хрупкости бетона; коэффициент Пуассона увеличивается более чем в 1,4 раза, коэффициент трещиностойкости, определенный по методу МИИТ, увеличивается на 57 % (при расчете по прочности при изгибе). Кроме



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

того, использование наноразмерного модификатора обеспечивает уменьшение водопоглощения (до 1 %), повышение водостойкости (коэффициент водостойкости более 0,95), морозостойкости (марка по морозостойкости F300).

На основе экспериментальных исследований разработан наномодифицированный высокопрочный легкий бетон со следующими показателями свойств: подвижность бетонной смеси по диаметру расплыва конуса – не менее 155 мм; средняя плотность – 1300...1500 кг/м<sup>3</sup>; предел прочности при изгибе – 5,0...8,0 МПа; предел прочности при сжатии – 40,0...70,0 МПа; удельная прочность – 40,0...45,0 МПа; коэффициент трещиностойкости – 0,10...0,12; коэффициент трещиностойкости по методу МИИТ – 0,27...0,42; модуль упругости – 6,0...8,5 ГПа; коэффициент Пуассона – 0,13...0,15; водопоглощение по массе – 1,0 %; коэффициент водостойкости – 0,95; коэффициент теплопроводности – 0,48...0,70 Вт/(м·К); коэффициент температуропроводности – (3,43...4,04)·10<sup>-7</sup> м<sup>2</sup>/с; удельная теплоемкость (при T = 25 °C) – 1080...1175 Дж/(кг·К); марка по морозостойкости – F300. Материал предназначен для изготовления облегченных железобетонных изделий и конструкций, используемых в жилищном строительстве.

Анализ технико-экономической эффективности предлагаемого бетона с привлечением обобщенного критерия качества, учитывающего физико-механические и эксплуатационные свойства, показывает, что применение технологии наномодифицирования, заключающейся в модифицировании поверхности микросфер наноразмерным модификатором, состоящим из золя гидроксида железа (III) и золя кремниевой кислоты, обеспечивает дополнительное повышение обобщенного показателя качества (на 9,4 %) при незначительном повышении затрат ресурсов (на 2,2 %). Это приводит к существенному повышению критерия технико-экономической эффективности (на 58,5 %), что свидетельствует об эффективности применения наномодифицированных высокопрочных легких бетонов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogas J.A., Brito J., Figueiredo J.M. Mechanical characterization of concrete produced with recycled lightweight expanded clay aggregate concrete // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – Т. 89. – С. 187–195.
2. Калашников В.И., Ананьев С.В., Хвастунов В.Л., Мороз М.Н. Бетоны нового поколения с низким удельным расходом цемента на единицу прочности // *Вестник отделения строительных наук*. – 2010. – № 14. – С. 27-32.
3. Kockal N.U., Ozturan T. Durability of lightweight concretes with lightweight fly ash aggregates // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Т. 25. – № 3. – С. 1430-1438.
4. Звездов А.И., Фаликман В.Р. Высокопрочные легкие бетоны в строительстве и архитектуре // *Жилищное строительство*. – 2008 – №7. – С. 106-109.
5. Андрианов А.А. Состав, ползучесть высокопрочного легкого бетона из смесей высокоподвижной и литой консистенции с модификаторами на органоминеральной основе: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2007. – 15 с.
6. Kawai T. State of the art report on high-strength concrete in Japan. Recent developments and applications, 2007. – С. 87-107.
7. American Concrete Institute, «State-of-the-Art Report on High Strength Concrete», ACI Manual of Concrete Practice, 1997. – Part 1.
8. Ярмаковский, В.Н. Полифункциональные легкие бетоны для ресурсоэнергосберегающего индустриального домостроения // *Строительные материалы*. – 2012. – №4. – С. 4-12.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ С РАСПЛАВОМ АК7ч.**Л.А. Казанцева, А. П. Зыкова

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И. А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск,

пр. Ленина, 36, 634050

**INTERACTION OF THE MODIFYING COMPONENTS OF A MIXTURE BASED ON ULTRAFINE  
POWDERS WITH THE MELT AK7ч (Russian grade).**L. A. Kazantseva, A.P. Zyкова

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [lyudmilka-malinka@mail.ru](mailto:lyudmilka-malinka@mail.ru)

*The article describes the possible and mechanisms of interaction taking place with the introduction of the melt silumina brand AK7ch modifying mixtures based on ultrafine particles of refractory metal oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), salts ( $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ) and cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Presents the thermodynamic calculations and analysis of occurring chemical reactions as in the standard conditions and with regard to the melt temperature of silumin.*

**Введение.** В настоящее время все более актуальными становятся вопросы, связанные с разработкой новых способов повышения механических свойств отливок из литейных алюминиевых сплавов, в связи с возрастающими требованиями к эксплуатационным характеристикам машин и механизмов. Наиболее эффективным способом повышения качества и механических свойств силуминов (Al-Si сплавов) является модифицирование, т.е. измельчение структуры за счет введения в расплав небольшого количества модифицирующих добавок различного химического состава [1]. Поэтому целью работы являлось рассмотрение процессов и механизмов, протекающих в расплаве силумина при введении смеси ультрадисперсных порошков (УДП)  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , и влияние их на структуру сплава АК7ч.

**Материал и методы исследования.** Механизмы взаимодействия смеси УДП рассматривали с расплавом силумина марки АК7ч следующего химического состава: Si 7,2%, Mg 0,4%, Fe 0,4%, Mn 0,2%, Zn 0,3%, Cu 1,0%, Ni 0,9%, Cr 0,03%, Ca 2,9%, Na 2,3%, Ti 0,01%, Ag 0,004%, Al – остальное [2]. В качестве модификатора использовали смесь, состоящую из УДП: оксидов тугоплавких металлов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), соли ( $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ) и криолита ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Фазовый состав модифицирующей смеси (МС) определяли рентгенофазовым анализом (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (ЦКП ТГУ, НОИЦ «Нано-центр» ТПУ). Измерение размеров частиц МС проводили на анализаторе частиц SALD-7101 (НОИЦ «Нано-центр» ТПУ). Для термодинамических расчетов был использован метод расчета энергии Гиббса, с учетом изменения энтальпии и энтропии при полиморфных и агрегатных превращениях, как в стандартных условиях, так и при температуре расплава силумина, согласно [3]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (1)$$

**Результаты и их обсуждение.** Анализ, проведенный методом РФА, показал, что МС состоит из следующих фаз:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  (рис. 1). В состав МС входит ряд примесей, таких как Ca, P, Nb, Si, Cl, Mg, S, Fe, Cr, количество которых не превышает 5 масс.%. Средний размер частиц МС согласно дисперсионному анализу составляет 0,7–1,1 мкм.

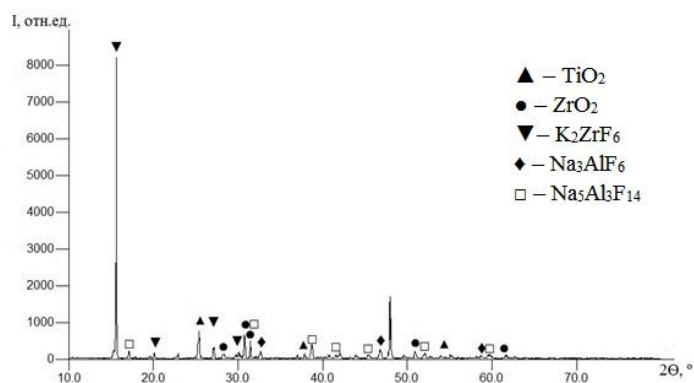


Рис. 1. Рентгенограмма модифицирующей смеси

Фаза  $\text{TiO}_2$  представлена в модификации анатаз, имеет тетрагональную кристаллическую решетку и объемную долю 14 %. Содержание фазы  $\text{ZrO}_2$  (бадделейт) в МС составляет 14%, фаза имеет моноклинную кристаллическую решетку.  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  является основной фазой в МС, объемная доля которой составляет 33% (табл. 1). Фаза  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (криолит) характеризуется моноклинной кристаллической решеткой, объемная доля 24,8 %. Фаза  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  (хеолит) имеет тетрагональную кристаллическую решетку с объемной долей 13,7% (табл.1).

Таблица 1

Фазовый состав МС

Фаза	Пространственная группа, тип кристаллической решетки	Объемная доля, %	Параметры решетки, Å		
			a	b	c
$\text{TiO}_2$	I41/amd, тетрагональная	14	3,775	3,775	9,490
$\text{ZrO}_2$	P21/c, моноклинная	14	5,17	5,26	5,30
$\text{K}_2\text{ZrF}_6$	C2/c, моноклинная	33	6,572	11,442	3,972
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	P21/n, моноклинная	24,8	5,454	5,615	7,822
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	P4/mnc, тетрагональная	13,7	7,01	7,01	10,41

При модифицировании расплава силумина усвоенная МС становится в нем твердой дисперсной фазой. При высокой температуре в системе «расплав + МС» возможно протекание химических реакций с диссоциацией восстановителей и восстановлением активных элементов из оксидов. Особую роль в составе МС играет  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Известно, что характерной особенностью неорганических полифторидов, к которым относится криолит, является слабое межмолекулярное взаимодействие не только между молекулами самого криолита, но и при введении криолита в расплав. Криолит является легкоплавкой составляющей и при температуре  $T=700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  разлагается:



Образование фторидных соединений термодинамически возможно и подтверждено экспериментально. При проведении экспериментальных плавок было отмечено выделение газообразных соединений в процессе введения МС в расплав. Таким образом, в расплаве силумина присутствует комплекс фторидных солей в жидком состоянии, газообразных фтора и плавиковой кислоты. Такая смесь

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

является сильным восстановителем, благодаря которой возможно протекание ряда реакций, представленных в таблице 2.

Таблица 2.

*Реакции взаимодействия МС с расплавом силумина и их термодинамические характеристики*

Реакции	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{1023}^0$ , кДж/моль
$2\text{NaF} \rightarrow 2\text{Na} + \text{F}_2$ (7)	-1140,6	203,1	-1201,1	-1348,4
$2\text{AlF}_3 \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{F}_2 \uparrow$ (8)	-2976,0	301,2	-3065,7	-3284,1
Алюмотермическое восстановление: $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (9)	-519,7	-70,7	-498,6	-444,8
$3\text{ZrO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Zr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (10)	-69,4	-45,9	-55,7	-13,7
Взаимодействие оксидов с солями NaF и AlF: $3\text{TiO}_2 + 3\text{NaF} + 4\text{Al} = 3\text{NaAlO}_2 + \text{AlF}_3 + 3\text{Ti}$ (11)	-344,4	-47,24	-330,3	-296,1
$3\text{ZrO}_2 + 3\text{NaF} + 4\text{Al} = 3\text{NaAlO}_2 + \text{AlF}_3 + 3\text{Zr}$ (12)	105,9	-22,79	-112,7	129,2
$3\text{TiO}_2 + 6\text{AlF} = 3\text{Ti} + 2\text{AlF}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (13)	-1914,5	-1113,9	-1582,0	-747,9
$3\text{ZrO}_2 + 3\text{AlF} = 3\text{Zr} + 2\text{AlF}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (14)	-1464,2	1089,5	-1139,5	-349,7
$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF} + 6\text{HF}$ (15)	715,56	712,9	-503,1	-13,8

При нормальных условиях ( $\Delta G_{298}^0$ ) возможно протекание всех рассмотренных реакций (табл. 2). Наиболее вероятными реакциями, которые могут протекать при введении МС в расплав силумина при  $\Delta G_{298}^0$ , являются реакции (7)–(9), (13)–(15). При температуре расплава наиболее вероятно протекание реакций алюмотермического восстановления диоксида титана (9) и взаимодействия  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  с солями AlF (13), (14), при которых энергия системы достигает значений -747,9 кДж/моль и -349,7 кДж/моль соответственно (табл. 2).

Образование газов в результате распада криолита (4) и взаимодействия с расплавом приводит к захвату вредных примесей и диффузии их на поверхность расплава. Как ультрадисперсные частицы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , так и образовавшиеся металлические мелкодисперсные частицы Ti и Zr могут облегченно диффундировать и равномерно распространяться по всему объему расплава силумина за счет газообразных продуктов, являясь центрами кристаллизации. Это экспериментально подтверждается данными растровой электронной микроскопии, по данным которой для исходного силумина размер кремниевых пластин составляет -12,5 мкм, а для модифицированных -3,6 мкм.

Таким образом, рассмотрение реакций взаимодействия МС с расплавом силумина марки АК7ч с учетом термодинамических законов позволяет установить, что в системе «расплав + МС» происходит ряд процессов, связанных с распадом криолита, образованием фторидных солей, газообразных продуктов и металлических частиц, восстановленных из оксидов, что подтверждается данными растровой электронной микроскопии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 13-02-98034 р\_сибирь\_a.*

### Список литературы

1. Немененок Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. – Минск: Технопринт, 1999. – 272 с.
2. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. ГОСТ 1583–93. М.: Изд-во стандартов, 2003. – 23 с.
3. Минакова Т.С., Цыро Л.В., Магаев О.В. Сборник примеров и задач по физической химии: Учебное пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2013. – 140 с.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LOW CONCENTRATED SUSPENSIONS OF INDUSTRIAL NANOPARTICLES**Karepina Elizaveta<sup>1,2</sup>, Hadioui Madjid<sup>2</sup>, Godymchuk Anna<sup>2,3</sup>Supervisor: prof. Wilkinson Kevin James<sup>2</sup><sup>1</sup> National University Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050<sup>2</sup>University of Montreal, 2900 Boulevard Edouard-Montpetit, Montréal, QC H3T 1J4<sup>3</sup>National University of Science and Technology "MISIS", Leninsky ave., 4, Moscow, 119991, RussiaE-mail: [karepina\\_ee@mail.ru](mailto:karepina_ee@mail.ru)**ПОДГОТОВКА И ИЗУЧЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ**Карепина Елизавета, Хадиуи Маджид, Годымчук Анна

Научный руководитель: профессор Уилкинсон Кевин Джеймс

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [karepina\\_ee@mail.ru](mailto:karepina_ee@mail.ru)<sup>2</sup>Монреальский университет

2900 Бульвар Эдуарда Монпети, Монреаль, Квебек, H3T 1J4

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Ленинский проспект, 4, Москва, 119991, Россия

*В настоящее время одним из наиболее перспективных и развивающихся методов исследования размеров наночастиц является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой по методу единичных частиц (SP ICP-MS), позволяющая исследовать частицы в очень низких экологически-эквивалентных концентрациях. В настоящей работе рассмотрены различные методики приготовления суспензий промышленных наночастиц для исследования с помощью SP ICP-MS, выбраны оптимальные условия и представлены первые результаты.*

The release of metal (and/or metal oxide) nanoparticles, such as Ag, Cu, Ni, Zn, TiO<sub>2</sub> and ZnO, into the environment and, hence, their inevitable interactions with natural biota are a direct consequence of the drastic increase in the production and applications of industrial nanopowders [1]. Unfortunately, due to the lack of data on the physicochemical properties of industrial nanomaterials, it is difficult to predict their impacts on the environment. Therefore, it is of great interest to develop methods and approaches that would allow us to better characterize and track the fate and the behavior of metal nanoparticles in the environment, especially in aqueous media.

Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (SP ICP-MS) is the most (if not the only one) appropriate technique for environmental aqueous media where the concentration of metal nanoparticles is expected to be very low. In addition to the capability of measuring environmentally relevant concentrations (i.e. ng/L), SP ICP-MS allows also simultaneous determinations of both dissolved and particulate metal, as well as particle size distribution and particle number concentration [2-5]. SP ICP-MS requires highly diluted suspensions of nanoparticles suspensions (typically below 2 µg/L). However, due to inaccuracy in weighting

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

very small amounts of powder, consecutive dilutions of a stock suspension of nanoparticles until reaching the required concentration would be the most acceptable approach leading to homogeneous suspensions of industrial nanopowders. The main purpose of this study was the optimization of the procedure of suspending industrial nanoparticles in aqueous medium and their analysis by SP ICP-MS. Industrial nanoparticles of Cu, Ni, and Zn (average diameter of 100 nm, produced by "Advanced Powder Technology", Tomsk, Russia) were studied. The stock suspension of nanopowders was prepared by adding 50 mg of dry nanopowder to 50 mL of  $10^{-2}$  M HEPES buffer solution, pH 5-7 (powder concentration of 1 g/L). The suspension was then diluted to 100 ng/L using different stirring methods: hydrodynamic, sonication and magnetic. The concentrations of the suspensions were determined by a PerkinElmer NexION 300X Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS, University of Montreal).

It was found that obtaining the predetermined concentration by dilution in buffer solution was unlikely to be effective in the case of industrial nanoparticles due to the high tendency to aggregation and low stability in aqueous medium. Large aggregates, prone to sedimentation, were immediately formed in the freshly prepared suspension. Non-aggregative portion of sample remained in the supernatant forming a suspension of small flake-oxide-hydroxide composition. The standard deviation of 5 measurements using any method of dispersion exceeded 600%.

To avoid aggregation of nanoparticles different stabilizers, including the carboxylate anions [6], amino acids and fulvic acids [7] are generally used. In this study the fulvic acid was used as a natural organic matter. Suspensions were prepared as described above using a solution of 100 mg/L of fulvic acid for dilution. The obtained results showed that fulvic acid doesn't provoke disaggregation of agglomerates. The standard deviation was about 500%. Thus, fulvic acid was not effective in stabilizing suspensions of Cu, Ni and Zn within pH 5-7.

According to the obtained results, suspensions were prepared by separation: highly concentrated suspensions were prepared by adding 100 mg of dry nanopowder to 50 mL of Milli-Q water, corresponding to a concentration of 2 g/L. The resulting suspensions were placed in an ultrasonic bath (Branson V5510, 20 °C, 40 kHz, 60 min). Then, the suspensions were stirred hydrodynamically (Fisher Scientific™ Digital Vortex Mixer) at 3000 rpm for 1 min and centrifuged for 30 min at 4000 rpm. After centrifugation the supernatant was immediately diluted 10 times with Milli-Q water for SP ICP-MS analysis and 10 times with 1% (v/v)  $\text{HNO}_3$  for total metal quantification. Following this procedure, the resulting concentration was found reproducible (Figure 1). Furthermore, the experiment showed that using the remaining sample precipitate instead of dry powder following the same procedure (suspension in Milli-Q water, ultrasonics and hydrodynamic stirring, centrifugation, successive dilutions of supernatant with MilliQ and  $\text{HNO}_3$  and analysis) led to quite similar results of metal concentration in the supernatant as shown in Figure 2 for triplicate extractions.

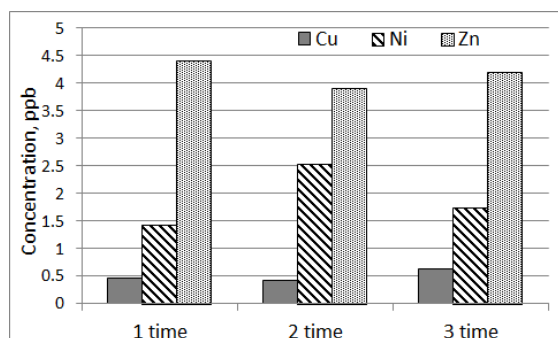


Fig. 1. The reproducibility of the resulting stock-suspension concentration

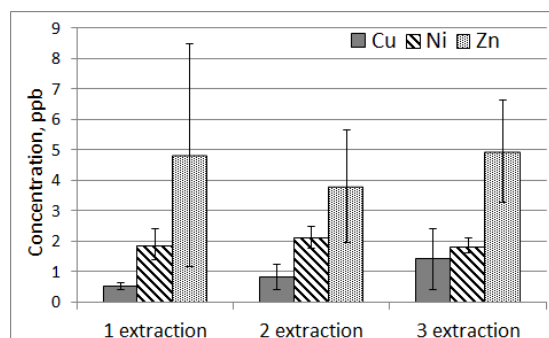


Fig. 2. Stock suspension concentration during the three extractions from one sample



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

The example of particle size distribution produced with SP ICP-MS coupled ion exchange resin, is shown in Figure 3. According this result, studied powder is very polydisperse, particles size varies from 40 till 480 nm.

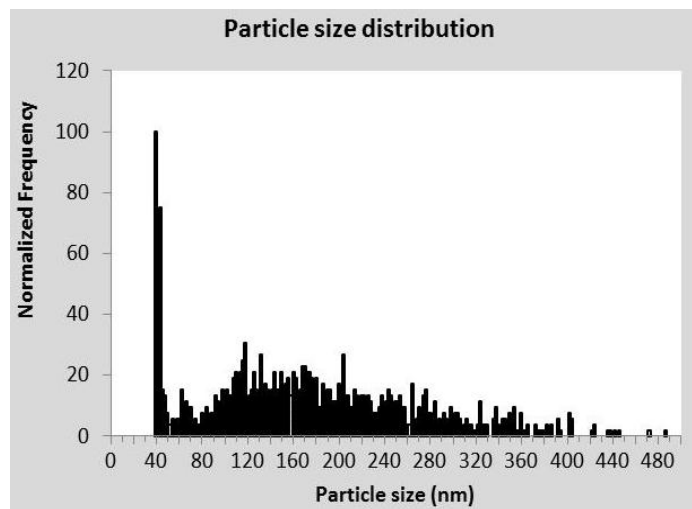


Fig. 3. Particle size distribution of Ni nanopowder

*The work was supported with the Russian Fund for Fundamental Research (project # 15-03-06528).*

#### REFERENCES

1. Marques M.R. C., Loebenberg R., Almukainzi M. Simulated biological fluids with possible application in dissolution testing // *Dissolution Technologies*. – 2011 – Vol. 118. – P. 15-28.
2. Perdue E.M. Standard and reference samples of humic acids, fulvic acids, and natural organic matter from the Suwannee River, Georgia: thirty years of isolation and characterization // In Xu, J.; Wu, J.; He, Y. *Functions of natural organic matter in changing environment* -. Springer Netherlands: 2013. – pp 85-88.
3. Hadioui M., Peyrot C., Wilkinson K.J. Improvements to single particle ICPMS by the online coupling of ion exchange resins // *Analytical Chemistry* – 2014 – Vol. 86. – P. 4668-4674.
4. Laborda F., E. Bolea and J. Jimenez-Lamana. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry: a powerful tool for nanoanalysis // *Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 86. – P. 2270-2278.
5. Mitrano D. M., Barber A., Bednar A., Westerhoff P., Higgins C.P., Ranville J.F. Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS) // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2012. – Vol. 27. – P.1131-1142.
6. Sharifi S., Behzadi S., Laurent S., Forrest M.L., Stroeve P., Mahmoudi M. Toxicity of nanomaterials // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41(6). – P. 2323-2343.
7. Tuoriniemi J., Cornelis G., Hasselov M. . Size discrimination and detection capabilities of single-particle ICPMS for environmental analysis of silver nanoparticles // *Analytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 84(9). – P.3965-3972.



**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА, СОДЕРЖАЩЕГО МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ  
НАНОТРУБКИ**

А.О. Качусова

Научный руководитель: доцент, к. ф.- м. н. О.А. Доценко

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

E-mail: [anastasia\\_kachusova@mail.ru](mailto:anastasia_kachusova@mail.ru)

**INFLUENCE OF ULTRASONIC ON ELECTROMAGNETIC CHARACTERISTICS OF  
COMPOSITES BASED ON MULTIWALL CARBON NANOTUBES AT MICROWAVE**

A. O. Kachusova

Scientific Supervisor: Associate professor, candidate of science O.A. Dotsenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [anastasia\\_kachusova@mail.ru](mailto:anastasia_kachusova@mail.ru)

*The results of researches of polymer composite materials are given in this paper. The fillers of composites were multiwall carbon nanotubes. It showed, that real and imaginary permittivity of composite is ultrasonicated during 3 minutes in 2 times more that ordinary example.*

Нанотрубки и нановолокна вызывают повышенное внимание исследователей в связи с перспективами их применения в различных областях науки и техники, включая микроволновые устройства [1]. Применение нанотрубок как самостоятельных материалов затруднительно из-за их летучести и малой объемной плотности. По этой причине нанотрубки применяют как наполнитель при изготовлении композиционных материалов [2– 4], которые можно использовать для решения задач электромагнитной совместимости и при изготовлении деталей радиоаппаратуры. Для эффективного применения радиоматериалов необходимо знать их микроволновые свойства, которые описываются частотной зависимостью комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$ , где  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  – действительная и мнимая части, характеризующие диэлектрическую проницаемость среды и потери в ней, соответственно. При выборе связующего необходимо учитывать его адгезионные свойства, текучесть, скорость полимеризации. Цель данной работы – измерение спектров диэлектрической проницаемости композитов на основе уретано-алкидного лака (легкий, вязкий, с хорошим показателем адгезии) с концентрацией многостенных углеродных нанотрубок 1 мас.%, обработанных ультразвуком до полимеризации.

В качестве наполнителя использовались многослойные углеродные нанотрубки МУНТ-2, изготовленные в Институте катализа СО РАН, полученные каталитическим газофазным осаждением этилена в присутствии  $\text{FeCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора [5]. Это легкий, пушистый порошок черного цвета, содержащий отдельные нанотрубки, тяжи и агрегаты нанотрубок, примесные частицы металла, инкапсулированные в объеме нанотрубок, частицы оксидного носителя. Средний диаметр нанотрубок 9,4 нм, в диапазоне диаметров 4 – 21 нм. Содержание МУНТ более 97,5% от общей массы.

Композиты для измерений приготавливали следующим образом. В навеску лака добавляли необходимое количество наполнителя и полученную смесь тщательно перемешивали в течение 5 минут. После этого ее помещали в стеклянный стакан и обрабатывали с помощью ультразвукового технологического аппарата УЗТА–0.1/28–0«Алена». ультразвуковая обработка составляла 1 – 5 минут. после этого смесь разливали в плоские формы и оставляли для полимеризации в течение 48 часов при комнатной температуре. Из полученных заготовок вырезали длинные тонкие стержни размером  $70.0 \times 2.0 \times 0.5$  мм.

Электромагнитные свойства образцов измеряли в диапазоне частот от 3 ГГц до 13.7 ГГц на установке E8363B фирмы Agilent Technologies по резонаторной методике. Данный метод позволяет измерить амплитудно-частотную характеристику резонатора без и с образцом, после чего происходит расчет материальных характеристик (в нашем случае – диэлектрической проницаемости) исследуемого образца.

На рис. 1 и 2 представлены графики зависимости диэлектрической проницаемости композитов с различным временем обработки.

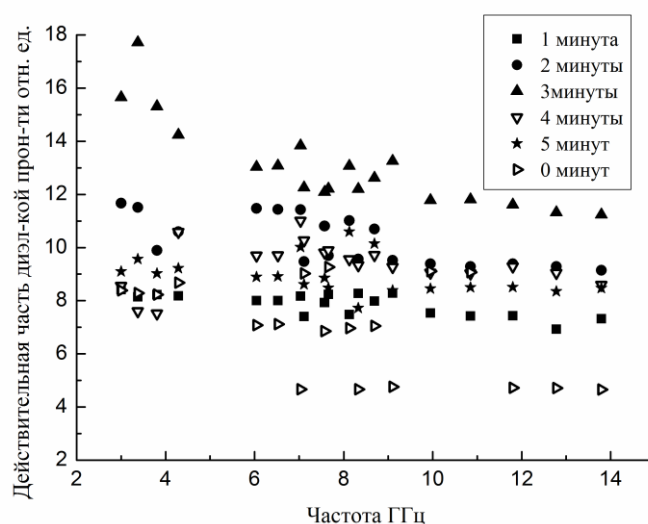


Рис. 1. Спектры действительной части диэлектрической проницаемости композитов

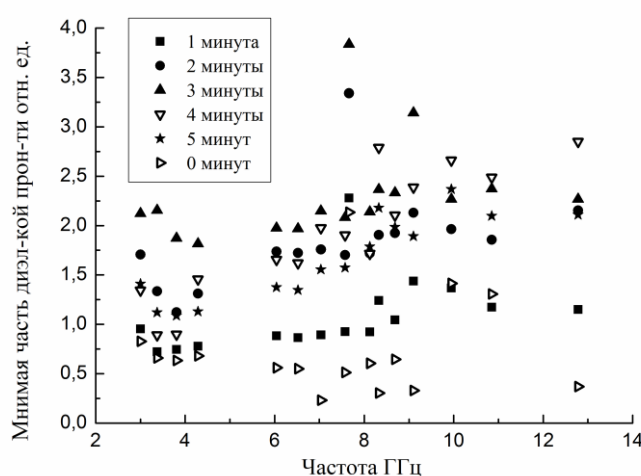


Рис. 2. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости композитов

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Известно, что лак – обычный неполярный диэлектрик, диэлектрическая проницаемость которого равна 4 отн.ед. Добавление 1 мас.% нанотрубок увеличивает значение диэлектрической проницаемости до 6- 8 отн.ед. Обработка ультразвуком изменила значения диэлектрической проницаемости. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

*Значения диэлектрической проницаемости экспериментальных образцов*

Время обработки, мин	0	1	2	3	4	5
$\epsilon'$ , отн.ед.	6 – 8	~ 8	10 – 12	13 – 18	10 – 12	~ 9
$\epsilon''$ , отн.ед.	0,2 – 1,5	0,75 – 1,5	1 - 2	2 - 4	1,25 – 2,75	1,25 – 2,25

Из результатов видно, что существует оптимальное время обработки, равное 3 минутам, при котором как действительная, так и мнимая части диэлектрической проницаемости в два раза превышают диэлектрическую проницаемость исходного образца, не подвергнутого обработке. Это можно объяснить тем, что при ультразвуковой обработке происходит разрушение агломератов нанотрубок, связующее смачивает всю поверхность и они равномерно распределяются по всему объему композита.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что ультразвуковая обработка изменяет значения диэлектрической проницаемости композита.

*Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ.*

*Исследование электромагнитных параметров проводилось на оборудовании ЦКП «Центр радиофизических измерений ТГУ».*

*Авторы благодарят преподавателей кафедры радиоэлектроники радиофизического факультета Томского государственного университета за оказанную помощь и поддержку.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д. Диэлектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами, в микроволновом диапазоне // Журнал технической физики. – 2010. - №2. – С. 83 – 87.
2. Кулешов Г.Е., Доценко О.А., Кочеткова О.А., Суслиев В.И. Электромагнитные характеристики композитов на основе углеродных наноструктур и гексаферритов в гигагерцовом диапазоне // Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56. № 8-2. С. 315 – 317.
3. Доценко О.А., Суслиев В.И., Кузнецов В.Л., Мазов И.Н., Кочеткова О.А. Микроволновые характеристики композиционных радиоматериалов на основе полимера и углеродных структур // Доклады ТУСУРа. 2011. – №2 (24). Ч. 2. – С. 36 – 40.
4. Кочеткова О.А., Леухина А.Е., Доценко О.А. Микроволновые электрофизические характеристики композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок // Современные проблемы радиоэлектроники: сб. науч. трудов. – Красноярск, Сиб. федер. ун-т, 2011. – С. 398 – 401.
5. Многослойные углеродные нанотрубки // URL: [http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION\\_ID=1513](http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1513) (дата обращения 25.02.2015)

**ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО  
НАНОКОМПОЗИТА С РАЗЛИЧНЫМИ СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ПРИ  
МЕХАНИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ**

И.С. Коноваленко<sup>1,2</sup>, Е.М. Водопьянов<sup>1</sup>, Е.В. Шилько<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [iskonovalenko@tpu.ru](mailto:iskonovalenko@tpu.ru)

**NUMERICAL INVESTIGATION OF DEFORMATION AND FRACTURE OF CERAMIC  
NANOCOMPOSITES WITH DIFFERENT STRUCTURAL PARAMETERS UNDER  
MECHANICAL LOADING**

I.S. Konovalenko, <sup>1</sup>E.M. Vodopjyanov, <sup>3</sup>E.V. Shilko

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4, 634055

<sup>3</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [iskonovalenko@tpu.ru](mailto:iskonovalenko@tpu.ru)

*Deformation, fracture and effective mechanical properties of ceramics composite under uniaxial compression were studied. To perform this investigation the plain model of ceramics composites based on oxides of zirconium and aluminum with different structural parameters was developed within the frame of movable cellular automaton method. The structure of model composite was generated on the basis of scanning electron microscope images of micro-sections of real composite. The influence of such structural parameters as geometrical dimensions of layers, inclusions, and their spatial distribution in the sample, volume content of the composite components and their mechanical properties, as well as the amount of zirconium dioxide undergone the phase transformation on the mechanical response were investigated.*

В рамках метода подвижных клеточных автоматов (МКА) [1] реализована 2D модель механического поведения керамического композита на основе нанокристаллического  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , упрочненного волокнами  $Al_2O_3$  при одноосном сжатии. В модели реализована возможность качественного и количественного учета тетрагонально-моноклинного ( $T-M$ ) перехода в матрице композита, и связанного с ним замедления роста повреждений и трещин в материале в процессе механического нагружения.

Генерировались композиты с различными параметрами внутренней структуры (и значениями этих параметров), такими как объемное содержание компонентов, размер включений и прослоек (структурных элементов), а также удельным количеством (долей) материала матрицы, претерпевающей фазовые превращения в процессе механического нагружения ( $\Omega$ ). Модельные образцы с двумя характерными размерами включений  $L$  (наполнителя) и прослоек  $H$  (матрицы) были сгенерированы на

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

основе анализа структуры реального композита (по SEM изображениям, см. [2]). Структура композита на мезоуровне учитывалась в модели явным образом (Рис. 1). В случае мелких включений и толстых прослоек их размеры составляли  $L=2$  мкм и  $H=6$  мкм, объемное содержание наполнителя  $\Psi=0.3$  (Рис. 1,а). В случае крупных включений и тонких прослоек –  $L=6$  мкм и  $H=2$  мкм,  $\Psi=0.7$  (Рис. 1,з). Размер стороны квадратного образца составлял 32 мкм, размер подвижного клеточного автомата – 0.2 мкм. На границах раздела между компонентами задавались условия идеального контакта.

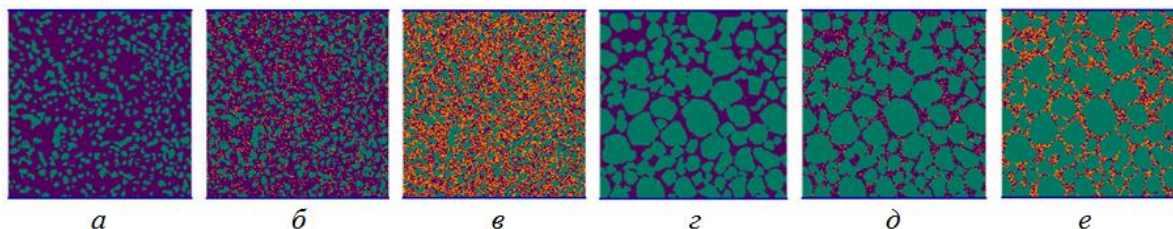


Рис. 1. Начальная структура модельного композита  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  с параметрами структуры: а,б,в)  $\Psi=0.3$ ,  $L=2$  мкм,  $H=6$  мкм; г,д,е)  $\Psi=0.7$ ,  $L=6$  мкм,  $H=2$  мкм, а,г)  $\Omega=0$ ; б,д)  $\Omega=0.1$ ; в,е)  $\Omega=0.5$ .

Расчеты проводились для композита как с обычной матрицей, для которой характерно хрупкое разрушение, так и с демпфирующей, способной к  $T$ - $M$  перестройкам. Объемная доля матрицы претерпевающей перестройки  $\Omega$  в процессе нагружения задавалась явно и составляла 0.1 (Рис. 1,б,д) и 0.5 (Рис. 1,в,е) [2]. Реализация ( $T$ - $M$ ) методе МСА осуществлялась на основе феноменологического подхода, суть которого состояла в формулировке закона необратимого поведения материала. Функции отклика автоматов, соответствовали диаграммам деформирования рассматриваемых материалов [2]. Для автоматов керамики  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в ( $T$ )-состоянии они соответствовали упругому поведению материала. Функция отклика автоматов  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в ( $M$ )-состоянии содержала участок необратимого поведения, с более низким значением упругого модуля и прочности (чем в ( $T$ )-состоянии) [2]. Таким образом, до некоторого значения интенсивности напряжений (125 МПа) в паре автоматов  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в ( $T$ ) и ( $M$ )-состоянии, их поведение, определяемое функцией отклика, одинаково. При превышении этого значения – различно. Это соответствует инициации ( $T$ - $M$ ) при этой величине сдвиговых напряжений.

Увеличение вязкости разрушения керамики при реализации в ней ( $T$ - $M$ ) перехода учтено в модели посредством введения кинетики перехода пары автоматов из «связанного» в состояния «несвязанное». Для этого в МСА был явно введен параметр скорости распространения трещины, позволяющий замедлить переход пары в «несвязанное» состояние на несколько временных шагов. Обычно в методе МСА такой переход происходит за один временной шаг, что соответствует распространению трещины со скоростью звука. В модели (у пар автоматов моделирующих  $T$ - $M$  переход) величина скорости распространения трещины была меньше скорости звука в материале и составляла 0.735 м/с. Таким образом, для описания разрушения материала претерпевающего ( $T$ - $M$ ) переход в модели реализован режим контролируемого роста трещин, для остальных материалов – режим неконтролируемого роста.

Анализ диаграмм нагружения композитов показал, что увеличение  $\Omega$  (от 0 до 0.5) приводит к росту энергии разрушения ( $E_{fr}$ ), предела прочности ( $\sigma_b$ ) и предельной деформации ( $\epsilon_c$ ) материала. Так, у композитов с объемным содержанием наполнителя  $\Psi=0.3$  (Рис. 1,а,б,в) это увеличение составило: 287% для  $E_{fr}$ , 38% для  $\sigma_b$  и 117% для  $\epsilon_c$ . У композитов с  $\Psi=0.7$  (Рис. 1,г,д,е) соответствующее увеличение наблюдается только для  $E_{fr}$  на 234% и для  $\epsilon_c$  – на 218%. Сравнение диаграмм нагружения образцов с различными значениями  $\Psi$ , но одинаковыми значениями  $\Omega$  показало, что диссипативные, прочностные и



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

деформационные свойства образцов с  $\Psi=0.3$  больше, чем у образцов с  $\Psi=0.7$ . С увеличением  $\Omega$  данная разница становится более выраженной. Таким образом, увеличение объемного содержания матрицы (1- $\Psi$ ) и ее доли, испытывающей  $T$ - $M$  переход ( $\Omega$ ), в рассматриваемом диапазоне этих параметров приводит к росту прочностных, деформационных диссипативных свойств композита.

Исследование влияния структурных параметров  $\Psi$ ,  $\Omega$ ,  $L$  и  $H$  на разрушение композитов проводилось на основе анализа сеток межэлементных связей модельных образцов, некоторые из которых представлены на (Рис. 2). Изучение таких сеток при различных величинах относительной деформации образцов выявило, что  $T$ - $M$  переход в структуре керамики  $ZrO_2(Y_2O_3)$  приводит замедлению роста повреждений и трещин в композите. С увеличением  $\Omega$  данная тенденция усиливается. На сетках межэлементных связей это выражается в более позднем по деформации моменте развития в них трещин.

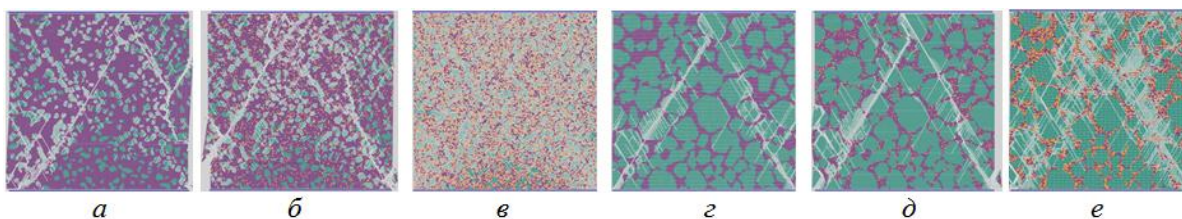


Рис. 2. Разрушение модельного композита  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  с различными параметрами структуры в момент развития макротрещин при одноосном сжатии: а,б,в)  $\Psi=0.3$ ,  $L=2$  мкм,  $H=6$  мкм; б,д,е)  $\Psi=0.3$ ,  $L=6$  мкм,  $H=2$  мкм. а,г)  $\Omega=0$ ; б,д)  $\Omega=0.1$ ; в,е)  $\Omega=0.5$ .

Анализ картин разрушения образцов (Рис. 2) выявил два характерных механизма замедления локального растрескивания матрицы ( $T\_ZrO_2(Y_2O_3)$ ) и наполнителя ( $Al_2O_3$ ) композита, связанных со структурными параметрами  $L$  и  $H$ . Так, в случае композита с мелкими включениями и толстыми прослойками ( $L=2$  мкм и  $H=6$  мкм) распространение макротрещины замедляется на хрупких включениях ( $Al_2O_3$ ) и продолжается после их частичного или полного разрушения (Рис. 2,а,б,в). В случае композита с большими включениями и тонкими прослойками ( $L=6$  мкм и  $H=2$  мкм) повреждения до некоторого момента локализуются в частицах наполнителя, чем замедляют развитие разрушающей макротрещины в образцах (Рис. 2,г,д,е). Во всех случаях, разрушение наполнителя и матрицы является дополнительным путем диссипации энергии механического нагружения.

На основе результатов моделирования можно заключить, что механическое поведение керамических композитов определяется комбинацией взаимосвязанных факторов. В частности показано, что разрушение, прочностные, деформационные и диссипативные характеристики керамических композитов определяются степенью неоднородности их структуры (геометрическими размерами прослоек, включений, и их пространственным распределением в материале), объемным содержанием компонентов композита и их механическими свойствами. Фазовые превращения в структуре диоксида циркония играют особую роль в механическом поведении изучаемого композита.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Global Roadmap for Ceramics / Ed. by A. Belosi, G.N. Babini. - Institute of Science and Technology for Ceramics, National Research Council, Verona, 2008.
2. Псахье С.Г., Шилько Е.В., Смолин А.Ю., Димаки А.В., Дмитриев А.И., Коноваленко Иг.С., Астафуров С.В., Завшек С. Развитие подхода к моделированию деформирования и разрушения иерархически организованных гетерогенных, в том числе контрастных, сред // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14. – № 3. – С. 27-54.

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIOCOMPATIBLE SUPERELASTIC Ti-Nb-BASED ALLOYS**

A.S. Konopatsky, Yu.S. Zhukova, S.D. Prokoshkin

Scientific Supervisor: Prof., D.Sc. in Engineering Science M.R. Filonov

National University of Science and Technology "MISIS", 4, Leninskiy pr., Moscow, 119049, Russia

E-mail: ankonopatsky@gmail.com

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИ И НВ**

А.С. Конопацкий, Ю.С. Жукова, С.Д. Прокошкин

Научный руководитель: проф., д.т.н., М.Р. Филонов

Национальный Исследовательский Технологический Университет "МИСиС", 119049, Россия,

Москва, Ленинский пр-кт, д. 4

E-mail: ankonopatsky@gmail.com

*Биосовместимые сплавы на основе Ti-Nb были получены методами вакуумно-дугового (ВДП) и вакуумно-индукционного (ВИП) переплавов. Тигель из BeO был использован для ВИП и медный кристаллизатор – в случае ВДП. Были получены сверхупругие биосовместимые сплавы: Ti-22Nb-3Ta-3Zr, Ti-22Nb-6Ta, Ti-22Nb-6Zr (ат. %). Образцы полученных сплавов были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии с использованием МРСА. Показано, что средние химические составы всех сплавов соответствовали номинальным. Карты распределения элементов показали существенную химическую неоднородность в образцах сплавов, полученных методом ВИП. Образцы, полученные методом ВДП, отличались высокой степенью однородности.*

**Introduction**

There are high special requirements to materials used in maxillofacial surgery and arthroplasty. Such materials should exhibit an optimum combination of different functional properties that determine if a material may be biochemically and biomechanically compatible with bone tissue. Biomechanical compatibility is based on similarity in mechanical behavior and characteristics of implant material and bone tissue. Low elastic modulus and superelastic behavior are the most important among such properties. In terms of biochemical compatibility, it is very important to use only safe alloy constituents. The Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Zr systems which exhibit superelasticity and contain only safe components seem to be the most promising from this viewpoint. These alloys indeed not are as functionally effective as traditional Ti-Ni superelastic alloys. However, being subjected to a special thermomechanical treatment, they acquire a nano-subgrained structure which gives them a perfect superelastic behavior [1, 2].

A special attention should be paid to the search for rational method of producing biocompatible alloys because the quality of obtained ingot has great influence on material functional properties, their stability and reproducibility. In the present work, Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Zr alloys were produced by vacuum induction melting and vacuum arc remelting [3–5] and characterized using SEM and X-ray spectral microanalysis.



### Experimental Procedure and Results

Three test ingots of Ti-22Nb-3Ta-3Zr (at. %) alloys were obtained by the vacuum induction melting in «Leybold-Heraeus» furnace using high purity raw materials. Melting was carried out in BeO crucible.

Melt No. 1 mass was 105 g, the process has taken 9 min. Some pieces of niobium were not completely remelted that has led to significant deviations from the nominal chemical composition across the ingot section. Melt No. 2 mass was 75 g, the process has taken 33 min. Melt No. 3 mass was 77 g, the process has taken 34 min. There were a lot of pores (of a diameter up to 3 mm) on the surfaces of ingots No. 2 and 3.

The samples No. 2 and 3 were prepared from the ingots No. 2 and 3 and studied by scanning electron microscopy with X-ray spectral micro-analysis (XRSMA). Obtained element distribution maps for Ti are shown in Fig. 1.

The results showed that sufficient homogeneity was not reached; there were areas which were depleted with some of the main components. Large amount of pores in the ingot surface and uneven distribution of components in the alloy has led to inevitability of finding another way to produce these alloys.

Vacuum arc remelting (VAR) has been chosen as widely used and reliable method of producing high-reactive and refractory alloys [6, 7].

Ingots of Ti-22Nb-6Zr and Ti-22Nb-6Ta (at. %) were obtained in vacuum arc furnace with a non-consumable electrode under argon protective atmosphere. Crystallization was carried out in the water-cooled copper mold. The Ti-22Nb-6Zr (at. %) alloy ingot was remelted 3 times and Ti-22Nb-6Ta (at. %) alloy ingot 4 times.

The samples from these ingots were studied by scanning electron microscopy with XRSMA and element distribution maps were obtained (Fig. 2). Results showed that chemical composition of the alloys was very close to nominal chemical composition and both alloys have high degree of homogeneity. Comparing Fig. 1 a) and Fig. 2 which have similar scale we can see that VAR ingot has much higher degree of homogeneity.

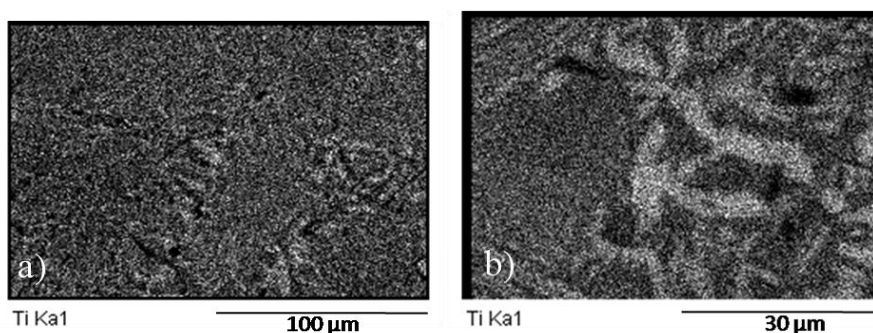
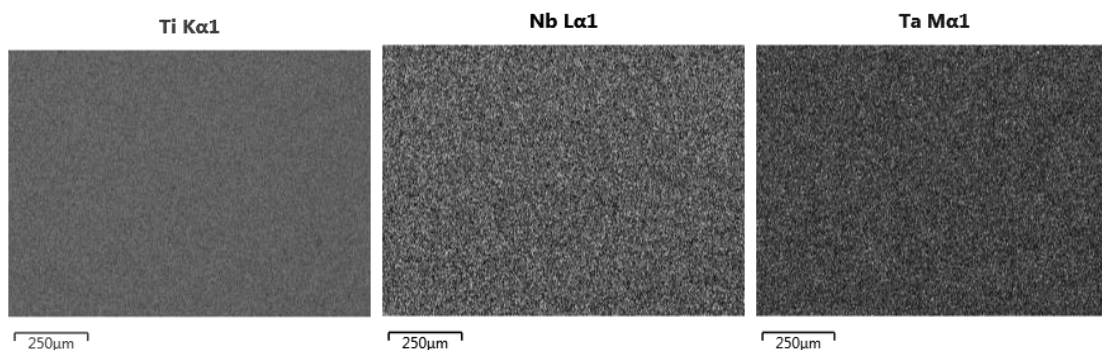


Fig. 1. Titanium distribution maps for Ti-22Nb-3Ta-3Zr alloy: a) area №1, b) area №2



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

*Fig. 2. Element distribution maps for Ti-22Nb-6Ta*

It is worth noting that VAR may produce ingots with rough surface. Sometimes it is needed to remove up to 3 mm of such surface. Few pores were observed in the ingot surface of Ti-22Nb-6Ta alloy.

**Conclusion**

Analysis of ingots of Ti-22Nb-6Ta and Ti-22Nb-6Zr alloys produced by VAR showed prospects of this method in producing superelastic Ti-Nb-based alloys for medical application. At the moment, the development of VAR-based technique for manufacturing these advanced functional materials is in progress. On the other hand, ingots produced by VIM method did not meet needed requirements.

**Acknowledgements**

State Task No. 16.1790.2014K of the Ministry of Science and Education of Russian Federation.

**References**

1. Prokoshkin S., Brailovski V., Petrzhik M., Filonov M. and Sheremetyev V. Mechanocyclic and time stability of loading-unloading diagram parameters of nanostructured Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Zr SMA // Materials Science Forum. – 2013. – V. 738–739. – P. 481–485.
2. Dubinskiy S., Brailovski V., Prokoshkin S., Pushin V., Inaekyan K., Sheremetyev V., Petrzhik M. and Filonov M. Structure and properties of Ti-19.7Nb-5.8Ta shape memory alloy subjected to thermomechanical processing including aging // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2013. – V. 22. – P. 2656–2664.
3. Maeshima T. and Nishida M. Shape Memory Properties of Biomedical Ti-Mo-Ag and Ti-Mo-Sn Alloys // Materials Transactions. – 2004. – V. 45. – № 4. – P. 1090–1095.
4. Kim H. Y., Ohmatsu Y., Kim J. I., Hosoda H. and Miyazaki S. Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Mo-Ga Alloys // Materials Transactions. – 2005. – V. 46. – № 4. – P. 1090–1095.
5. Ma L. W., Cheng H. S., Chung C. Y. Effect of thermo-mechanical treatment on superelastic behavior of Ti-19Nb-14Zr (at%) shape memory alloy // Intermetallics. – 2013. – V. 32. – P. 44–50.
6. Nie L., Zhan Y., Hu T., Chen X., Wang C.  $\beta$ -Type Zr-Nb-Ti biomedical materials with high plasticity and low modulus for hard tissue replacements // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2014. – V. 29. – P. 1–6.
7. Konopatsky A. S., Zhukova Yu. S., Filonov M.R. Production and Quality Assessment of Superelastic Ti-Nb-based Alloys for Medical Application // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 130–136.

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ  
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**В.А. Красновейкин, Б.В. Хандаев, Н.В. Скрипняк

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Скрипняк

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

E-mail: volodia74ms@ya.ru

**STUDY OF PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF STRUCTURAL ULTRA-FINE-GRAINED  
MAGNESIUM ALLOYS AVIATION APPLICATION**V.A. Krasnoveikin, B.V. Handaev, N.V. Skripnyak

Scientific Supervisor: Prof., V.A. Skripnyak

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: volodia74ms@ya.ru

*The samples of magnesium alloy Ma2-1 in coarse and ultrafine-grained (UFG) state were investigated. UFG - structure in the investigated alloy produced by severe plastic deformation at high-temperature equal channel angular pressing. The influence of the method of severe plastic deformation on the microstructure of the alloy is determine. The estimation of physico-mechanical properties of the alloy at the axial tensile plane specimens at strain rates ranging from 0,001 to 1000 1/s and determining microhardness was carried.*

**Введение.** В настоящее время ведутся интенсивные работы по разработке технологий получения и обработки ультрамелкозернистых (УМЗ) и наноструктурных (НН) легких конструкционных сплавов на основе магния и алюминия, которые должны обеспечить качественное повышение эффективности в авиационной и космической технике [1-3]. Интерес к таким сплавам обусловлен их особыми механическими свойствами: высокой прочностью, твердостью, коэффициентами трения и износостойкостью, высокоскоростной сверхпластичностью, усталостной прочностью и механическим поведением при динамических нагрузках, которые существенно отличаются от свойств поликристаллических аналогов. Известно, что получить изменения внутренней структуры и механических свойств в легких сплавах можно различными способами [2, 4], основанными на реализации методов интенсивной пластической деформации (ИПД). Одним из наиболее распространенных и доступных в реализации методов ИПД является метод равноканального углового прессования (РКУП), в котором правильно подобранный режим прессования приводит к равномерному измельчению внутренней структуры и, как следствие, изменению физико-механических свойств сплавов в сторону увеличения предела текучести, временного сопротивления, предельных величин пластической деформации.

Целью данной работы было исследование особенностей изменения физико-механических свойств легкого конструкционного магниевого сплава Ма2-1 после обработки методами интенсивной пластической деформации.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

**Методики исследования и оборудование.** Для получения УМЗ-структуры в материале применяли методы интенсивной пластической деформации при ортогональном равноканальном угловом прессовании при повышенных температурах с использованием методики и оснастки, разработанной и изготовленной при участии авторов данной работы [5]. После обработки образцов сплава проводили комплекс физико-механических исследований, который включал в себя:

- элементный и рентгеноструктурный анализ, для определения химического и фазового состава с использованием последовательного рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра Shimadzu XRF 1800 и дифрактометра XRD-6000;

- рентгеновская томография с использованием томографа Y. Cheetah YXLON, для оценки дефектности внутренней структуры, определения пористости, наличия микротрещин, пустот в объеме обработанных материалов;

- микроструктурный анализ методами оптической микроскопии с использованием инвертированного металлографического микроскопа Nikon Epiaphot-200, для определения средних размеров зеренной структуры;

- для определения физико-механических свойств применяли методы осевого растяжения плоских образцов при скоростях деформации в диапазоне от 0,001 до 1000 1/с на универсальном сервогидравлическом стенде Instron VHS 40/50 и определения микротвердости по Виккерсу с использованием микротвердомера Shimadzu HVM G21ST.

**Результаты работы и обсуждение.** Химический элементный и рентгеноструктурный анализ показали, что, не смотря на высокую температуру и большие степени пластических деформаций, при соблюдении режимов прессования в процессе РКУП в исследуемых сплавах не происходит побочных химических реакций и образования новых фаз. Определено появление внутренних упругих напряжений, что может внести вклад в общее напряжено-деформированное состояние при последующих этапах исследований.

С использованием современных методов рентгеновской томографии проводилась оценка дефектности внутренней структуры, определения пористости, наличия микротрещин, пустот в объеме обработанных материалов. Соблюдение технологии реализации интенсивной пластической деформации, описанной в [5], позволило получить свободную от макро- и микродефектов структуру сплавов. Получены результаты исследования микроструктуры материала образцов до и после обработки. По результатам исследований показано, что многопроходное РКУП сплава Ма2-1 позволяет уже после четырех проходов формировать в объеме образцов равномерную УМЗ-структуру. В состоянии поставки исследуемый магниевый сплав Ма2-1 обладает распределением размеров зерен от 2 до 55 мкм в объеме (средний размер зерна 18 мкм). После РКУП при выбранных режимах средний размер зерна уменьшается до 7 мкм. Вместе с тем обнаружены отдельные зерна с размерами 15-30 мкм, которые не претерпели измельчения.

Получены диаграммы деформирования плоских образцов при одноосном растяжении при разных скоростях деформации. Экспериментально установлено, что после воздействия ИПД на исследуемые сплавы, увеличивается предел текучести, кратковременной прочности до 20%. Максимальные значения предельных деформаций при одноосном растяжении увеличиваются до 60%.

Одновременное увеличение предела текучести, кратковременной прочности и предельных деформаций при квазистатическом нагружении является аномальным эффектом. Из литературы

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

известно, что при соблюдении закона Холла-Петча для УМЗ материалов при росте пластических деформаций после ИПД в материале наблюдается уменьшение значений предела текучести и кратковременной прочности. Данный факт заслуживает дополнительных микроструктурных исследований материала образцов до и после испытаний, оценки влияния степени ориентации кристаллической структуры, распределения зерен по размерам на физико-механические свойства материала при одноосном растяжении. Известно, что сформированная разными технологическими методами (прокатом, экструзией, термообработкой и т. п.) исходная текстура материала оказывает влияние на сопротивление деформированию и разрушению [6]. Предварительный анализ результатов высокоскоростных испытаний свидетельствует о том, что уменьшение средних размеров зерна в объеме сплава приводит к повышению параметра скоростной чувствительности напряжения течения.

Получены зависимости изменения напряжений от пластических деформаций в истинных координатах для диапазона скоростей деформации от 0,001 до 1000 1/с. Зафиксировано изменение значений пределов текучести и кратковременной прочности с изменением скорости деформации. При повышении скорости деформации обнаружено упрочнение материала с повышением значений предела текучести и кратковременной прочности, в УМЗ сплаве эти показатели выше.

После четырех проходов зафиксировано увеличение микротвердости  $H_v$  среднем на 50-60 % от исходной, максимальная величина микротвердости достигает ~960 МПа при исходной не превышающей 560 МПа.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 14-01-31144 мол\_а.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials // Progress in materials Sciences. - 2006. - Vol. 51. - P. 427–556.
2. Валиев Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы / Р.З. Валиев, И.В. Александров. - М.: Академкнига, - 2007. - 397 с.
3. Meyer L.W., Hockauf M., Kruger L., Schneider I. Compressive behaviour of ultrafine-grained AA6063T6 over a wide range of strains and strain rates // International journal of materials research. -2007. -Vol. 98, № 3. - P. 191-199.
4. Скрипняк В.А., Скрипняк Е.Г., Козулин А.А., Скрипняк В.В. Влияние структурированного поверхностного слоя на циклическую долговечность легких сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2012. - Т. 55, № 9-3. - С. 109-113.
5. Козулин А.А., Скрипняк В.А., Красновейкин В.А., Скрипняк В.В., Каравацкий А.К. Исследование физико-механических свойств ультрамелкозернистых магниевых сплавов после интенсивной пластической деформации // Известия вузов. Физика. - 2014. - Т. 57. - № 9. - С. 98-104.
6. Гаркушин Г.В., Разоренов С.В., Красновейкин В.А., Козулин А.А., Скрипняк В.А. Влияние структурных факторов на механические характеристики магниевого сплава Ма2-1 при квазистатическом и высокоскоростном деформировании // Физика твердого тела. - 2015, - Т. 57. - В. 2. - С. 321-327.



**ПРИГОТОВЛЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ НАНОПОРОШКА ZnO В РАСТВОРЕ ГЛИЦИНА**

А.К. Кутуков<sup>1</sup>, А.Ю. Годымчук<sup>1,2</sup>

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, г.Москва,  
Ленинский проспект, 4, 119049

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [Kutukov27@yandex.ru](mailto:Kutukov27@yandex.ru)

**PREPARATION OF SUSPENSIONS OF ZnO NANOPOWDER IN GLYCINE SOLUTION**

A.K. Kutukov<sup>1</sup>, A.Yu. Godymchuk<sup>1,2</sup>

Scientific supervisor: [A.Yu. Godymchuk](mailto:A.Yu. Godymchuk)

<sup>1</sup>National University of Science and Technology "MISIS", Russia, Moscow, Leninsky pr. 4, 119049

<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [Kutukov27@yandex.ru](mailto:Kutukov27@yandex.ru)

*The focus of the work was to make an attempt to prepare an aggregative-stable suspension of ZnO nanopowder with average particle size of 20-40 nm, which was prepared by plasma method in aminoacetic acid. The infrared spectrums of the solution before and after exposure to nanopowder in 2 M glycine solution was used to check the effectiveness of glycine sorption on the particle surface. It was experimentally revealed that the centrifugate, separated from the nanoparticles after incubation in 2M nanopowder surfactant solution with a particle concentration of 2, 10 and 20 wt.% during a week, had a peak height decrease from 11.1 (initial 2M glycine solution) to 9.45 ... 5.3 ... 4.5 units on the IR spectrum at a wavelength of 1250 cm<sup>-1</sup>, and the percentage of adsorbed glycine 15, 52 and 59.4 %, respectively. Selected surfactant has been efficiently adsorbed on the surface of ZnO particles and can be used to stabilize the nanoparticles in aqueous aggregative-stable suspensions.*

Обладая высокой поверхностной энергией, частицы нанопорошков при хранении, транспортировке и применении подвергаются значительной агрегации [1]. Поэтому в ряде случаев для применения наночастиц в медицине, лакокрасочной, керамической и других отраслях удобно использовать нанопорошки в виде суспензий.

Однако, при попадании в жидкие среды в зависимости от свойств и состава жидкой среды, от формы и состава наночастиц и многих других факторов наночастицы могут быть склонны как к необратимой агрегации, так и образовывать агрегативно-устойчивые лиозоли. Низкая агрегационная устойчивость наночастиц создает большую аналитическую трудность при применении суспензий, т.к. их дисперсионные (распределение частиц по размерам, средний диаметр, удельная поверхность) и электрокинетические свойства (дзета-потенциал, электрофоретическая подвижность, коэффициент диффузии) непредсказуемы и не поддаются контролю [2].

Среди всех методов создания стабильных дисперсий наночастиц (УЗ воздействие магнитное перемешивание) выделяется стабилизация с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ), использование которых при определенных условиях позволяет одновременно достичь образование на частицах плотного слоя Штерна из функциональных групп стабилизатора и усилить электростатическое отталкивание между частицами [3].

В настоящей работе предпринята попытка использования низкомолекулярной аминокислоты для стабилизации наночастиц оксида цинка в водной суспензии.

Объектом данного исследования послужил нанопорошок ZnO (20 нм), полученный плазмохимическим методом компанией Nanostructured & Amorphous Materials Inc., США.

В работе готовили суспензии нанопорошка следующим образом. В 2М раствор аминокислоты добавляли 0.1, 0.5 и 1 грамм нанопорошка ZnO, что составляет массовую концентрацию 2, 10 и 20 мас.%, соответственно (аналитические весы, погрешность  $\pm 0,0001$  г). Затем через 1 ч., 21 ч. и через неделю брали аликвоты суспензии и разделяли на центрифуге ЕВА 20 (5500 об/мин, 60 мин).

ИК-спектры отражения молекул и наночастиц в суспензии, исходном растворе ПАВ и центрифугате снимали с помощью ИК-спектрометра Thermo Nicolet 380. При исследовании каплю суспензии распределяют на подложку. Толщина поглощающего слоя составляла 0,005...0,1 мм. Для построения калибровочного графика готовили растворы глицина с концентрациями 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 моль/л. В табл.1 представлены характеристики пиков на ИК-спектрах растворов глицина, соответствующих аминокгруппе.

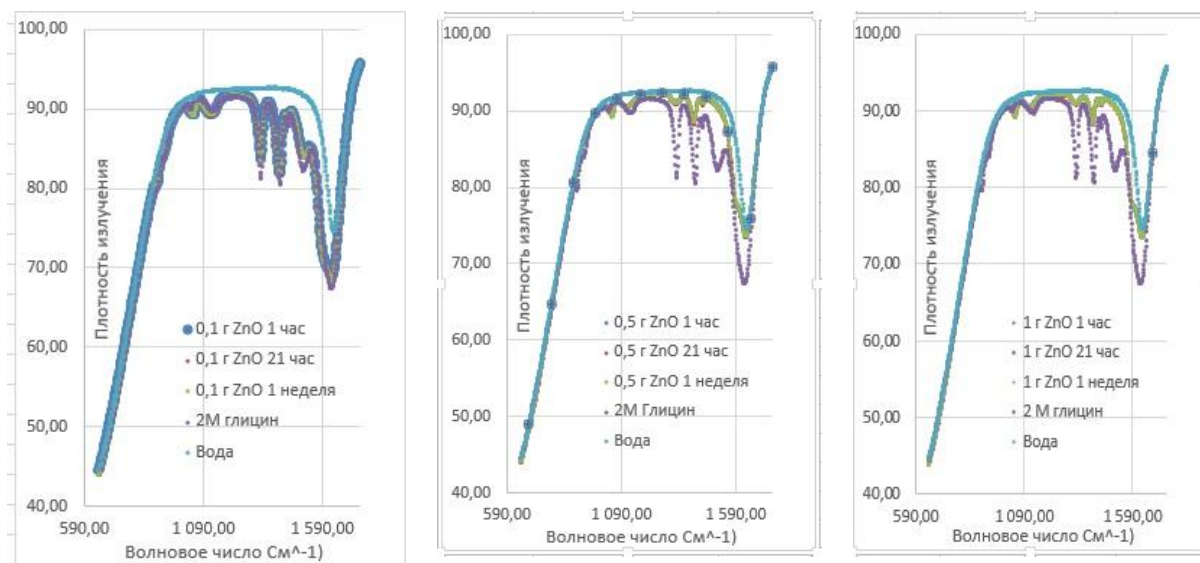
Таблица 1

Высота пиков ИК-спектра аминокгруппы растворов глицина.

Концентрация глицина в водном растворе, моль/л	Плотность излучения, см <sup>-1</sup>		
	Пик 1	Пик 2	Пик 3
0	-	0	-
0,1	-	0,1	-
0,5	0,12	0,5	0,12
1,0	0,6	1,0	0,6
1,5	1,0	1,5	1,0
2,0	1,4	2,0	1,4

На рисунках ниже представлены ИК-спектры центрифугатов, полученных при разделении суспензий с разным содержанием порошка, выдержанных в 2 М растворе глицина. Изменение высоты пиков свидетельствует об уменьшении концентрации аминокгруппы в растворе, а следовательно об эффективной адсорбции этой функциональной группы на твердой фазе в суспензии.





а)

б)

в)

Рис. ИК-спектры растворов, отделенных от нанопорошка ZnO с навеской: а) 0,1 г, б) 0,5 г и в) 1 г.

Так, после выдерживания нанопорошка в суспензиях в течение одного часа с содержанием 0,1...0,5...1,0 г высота пика при длине волны  $1250\text{ см}^{-1}$  уменьшилась от 11,1 до 9,45...5,3...4,5 единиц, соответственно, что соответствует 1,96...1,8...1,6 моль/л концентрации глицина в растворе. Таким образом, в суспензиях в течение одного часа с содержанием нанопорошка ZnO 2, 10 и 20 мас.% в адсорбируется 15, 52 и 59,4 % глицина при выдерживании в 2 М растворе ПАВ.

Экспериментально показано, что на ИК-спектрах полученных центрифугатов в течение часа зафиксировано значительное уменьшение интенсивности основных пиков, характерные для аминогруппы при  $1402$  и  $1330\text{ см}^{-1}$  в растворе ПАВа. Полученные данные свидетельствуют о том, что при выбранных экспериментальных условиях адсорбция идет только в течение первого часа, а дальше она останавливается и не изменяется, это нам показывают данные сделанные в следующих интервалах времени.

*Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ, проект № 15-03-06528\_a.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин В.Ю. Нанопорошки // Сайт <http://wnnn.moy.su>. Электронный ресурс: режим доступа <http://wnnn.moy.su/page9.htm>.
2. Годымчук А.Ю., Савельев Г.Г., Зыкова А.П. Экология наноматериалов. – Учебное пособие, Москва: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012 – 272 с.
3. Warren H. Hunt. Nanomaterials: nomenclature, novelty, and necessity // Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. – 2004. – Vol. 56. – No. 10. – P. 13-18.5

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА ДИСПЕРСНОСТЬ  
ПОРОШКА ЛИТИЕВОГО ФЕРРИТА**С.А. Ламонова, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев

Научный руководитель: зам. директора по научной работе ИНК, д.ф.-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [sal17@tpu.ru](mailto:sal17@tpu.ru)**INFLUENCE OF MECHANICAL MILLING CONDITIONS ON THE DISPERSITY OF LITHIUM  
FERRITE POWDER**S.A. Lamonova, E.N. Lysenko, A.V. Malyshev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Surzhikov

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050,

E-mail: [sal17@tpu.ru](mailto:sal17@tpu.ru)

*In this paper, the effect of mechanical milling in a planetary ball mills on dispersity of the synthesized lithium ferrite powder was investigated by laser diffraction technique. The mechanical milling of powder was carried out by two planetary ball mills: SPEX 8000M and Fritsch Pulverisette 5 for different times. The results showed that an increase in milling time leads to a slight decrease in the average particle size of the ferrite powder in case of using of both ball mills. However, only milling in a SPEX planetary mill leads to a higher homogeneity of the ferrite powder, while the milling in Fritsch causes the intensive processes of particle aggregation.*

В современной керамической технологии изготовления ферритовых материалов операциям предварительной механообработки в шаровых планетарных мельницах уделяется большое значение. Именно при такой обработке происходит измельчение и гомогенизация порошков, а также происходит механическая активация исходных реагентов, приводящая к стимуляции физико-химических процессов в порошковых материалах [1]. Так, в работах [2-5] показано, что механическая активация исходных реагентов значительно увеличивает их реакционную способность и делает возможным получение литиевых ферритов при значительно более низких температурах по сравнению с традиционным методом. Также ранее было установлено [6], что включение операции механической активации в технологический цикл получения керамики из синтезированных порошков приводит к получению литиевой ферритовой керамики с более высокой плотностью.

В данной работе исследовано влияние длительности механической обработки в шаровых планетарных мельницах различных типов на дисперсность синтезированного порошка литиевого феррита.

Приготовление образцов литиевого феррита  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  осуществлялось по стандартной керамической технологии из исходных реагентов карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в пропорции 1:5. Полученный порошок был разделен на две партии. Измельчение порошка из первой партии (образцы А) проводилось в сухом виде на мельнице SPEX 8000M с использованием шаров из карбида вольфрама. Продолжительность измельчения составляла 30, 60 и 120 минут. После каждого этапа измельчения

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

проводился анализ размера частиц методом лазерной дифракции на анализаторе Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus. Помол литиевого феррита из второй партии (образцы Б) производился на мельнице Fritsch Pulverisette 5 с шарами из карбида вольфрама в течение 60 минут.

На рисунке 1 представлено дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам для литиевого феррита из первой партии. Для порошка наблюдается узкое мономодальное распределение частиц по размерам. В таблице 1 представлены характеристики распределений частиц по размеру. Результаты показали, что с увеличением времени помола уменьшается средний размер частиц и увеличивается гомогенность ферритового порошка.

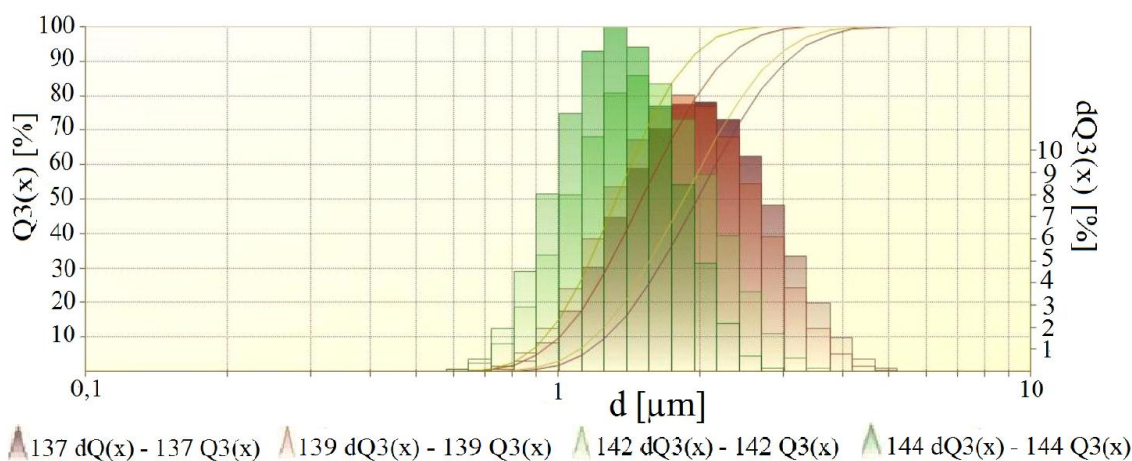


Рис. 1. Дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам для образцов А: исходный образец обозначен красным цветом, коричневым, бежевым и зеленым - помол в течение 30, 60 и 120 минут, соответственно.

Таблица 1

Распределение частиц по размеру для образцов А.

Образец	$D_{10}$ , мкм	$D_{50}$ , мкм	$D_{90}$ , мкм	$(D_{90} - D_{10})/D_{50}$
Исходный образец	$1,28 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,02$	$3,00 \pm 0,10$	0,88
Помол в течение 30 минут	$1,13 \pm 0,09$	$1,80 \pm 0,06$	$2,88 \pm 0,04$	0,97
Помол в течение 60 минут	$1,00 \pm 0,01$	$1,54 \pm 0,05$	$2,38 \pm 0,18$	0,89
Помол в течение 120 минут	$1,90 \pm 0,05$	$1,32 \pm 0,02$	$1,91 \pm 0,03$	0,77

Для образцов Б литиевого феррита также было построено дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам и произведено сравнение с образцами, измельченными в мельнице SPEX 8000M (рис. 2, табл. 2). Из представленных данных видно, что при измельчении в мельнице Fritsch Pulverisette 5 идут как процессы измельчения, так и более интенсивные процессы агрегации частиц.

Таким образом, результаты исследования показали, что механическое измельчение литиевого ферритового порошка в сухом виде в воздушной атмосфере при комнатной температуре приводит к незначительному уменьшению размеров частиц. При этом, оптимальными условиями для получения гомогенного по составу порошка литиевого феррита являются: использование механического измельчения в планетарной мельнице SPEX 8000M; время механообработки не менее 2 часов.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Полученные таким образом порошки в дальнейшем могут быть использованы для спекания литиевой ферритовой керамики.

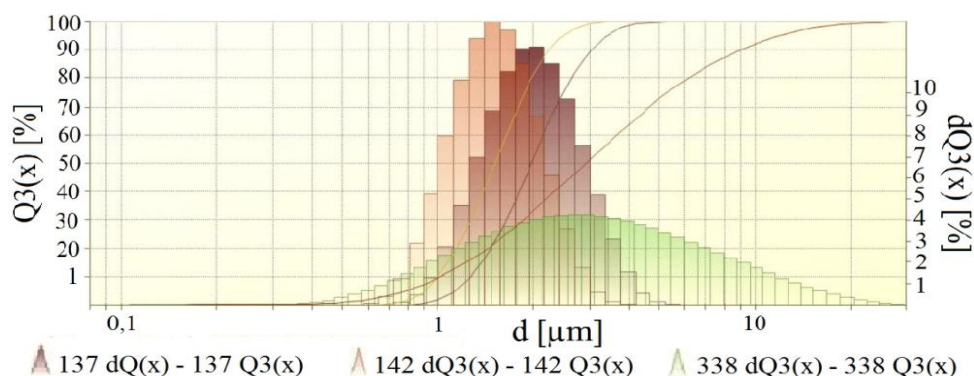


Рис. 2. Дифференциальное и интегральное распределение частиц по размерам для образцов Б: красным цветом обозначен исходный образец, зеленым - помол в мельнице Fritsch Pulverisette 5, бежевым - помол в мельнице SPEX 8000M.

Таблица 2

Распределение частиц по размеру для образцов Б.

Образец	$D_{10}$ , мкм	$D_{50}$ , мкм	$D_{90}$ , мкм	$(D_{90} - D_{10})/D_{50}$
Исходный образец	$1,28 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,02$	$3,00 \pm 0,10$	0,88
Образец после помола в мельнице Fritsch Pulverisette 5	$1,02 \pm 0,01$	$2,89 \pm 0,06$	$8,88 \pm 0,13$	2,72
Образец после помола в мельнице SPEX 8000M	$1,00 \pm 0,01$	$1,54 \pm 0,05$	$2,38 \pm 0,18$	0,89

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зырянов В.В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. – 2008. – Т.77 – №2. С. 107–136.
2. Berbenni V., Marini A., Matteazzi P., Ricceri R., Welham N.J. Solid-state formation of lithium ferrites from mechanically activated  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  mixtures // Journal European Ceramic Society – 2003. – V.23. – P. 527–536.
3. Surzhikov A.P., Lysenko E.N., Malyshev A.V., Vasiljeva O.G., Pritulov A.M. Influence of mechanical activation of initial reagents on synthesis of lithium ferrite // Russian Physics Journal. – 2012. – V.6. – P.672–677.
4. Kavanlooe M., Hashemi B., Maleki-Ghaleh H. Effect of annealing on phase evolution, microstructure, and magnetic properties of nanocrystalline ball-milled  $\text{LiZnTi}$  ferrite // Journal Electronic materials. – 2012. – V.41. – P. 3082–3086.
5. Widatallah H.M., Johnson C., Berry F.J. The influence of ball milling subsequent calcination on the formation of  $\text{LiFeO}_2$  // Journal Materials science. – 2002. – V.37. – P. 4621–4625.
6. Суржигов А.П., Франгульян Т.С., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Гальцева О.В. Исследование электропроводности пентаферрита лития // Известия вузов. Физика. – 2006. – Т.49 – №5. С. 48–51.

**ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В 3D ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ И КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ**И.Н. Лапин, Д.А. Гончарова

Научный руководитель: к.ф.м.н. В.А. Светличный

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [201kiop@mail.ru](mailto:201kiop@mail.ru)**STUDY OF NANOINCLUSIONS DISTRIBUTION IN 3D POLYMER MATRIXES USING ELECTRONIC AND CONFOCAL MICROSCOPY**I.N. Lapin, D.A. Goncharova

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svelichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [201kiop@mail.ru](mailto:201kiop@mail.ru)

*New nanomaterial's ZnO synthesized by laser ablation in liquids. Zinc oxide nanoparticles supported on natural polymer - natural cotton. Investigated the antibacterial properties of the composites. Using scanning electron microscopy, and confocal scanning microscopy, the distribution of nanoparticles on the material surface.*

С увеличением проблем бактериальных инфекций, растет потребность в разработке новых антибактериальных средств. Одно из таких средств – неорганические наночастицы (НЧ). Эксперименты показали, что ряд НЧ обладают высокой антибактериальной активностью на некоторые виды бактерий. При этом бактерицидный эффект зависит от размера, формы, морфологии, функционализации поверхности НЧ. Кроме того, использование неорганических наночастиц в качестве антимикробных агентов имеет ряд преимуществ, таких как улучшение стабильности и безопасности, отсутствия «эффекта привыкания» по сравнению с органическими антимикробными агентами [1].

Одним из перспективных антибактериальных наноматериалов являются НЧ оксида цинка, которые по сравнению, например, с НЧ серебра имеют ряд важных преимуществ – являются нетоксичными и биологически совместимыми, блокируют УФ излучение, дешевы и просты в получении. Они используются в качестве носителей лекарственных средств, косметических ингредиентов, компонентов медицинских пломбировочных материалов. Установлена антибактериальная активность НЧ ZnO против ряда важных патогенов, например, стафилококков. Полагают, что НЧ разрушают липиды и белки клеточной мембраны бактерий, что приводит к утечке внутриклеточного содержимого и в конечном итоге приводит к гибели бактериальных клеток.

Особую важность представляют разработки эффективных антибактериальных покрытий широкого спектра действия для перевязочных материалов, биоразлагаемых полимеров для регенеративной медицины, хирургических трансплантатов.



В настоящей работе методами сканирующей электронной и конфокальной лазерной микроскопии исследованы образцы композиционных материалов на основе хлопка с нанесенными НЧ оксида цинка, полученными непосредственно в дисперсии методом лазерной абляции.

В работе использовался натуральный хлопок, который на 95 % состоит из целлюлозы – полимера с химической формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$  и служит основой большинства хирургических перевязочных материалов. Коллоидный раствор НЧ ZnO был получен методом лазерной абляции металлической мишени цинка в жидкости. Методика получения и свойства коллоидного раствора описаны в [2]. Средний размер частиц составлял 10 нм для водных дисперсий и 16 нм для дисперсий в этаноле. Образцы изготавливались методом пропитки: хлопчатобумажная ткань плотностью 110 г/м<sup>2</sup> и размером 10×10 см растягивались на игольчатых опорах, при помощи пипеточного дозатора увлажнялась коллоидными растворами с НЧ так, чтобы не было избыточной жидкости и высушивались. Затем процедура повторялась до достижения необходимой концентрации наночастиц на единицу площади образца. Для ускорения процесса сушки ткань равномерно обдувалась теплым воздухом при помощи калорифера с вентилятором. Для улучшения однородности пропитывания ткань периодически переворачивали.

Исследование морфологии поверхности композитов до и после осаждения наночастиц методом сканирующей электронной микроскопии проводили на приборе Quanta 3D 200 (FEI). Образцы приклеивались на проводящий скотч для уменьшения влияния заряда. Ускоряющее напряжение и ток пучка составляли до 20 кВ и 5 мкА, соответственно. Результаты приведены на рис.1. Из рисунка видно, что на волокнах присутствуют слой агломерированных наночастицы ZnO.

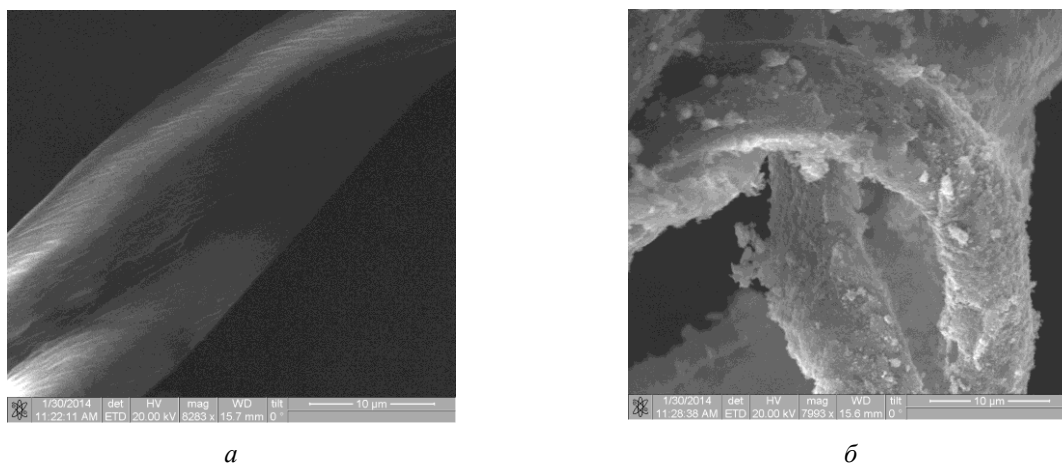


Рис. 1. СЭМ-изображения ткани до (а) и после (б) обработки водной дисперсией оксида цинка (1 мг/см<sup>2</sup> по Zn).

Сложнее проводить измерения методом сканирующей электронной микроскопии для низкоконтрастного оксида цинка при малых концентрациях. В этом случае использовался лазерный сканирующий микроскоп LSM 780 с 32 канальным GaAsP спектральным детектором с повышенной чувствительностью в красной области спектра и улучшенным соотношением сигнал/шум. Из [2] известно, что частицы ZnO обладают излучением в длинноволновой области спектра, связанным с переходами между дефектными уровнями. Исследования исходной ткани показали, что она излучает в

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

синей области с максимумом 430 нм. Таким образом, применяя разделение спектров можно выделить участки ткани, где присутствуют излучающие НЧ ZnO, что иллюстрирует рис. 2. Далее, используя функцию сканирования по Z и совмещение флуоресцентных изображений различных диапазонов спектра, мы получили реконструированное объемное изображение ткани (рис. 3). Полученные результаты показывают, что сканирующая лазерная микроскопия является эффективным инструментом в анализе композитных материалов с флуоресцирующими квантовыми точками.

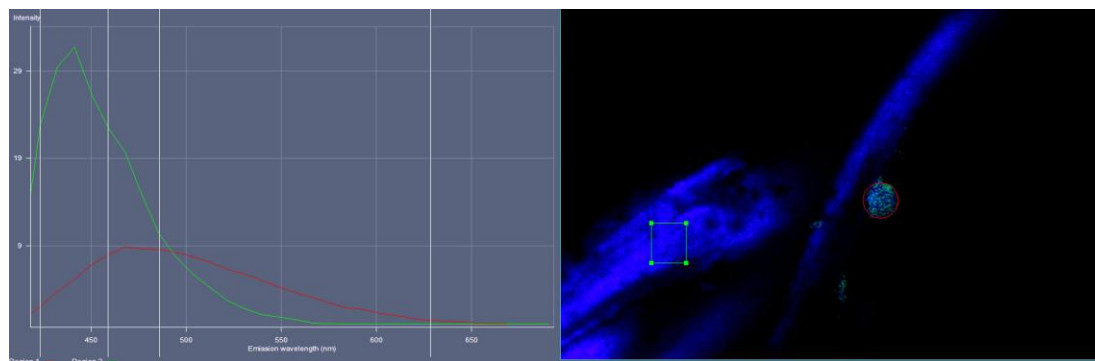


Рис. 2. Спектральные характеристики различных участков ткани, обработанной оксидом цинка.

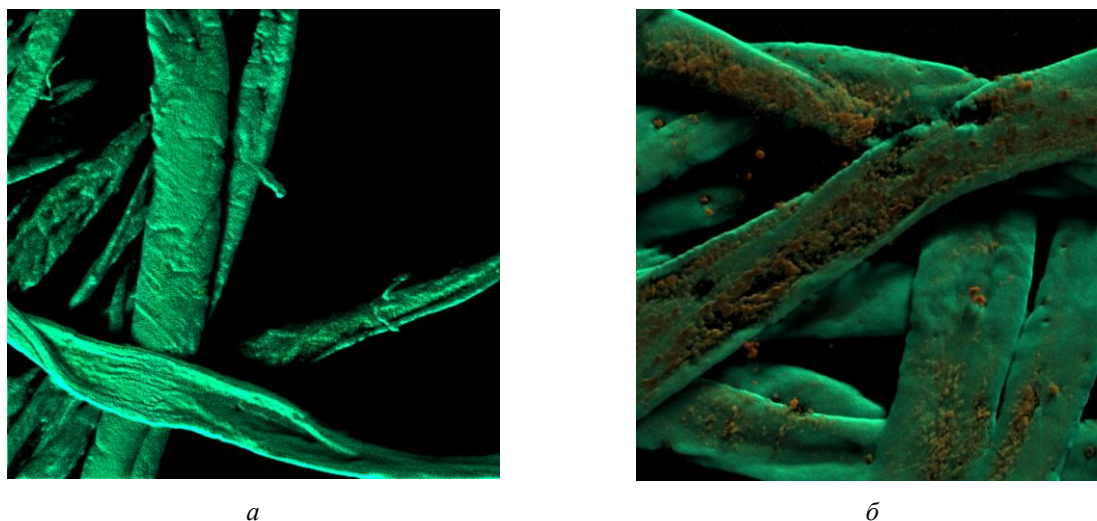


Рис. 3. Реконструированное 3D изображение ткани до (а) и после (б) обработки водной дисперсией оксида цинка ( $0,2 \text{ мг/см}^2$  по Zn)

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России № 2014/223, код проекта 727.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huh A.J., Kwon Y.J. «Nanoantibiotics»: A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era // Journal of Controlled Release. – 2011. – V. 156. – P. 128–145.
2. Светличный В.А., Лапин И.Н. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлического Zn в воде и этаноле // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 5 – С. 86–91.



**ПОРИСТАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКА  
ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Р.В. Левков<sup>2</sup>, И.А. Жуков<sup>2,3</sup>, Е.С. Дедова<sup>1,3</sup>

Научные руководители: профессор, д.т.н. С.П. Буякова, профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>3</sup>ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: [levkov.r.v@mail.ru](mailto:levkov.r.v@mail.ru)

**POROUS CERAMICS OBTAINED USING POWDER OF  
ALUMINUM HYDROXIDE**

R.V. Levkov, I.A. Zukov<sup>1,2</sup>, E.S. Dedova<sup>2,3</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.P. Byuakova, Prof., Dr. S.N. Kulkov

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesk pr., 2/4, 634055

<sup>3</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [levkov.r.v@mail.ru](mailto:levkov.r.v@mail.ru)

*Investigations of the porous ceramic powder of synthetic aluminum hydroxide obtained by the decomposition of the aluminate solution. The structure and properties of aluminum hydroxide powder, determined temperature ranges of its restructuring. The dependences of the strength and porosity of the ceramics produced from their sintering temperature.*

Среди многообразия современных материалов керамика занимает особое место благодаря ее физическим и химическим свойствам, например, высокая коррозионная стойкость, термостойкость, стойкость к радиационным воздействиям, биологическая совместимость[1-5]. Наибольшей способностью сохранять структуру и свойства в условиях воздействия агрессивных сред без деградации свойств, коррозионной и химической стойкостью, высоким значениям прочности отвечают материалы из оксида алюминия. Керамика на основе оксида алюминия с заданной пористостью, размером и формой пор должным образом соответствуют требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов, фильтрам и биоимплантам. На сегодняшний день известно множество технологических подходов, обеспечивающих необходимый объем порового пространства в керамике, среди которых наиболее распространенным является введение органических порообразующих добавок. Основным недостатком данного метода является присутствие в полученном пористом материале продуктов горения порообразователя - углерода и его соединений, что неприемлемо для материалов медицинского назначения и некоторых носителей катализаторов. Избежать присутствия посторонних примесей позволяет метод, основанный на использовании гидроксидов[5-7]. Анализ литературы показал, что в настоящее время наблюдается

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

недостаток систематических исследований, посвященных пористым керамикам полученных с использованием гидроксидов. Целью работы являлось изучение влияния структуры и свойств порошка гидроксида алюминия на структуру и свойства получаемых керамик.

Для получения пористой керамики в качестве исходного компонента выступал порошок гидратированного оксида алюминия, полученный разложением алюминатного раствора. Порошки прессовались в стальной пресс-форме при давлении до 200 МПа. Изменение объема порового пространства в керамике обеспечивалось варьированием температуры спекания образцов. Спекание прессовок осуществлялось на воздухе при температурах 1300, 1400, 1500 °С с изотермической выдержкой в течение 1 часа.

Результаты растровой электронной микроскопии показали, что порошок гидроксида алюминия состоял из ограниченных изолированных поликристаллических частиц. Частицы имели размер от 0.5 до 4 мкм, так же присутствовали единичные частицы размером до 8 мкм. Средний размер частиц составил 2.6 мкм при среднем квадратичном отклонении 1.5 мкм, рис. 1.

Согласно рентгенофазовому анализу, порошок гидроксида алюминия представлен структурной модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , находящемся в рентгеноаморфном состоянии, о чем свидетельствует высокий фон на малых углах дифракции, рис. 2.

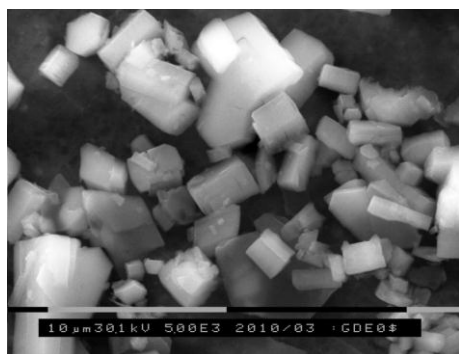


Рис. 1. РЭМ изображение порошка гидроксида алюминия

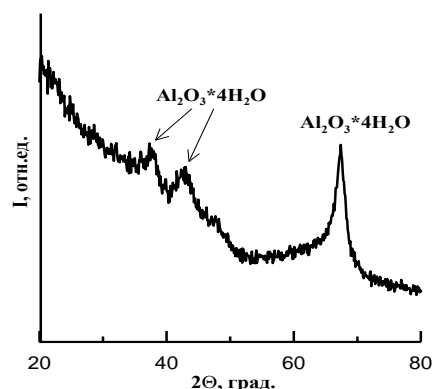


Рис. 2. Рентгенограмма порошка гидроксида алюминия

Рентгенофазовые исследования показали, что керамика, спеченная при температуре выше 1300 °С, представлена высокотемпературной модификацией  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После спекания при температуре 1300°С в структуре керамики наблюдались зерна оксида алюминия двух видов: неправильной формы и близкой к сферической. В керамиках, спеченных при температуре 1400и 1500°С, зерна оксида алюминия имели преимущественно сферическую форму. Кроме этого в структуре керамики присутствовала межчастичная пористость, которая уменьшалась по мере повышения температуры спекания, рисунок 3. В исследуемых керамиках общая пористость ( $\theta$ ) составляла 60 % при температуре спекания 1300 °С,  $\theta \approx 45$  % при температуре 1400 °С и не превышала 20 % для образцов, спеченных при температуре 1500 °С. Коэффициент усадки увеличивался от 7% до 30% с ростом температуры спекания от 1300 до 1500 °С, соответственно, рисунок 4.

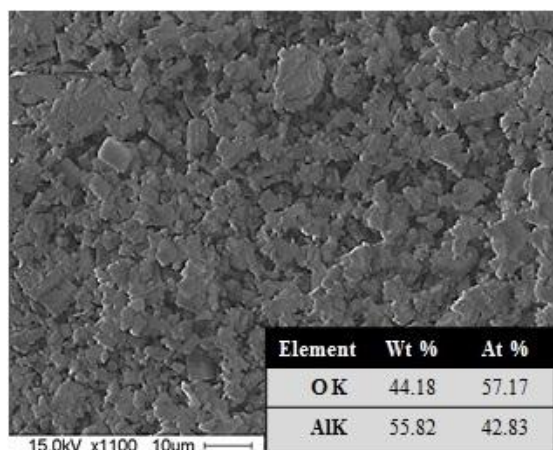


Рис.3. РЭМ изображения и элементный анализ керамик, спеченных при 1500°C.

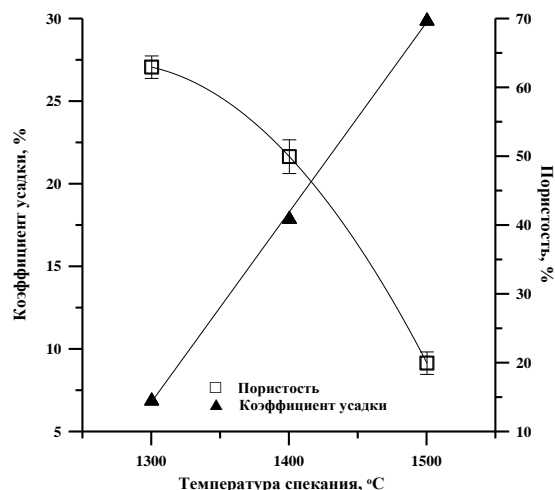


Рис. 4. Зависимость пористости и коэффициента усадки от температуры спекания

Исследования механических свойств полученных образцов керамик показали, что при увеличении температуры спекания происходит значительное увеличение прочности на сжатие с 6 МПа при 1300 °C до 800 МПа при 1500 °C, соответственно. Повышение механических свойств связано с уменьшением пористости спеченных керамик и, как следствие увеличением плотности.

Таким образом, в ходе исследований была получена пористая керамика, синтезированная с использованием гидроксида алюминия в качестве порообразователя. Необходимое значение пористости достигалось варьированием температуры спекания образцов. Увеличение температуры спекания с 1300 до 1500 °C способствовало изменению формы зерен с неправильной на сферическую. Показано, что в структуре керамики присутствовала межчастичная пористость, которая уменьшалась по мере повышения температуры спекания. Механические свойства керамики увеличивались с ростом температуры спекания.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента России МК - 5681.2014.8 и в рамках соглашения с Минобрнауки 14.575.21.0040 (RFMEFI57514X0040)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем // Соросовский образовательный журнал. - 1998. - № 6. - С. 53-59.
2. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И. Современная оксидная керамика и области ее применения / Конструкционные материалы. – 2007. – С. 4-13.
3. Козлова А.В., Жуков И.А., Буякова С.П. Структура и свойства оксид-гидроксидных материалов  $ZrO_2-Al_2O_3$  // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 12/2. – С. 172-176.
4. Буякова С.П., Жуков И.А., Козлова А.В. Структура и свойства пористой керамики  $ZrO_2-Al_2O_3$  // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 9/2. – С. 120-124.
5. Жуков И.А., Буякова С.П., Кульков С.Н., Третьяков Д.А. Пористая керамика  $ZrO_2-Al_2O_3$  // Высокие технологии в современной науке и техники. Сборник научных трудов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет; Томск, 2013. – С. 169-173.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ $ZrO_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

А.А. Леонов, А.Г. Першукова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. И.А. Божко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [laa91@tpu.ru](mailto:laa91@tpu.ru)

## INVESTIGATION OF THE MORPHOLOGY AND PARTICLE SIZE OF THE $ZrO_2$ POWDERS, OBTAINED BY CHEMICAL PRECIPITATION FROM SOLUTION

A.A. Leonov, A.G. Pershukova

Scientific Supervisor: PhD I.A. Bozhko

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

E-mail: [laa91@tpu.ru](mailto:laa91@tpu.ru)

*The paper deals with the particle size study of the zirconium oxide powders by static light scattering. Three  $ZrO_2$  powders types were prepared by chemical deposition. Properties of the samples were compared with a standard commercial  $ZrO_2$  nanopowder. The effect of dispersion conditions of aqueous suspensions on results of measuring by static light scattering particle size powders  $ZrO_2$  was studied. It was revealed that with increasing time of ultrasonic dispersing powders by chemical deposition the median diameter decreases.*

**Введение.** Разработка технологии получения наноразмерных порошкообразных материалов невозможна без достоверных данных об их морфологических и размерных параметрах. Перспективным методом определения размеров частиц и гранулометрического состава порошкообразных материалов является метод лазерной дифракции. Однако, при анализе размеров частиц порошков методом лазерной дифракции большое влияние на корректность полученных результатов оказывают условия диспергирования порошка, степень его дисперсности и концентрация частиц этих материалов в суспензиях [1]. В связи с этим, целью данной работы являлось определение методами сканирующей электронной микроскопии и лазерной дифракции морфологии и размеров частиц керамических порошков  $ZrO_2$ , полученных методом химического осаждения, а так же изучение влияния условий диспергирования пробы на результаты измерения методом лазерной дифракции.

**Материалы и методы.** Объектами исследования были керамические порошки  $ZrO_2$ , полученные методом обратного химического осаждения из водных растворов оксихлорида циркония  $ZrOCl_2$  (табл. 1), содержащего 5 масс. %  $Y_2O_3$  [2].

Таблица 1

Условия синтеза порошков  $ZrO_2$  методом химического осаждения

Обозначение	Состав раствора	Режим отжига
Образец 1	$ZrOCl_2-H_2O$	420°C – 3 часа
Образец 2	$ZrOCl_2-H_2O-C_2H_5OH$	
Образец 3	$ZrOCl_2-H_2O-C_2H_5OH$ –Полиэтиленгликоль (ПЭГ)	

Также для сравнения исследовали морфологию и размеры частиц нанопорошка  $ZrO_2$  коммерческой марки Stanford (образец 4). Анализ морфологии частиц порошков  $ZrO_2$  выполнен методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 7500F фирмы JEOL. Оценку медианного среднечислового диаметра  $d_{N50}$  частиц исследуемых порошков проводили путем непосредственного измерения размеров частиц по соответствующим СЭМ изображениям. Гранулометрический состав порошков  $ZrO_2$  определяли методом лазерной дифракции (ЛД) на анализаторе наночастиц SALD-7101. При проведении анализа методом ЛД навеска исследуемого порошка помещалась в ванну смесителя с дистиллированной водой и в течение 32 мин диспергировалась при помощи ультразвуковой установки. Измерения были выполнены в проточной ячейке с интервалом 6 минут. Для характеристики гранулометрического состава исследуемых порошков по результатам ЛД, использовали одномерный параметр – медианный объемно-весовой диаметр  $d_{V50}$ .

**Результаты и их обсуждение.** Первым этапом работы был анализ гранулометрического состава исходных воздушно-сухих порошков методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 1 представлены изображения порошков  $ZrO_2$ , которые на качественном уровне позволяют судить о морфологии и форме частиц порошков  $ZrO_2$  в сухом состоянии. Из представленных изображений видно, что во всех порошках  $ZrO_2$  (образец 1-3), полученных методом химического осаждения, присутствуют агрегаты частиц (рис. 1а, б, в) неправильной геометрической формы, имеющих трещины. Размеры формируемых агрегатов могут достигать нескольких десятков микрон. Коммерческий нанопорошок  $ZrO_2$  (образец 4) преимущественно содержит отдельные наночастицы (рис. 1г), а также в небольшом количестве агрегаты частиц произвольной формы. В ходе анализа СЭМ изображений были определены медианные среднечисловые диаметры  $d_{N50}$  частиц  $ZrO_2$  (табл. 2).

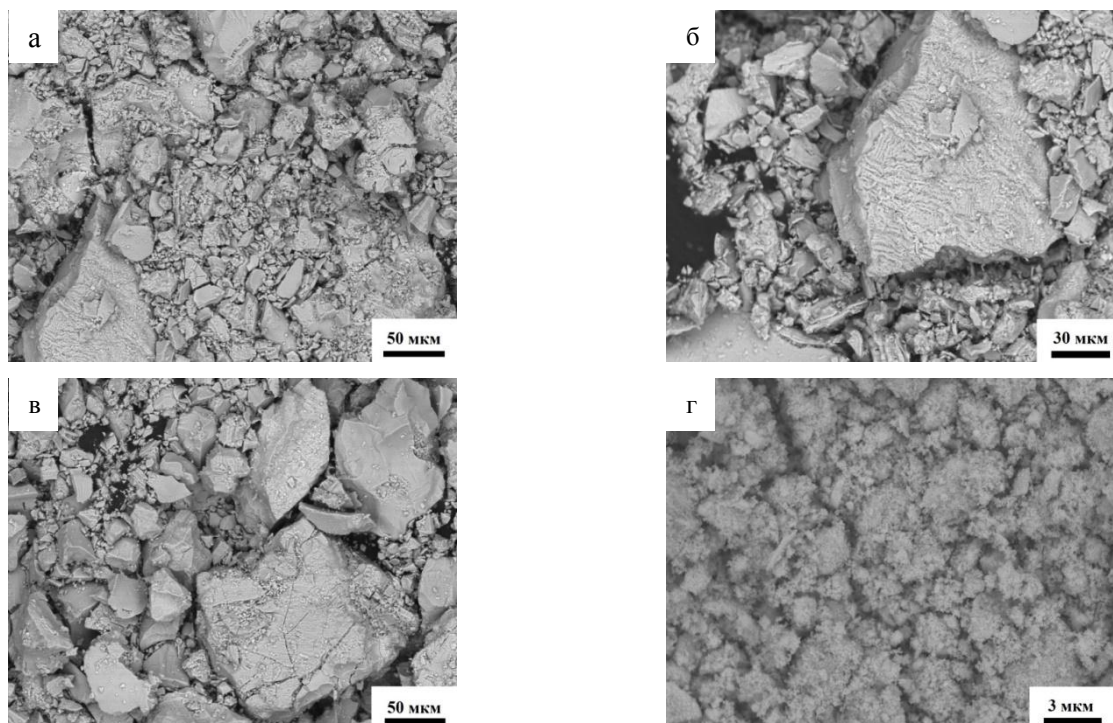


Рис. 1. СЭМ изображения порошков  $ZrO_2$ : а) образец 1; б) образец 2; в) образец 3 и г) образец 4



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Результаты исследования гранулометрического состава  $ZrO_2$  методом лазерной дифракции показали, что для образцов 1, 2 и 3 с увеличением времени ультразвукового диспергирования до 32 мин. наблюдается уменьшение медианного объемно-веса диаметра  $d_{50}^V$  (рис. 2): для образца 1 – от 10,8 мкм до 4,3 мкм, для образца 2 – от 5,7 мкм до 4,6 мкм, для образца 3 – от 7 мкм до 2,6 мкм. Медианный объемно-веса диаметр для коммерческого порошка  $ZrO_2$  (образец 4) проявляет постоянство значения на протяжении всего времени диспергирования в водной среде и составляет около 2 мкм.

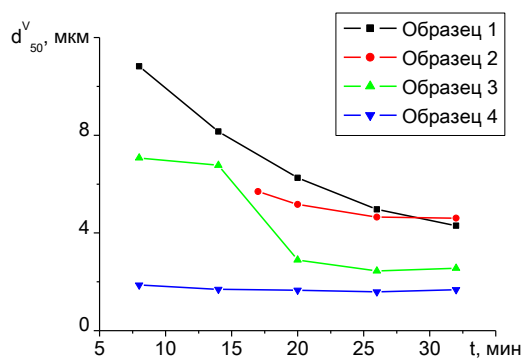


Рис. 2. Зависимость медианного объемно-веса диаметра частиц  $ZrO_2$ , измеренного методом ЛД, от времени ультразвукового диспергирования

Таблица 2

Размеры частиц порошков  $ZrO_2$ , полученные разными методами

Образец	Медианный среднечисловой диаметр частиц $d_{50}^N$ , мкм	
	СЭМ	ЛД ( $t_{\text{дисп}} = 32$ мин)
1	1,31	0,20
2	5,78	0,13
3	2,66	0,17
4	0,13	0,15

Из представленных данных видно, что для всех порошков  $ZrO_2$ , полученных методом химического осаждения, величина  $d_{50}^N$  по результатам СЭМ на порядок превышает  $d_{50}^N$ , измеренного методом ЛД. Наблюдаемый факт является свидетельством того, что в суспензии под действием ультразвука происходит разрушение агрегатов с образованием первичных частиц порошка. Для коммерческого порошка  $ZrO_2$  (образец 4) медианный диаметр  $d_{50}^N$  определенный методом СЭМ, по величине практически совпадает с таковым, измеренным методом ЛД.

**Выводы.** В ходе исследования морфологии частиц  $ZrO_2$  методом СЭМ было установлено, что все воздушно-сухие порошки, полученные методом химического осаждения из растворов, преимущественно содержат агрегаты частиц неправильной геометрической формы. Результаты метода ЛД показали, что увеличение времени диспергирования водных суспензий от 2 до 32 мин. приводит к уменьшению в 1,25-2,7 раз медианного диаметра частиц порошков  $ZrO_2$ , полученных методом химического осаждения, в результате разрушения агрегатов частиц.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимошук Е.И., Самойлов В.М., Ляпунов А.Я., Балаклиенко Ю.М., Борунова А.Б. Определение размеров частиц тонкодисперсных порошков искусственного графита методом лазерной дифракции // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78 - № 11. – С. 25 – 27.
2. Илела А.Э., Лямина Г.В., 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.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ И УЛЬТРАМИКРОННЫХ  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В ПРОЦЕССАХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА  
ВИБРОКАТОДЕ**

В.М. Липкин, Т.В. Липкина, Ю.А. Бережной

Научный руководитель: д.т.н., М.С. Липкин

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

Россия, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, 346400

E-mail: syan199165@gmail.com

**REGULARITIES OF RECEIVING NANODIMENSIONAL AND ULTRAMICRON  
ELECTROLYTIC POWDERS IN PROCESSES OF PULSE ELECTROLYSIS ON THE  
VIBROCATHODE**

V.M. Lipkin, T.V. Lipkina, Yu.A. Berezhnoy

Scientific Supervisor: Dr. M.S. Lipkin

South-Russian State polytechnic university (NPI) named after M.I. Platov

Russia, Novocherkassk, Prosvesheniya str., 132, 346400

E-mail: syan199165@gmail.com

*Creation of imitating models of process of formation of electrolytic powders of cadmium, zinc and copper is considered. It is revealed that existence of a solvation and coordination encirclement of the discharged particles is the factor providing interruption of their growth and emergence of several areas of the most probable sizes. Change of molecular and geometrical parameters of ligands can lead to rapprochement of the most probable sizes and merge of polydisperse function of distribution in the monodisperse.*

Гранулометрический состав электролитических порошков относится к важнейшим их характеристикам [1]. Формирование гранулометрического состава определяется сочетанием сложного комплекса условий их получения, включающим плотность тока [2], параметры переменного тока [3], состав электролита [3]. Дифференциальные функции распределения частиц получаемого электролитического порошка по размерам отличаются сложной формой, для которой характерны, например, асимметричность, наличие нескольких максимумов [4]. Процессы зарождения и роста частиц электролитических порошков являются случайными процессами, в связи с чем для их прогнозирования и интерпретации целесообразно использование имитационных моделей [5, 6]. В настоящей работе эти проблемы рассматриваются на примерах процессов формирования электролитических порошков меди, цинка и кадмия, получаемых из аммиакатных электролитов электролизом с виброкатодом из растворов солей и анодно синтезированных электролитов [7].

Исследования гранулометрического состава проводили на лазерном анализаторе размеров частиц Microtrack BlueWave S3500. Порошки получали электролизом в режимах постоянного и импульсного тока с виброкатодом. В качестве электролитов использовали растворы аммиакатных комплексов меди, кадмия и цинка, а также анодно синтезированные электролиты, полученные растворением анодов из соответствующего металла в растворе 1M NH<sub>4</sub>Cl.



Дифференциальные функции распределения частиц медного и кадмиевого порошков по размерам для растворов солей (рис. 1) характеризуются наличием одного максимума и асимметричностью в области больших размеров частиц, которая в большей степени выражена для кадмиевого порошка.

Для порошков меди, полученных из анодно синтезированных электролитов, характерно наличие двух выраженных максимумов в наноразмерной области (43 нм) и ультрамикронной (3,89 мкм), а также неявно выраженного максимума при 18-22 мкм. Отмеченные области значительно удалены друг от друга, что может быть связано с природой взаимодействий адатомов, из которых формируются отдельные кристаллиты частиц порошка. Эти взаимодействия являются насыщаемыми, то есть имеют сходство с таковыми для образования химической связи. Проявление этого эффекта в анодно синтезируемых электролитах по сравнению с солевыми электролитами связано, вероятно, с более значительной сольватацией и комплексообразованием.

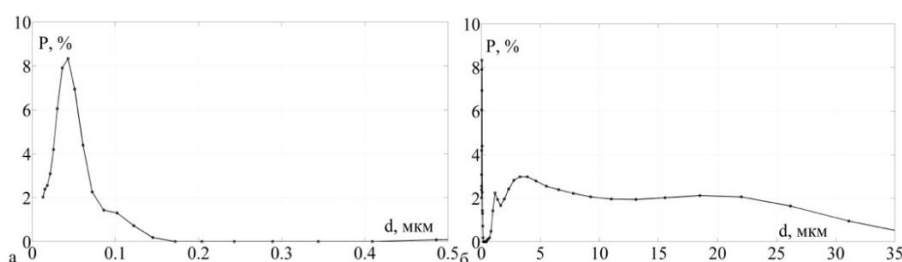


Рис. 2 Распределение частиц по размерам медного порошка, полученного из анодно синтезированного электролита в диапазонах размеров: а – до 500 нм, б – до 40 мкм

Для интерпретации полученных данных был разработан сценарий имитационной модели. Как следует из теории электрокристаллизации [8] формирование кристаллитов происходит через ряд стадий: образование адина, превращение его в адатом, диффузия адатома к месту роста, встраивание в вакансию формирующейся кристаллической структуры. Прекращение роста кристаллита происходит вероятностным образом в зависимости от его размера. Работа предложенной имитационной модели осуществляется в соответствии с итерационным алгоритмом, включающим: выявление кластеров на профиле активной поверхности, определение текущих координат границы активной поверхности, перемещение заполненных ячеек вдоль границы активной поверхности, обновление границы с учетом перемещений, заполнение приграничных ячеек, отделение некоторого количества кластеров (частиц порошка). Так как анализируемая область и приэлектродная поверхность моделируются с помощью прямоугольных ячеек, имеющих 2 состояния («заполнена» и «свободна») рассматриваемая область может быть представлена в виде бинарного изображения, представляющего собой профиль активной поверхности электрода. Для обнаружения сформировавшихся на активной поверхности частиц порошка был использован алгоритм поиска связных областей на бинарном изображении [9]. Данный подход позволяет получить в результате работы модели не только распределение частиц по размерам (размер частицы определяется как количество ячеек в кластере), но и форму профиля полученных частиц.

Вид функций распределения частиц по размерам, полученных по результатам имитационного моделирования, зависит от соотношения вероятностей возникновения и перемещения адатомов. При значительном превышении вероятности возникновения адатомов над вероятностью их перемещения функция распределения имеет один симметричный максимум, который определяется условиями отделения частиц, вследствие чего формируется монодисперсный порошок. Если вероятность появления

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

новой частицы снижается по сравнению с вероятностью перемещения адатома и вероятность отделения частицы является сигмоидальной функцией размера, на функции распределения появляется неявно выраженный дополнительный максимум. Этот максимум связан с дополнительными условиями формирования частиц, связанными с перемещением адатомов по поверхности. При увеличении параметра сигмоидальной функции второй максимум выражается явно. Это означает, что формирование отдельных, хорошо выраженных максимумов, происходит в случае зависимости вероятности отделения от размера частиц. Сравнение экспериментальных данных с результатами имитационного моделирования позволяет предположить, что для солевых электролитов реализуются условия снижения вероятности перемещения адатомов по поверхности. Объяснением этому может быть более полная десольватация разряжающихся ионов, что и снижает поверхностную подвижность адатомов. Напротив, в анодно синтезированных электролитах сольватная оболочка сохраняется дольше и обеспечивает дополнительное удерживание частиц, что и выражает сигмоидальная функция распределения.

Таким образом, наличие сольватной и координационной оболочки разряжающихся частиц является фактором, обеспечивающим прерывание их роста и появление нескольких областей наиболее вероятных размеров. Изменение молекулярно-геометрических параметров лигандов может приводить к сближению наиболее вероятных размеров и слияние полидисперсной функции распределения в монодисперсную.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков Б.С., Порошки для порошковой металлургии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.naukaspb.ru>.
2. Orhan G., Naci G., Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell // Powder Technology. – 2010.–Vol. 201. – P. 57–63.
3. Nekouie R. K., Rashchi F., Joda N. N., Effect of organic additives on synthesis of copper nano powders by pulsing electrolysis // Powder Technology.– 2013.– Vol. 237.– P. 554–561.
4. Xue J., Wu Q., Wang Z., Yi S., Function of additives in electrolytic preparation of copper powder // Hydrometallurgy.– 2006.– Vol. 82.– P. 154–156.
5. Строгалева В. П., Толкачева И. О. Имитационное моделирование. – М.: МГТУ им. Баумана, 2008. — 297 с.
6. Sedov A. V., Lipkin M. S., Lipkin S. M., Onyshko D. A., Lytkin N. A., Rarova N. V., Nondestructive carbon content express-control in steels and alloys [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4901498>.
7. Рыбалко Е.А. Липкин М.С. Липкин В.М. Науменко А.А. Шишка В.Г. Получение металлических порошков из анодно-синтезированных электролитов // Результаты исследований - 2011 : материалы 60-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, науч. работников, аспирантов и студентов / Южно-Российский государственный технический университет (НПИ) - Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2011. – С. 218-219.
8. Антропов Л.И., Теоретическая электрохимия.– М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
9. Pham D. L., Xu C., Prince J. L., Current Methods in Medical Image Segmentation // Annual Review of Biomedical Engineering. – 2000. –Vol. 2. – P. 315—337.

**ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНИСТОГО  
НОСИТЕЛЯ ДО И ПОСЛЕ ЕГО ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ  
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

И.А. Лысак, Г.В. Лысак

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Т.Д. Малиновская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [lysakia@tpu.ru](mailto:lysakia@tpu.ru)

**INFRARED SPECTROSCOPY OF POLYPROPYLENE FIBROUS CARRIER BEFORE AND  
AFTER ITS SURFACE MODIFICATION WITH METAL NANOPARTICLES**

I.A. Lysak, G.V. Lysak

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.D. Malinovskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [lysakia@tpu.ru](mailto:lysakia@tpu.ru)

*In this paper, we propose the IR spectroscopy study of the molecular and supramolecular structure of polypropylene fiber when used as a metal nanoparticle carrier, as illustrated by nanoparticles of tin dioxide. The paper shows that the metal-oxygen valence vibration bands appears in IR spectra due to modification. At the same time, the carrier material stays stereoregular with a helical structure.*

Полипропиленовые волокнистые материалы, полученные способом аэродинамического диспергирования расплава, обладают рядом уникальных свойств, и активно изучаются различными методами. В последнее время успешно продвигаются работы по созданию фильтровальных материалов, поверхностно модифицированных активными металлсодержащими наночастицами. К таким материалам относится, в частности, полипропиленовый волокнистый носитель (ПВН) с закрепленными на его поверхности наночастицами  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  [1]. Строение и свойства модифицированных материалов, а, следовательно, функциональные возможности и области их применения во многом зависят от технологии их приготовления [2]. Поэтому возникает необходимость тщательного исследования каждого продукта, полученного новым способом. В настоящей работе представлены результаты изучения методом ИК спектроскопии молекулярной и надмолекулярной структуры ПВН и системы «наночастицы диоксида олова – полипропиленовый волокнистый носитель».

Исходя из предположения, что характерные спектроскопические свойства носителя не меняются при модифицировании, следует начать рассмотрение с краткой характеристики колебательных спектров базового продукта, а затем приступить к анализу изменений, наблюдаемых в спектрах после модифицирования поверхности ПВН. В спектре исходного материала в области  $1200\text{--}800\text{ см}^{-1}$  наблюдается несколько сильных и средних полос поглощения характеристических групповых частот

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

валентных колебаний СН группы, симметричного деформационного колебания  $\text{CH}_2$  группы ( $\nu=1435 \text{ см}^{-1}$ ), антисимметричного деформационного колебания  $\text{CH}_3$  группы ( $\nu=1454 \text{ см}^{-1}$  и  $1460 \text{ см}^{-1}$ ), симметричного деформационного колебания  $\text{CH}_3$  группы ( $\nu=1380 \text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах носителя также присутствуют ярко выраженные полосы поглощения 1366, 1330, 1305, 1295 (плечо), 1258, 1228, 1103, 1045, 995, 895, 842 и  $810 \text{ см}^{-1}$ , которые свидетельствуют об изотактической структуре материала носителя [3]. Относительное содержание различных конформеров оценивалось по отношению оптической плотности в максимуме полос поглощения  $840 \text{ см}^{-1}$ ,  $973 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $840 \text{ см}^{-1}$ , характерная для спектра ПВН, определяет количество цепей, состоящих из чередующихся транс-гош-конформеров  $(\text{T-G})_n$   $n>10$ . Полоса  $973 \text{ см}^{-1}$  характеризует содержание конформеров  $(\text{T-G})_n$   $n>4$  в аморфных областях высокомолекулярного кристаллизующегося полимера. Наличие сегментов в спиральной конформации подтверждает полоса поглощения  $998 \text{ см}^{-1}$ . Свернутая конформация, которая идентифицируется по полосе  $1155 \text{ см}^{-1}$ , отсутствует. Отнесение интенсивности полосы  $973 \text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы  $840 \text{ см}^{-1}$  показало, что в микроструктуре носителя преобладают длинные сегменты ( $n>10$ ) в спиральной транс-гош конформации, которые приводят к возникновению протяженных ламелярных структур, образующих в объеме полимера протяженные агрегаты в виде сетки.

Известно, что при высокотемпературном диспергировании расплава полипропилен подвергается интенсивной термодеструкции. Ее следствием является образование в материале структурных дефектов, в том числе не характерных для исходного полимера непредельных и кислородсодержащих функциональных групп, таких как гидроперекисные, карбонильные, эфирные и др.

При анализе ИК-спектров на поверхности носителя обнаружены полосы поглощения в области  $1720 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие валентным колебаниям группы  $\text{C=O}$ , свидетельствующие об образовании кислородсодержащих центров, а также полосы поглощения в области  $2500\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3400\text{--}3460 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям ОН-группы, и полосы поглощения в области  $1620 \text{ см}^{-1}$  и  $2130 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения  $1620 \text{ см}^{-1}$  соответствует внутримолекулярному деформационному колебанию молекулы воды, которое заключается в изменении угла между ОН-связями. Полоса при  $2130 \text{ см}^{-1}$  отнесена к составному колебанию: деформационное вместе с либрационным. Либрационные колебания молекулы воды являются межмолекулярными и связаны с вращением молекулы и вращательным колебаниям воды, что не противоречит данным, опубликованным в работе [4].

Также был проведен спектральный анализ образца исходного материала, который был осушен посредством выдержки в бюксе с  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Существенным отличием, по сравнению с исходным полипропиленовым волокнистым материалом, является уменьшение в ИК - спектрах данного образца широкой полосы поглощения с максимумом при  $3400\text{--}3460 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям ОН-группы и полос поглощения в области  $1620 \text{ см}^{-1}$  и  $2130 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих деформационным и либрационным колебаниям воды.

ИК-спектры, высушенных при комнатной температуре ( $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) образцов носителя, содержащих на поверхности гидратированные оксиды олова, кроме полос поглощения, относящихся к изотактическому полипропилену, содержат полосы поглощения с несколькими максимумами:  $427,5 \text{ см}^{-1}$ ,  $440,4 \text{ см}^{-1}$ ,  $506,5 \text{ см}^{-1}$ ,  $605,6 \text{ см}^{-1}$ . Все они могут быть определены, как полосы поглощения, принадлежащие к валентным колебаниям металл – кислород ( $\nu_{\text{O-Sn-O}}$ ), которые можно рассматривать как колебания связей

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Sn–O с разной координационной насыщенностью олова. Частота колебаний уменьшается с увеличением координационного числа катиона на поверхности оксида. Пик с максимумом при  $1259\text{ см}^{-1}$  может характеризовать деформационные колебания гидроксогрупп, координированных ионом металла. Существенным отличием по сравнению с исходным полипропиленовым волокнистым материалом является также увеличение в ИК-спектрах интенсивности широкой полосы поглощения в области  $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $3400\text{--}3460\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям OH-групп и молекулярной воде, и полосы деформационных колебаний OH-групп с максимумом  $1620\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ . При этом в ИК-спектрах исчезают полосы поглощения неионизированной карбоксильной группы и появляются две новые полосы  $1535\text{ см}^{-1}$  и  $1442\text{ см}^{-1}$  (антисимметричные и симметричные колебания группы  $\text{COO}^-$ ), что связано с вовлечением карбонильной группы в координацию с оловом. Значение разности  $\Delta = [\nu_a(\text{CO}_2) - \nu_s(\text{CO}_2)]$  указывает на образование хелатного комплекса, в котором карбоксильная группа является бидентатным лигандом, который координируется ионом металла посредством донорных атомов кислорода [5].

ИК-спектр системы «наночастицы диоксида олова – полипропиленовый волокнистый носитель» содержит ярко выраженные полосы поглощения  $1366$ ,  $1330$ ,  $1305$ ,  $1295$  (плечо),  $1258$ ,  $1228$ ,  $1103$ ,  $1045$ ,  $995$ ,  $895$ ,  $842$  и  $810\text{ см}^{-1}$ , которые свидетельствуют об изотактической структуре материала носителя. Отношение интенсивности полосы  $973\text{ см}^{-1}$  к интенсивности полосы  $840\text{ см}^{-1}$  в исходном и модифицированном образце осталось без изменения. Следовательно, в микроструктуре носителя после закрепления наноразмерного диоксида олова остались преобладать длинные сегменты ( $n > 10$ ) в спиральной транс-гош конформации.

Таким образом, проведенное исследование показывает изменения в молекулярной структуре полимера в результате его модифицирования, которые отражаются появлением в ИК спектрах новых полос, не перекрывающихся полосами исходного образца. Выявлено, что после модифицирования материал носителя сохраняет свою спирально-цепочечную конформацию и остается стереорегулярным. Таким образом, материал носителя в процессе модифицирования не подвергается деструкции и, сохраняя исходный комплекс свойств, приобретает новые функциональные характеристики, обусловленные наличием активных наночастиц на поверхности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lysak I.A., Lysak G.V., Malinovskaya T.D., Sachkov V.I. Microwave-assisted synthesis of tin dioxide nanocrystals on the surface of polypropylene melt-blown nonwovens // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 880. – P.195-198
2. Перепелкин К.Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы / монография. – Изд-во СПГУТД. Санкт-Петербург. – 2008. – 354 с.
3. Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. Химическая модификация полипропилена и его производных. – Томск: Издательство томского университета, 1988. – 180 с.
4. Chaikovskaya O.N., Petrova A.Y., Malinovskaya T.D., Artyushin V.R. Spectral investigation of photochemical properties of polypropylene microfiber // *Optics and Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 114(1). – P.78-82.
5. Накамото К. ИК и КР спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. 1991. – 536 с.

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ  
НАНОПОРОШКОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ**Д.В. Лысов, Э.Л. Дзидзигури

Научный руководитель: к.т.н. Э.Л. Дзидзигури

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 4, 119049

E-mail: lysovdv@gmail.com

**SIZE EFFECT ON COBALT AND NICKEL NANOPOWDER OXIDATION**D. V. Lysov, E. L. Dzidziguri

Scientific Supervisor: E. L. Dzidziguri

National University of Science and Technology "MISIS", Russia, Moscow, Leninsky pr., 4, 119049

E-mail: lysovdv@gmail.com

The oxidation of cobalt and nickel nanopowders in air and under heating are investigated. Nanopowders are obtained by the chemical deposition of hydroxides from salt solutions with their subsequent reduction in hydrogen flow at various temperatures.

Анализ литературных данных показал, что определение причин влияния размерных и структурных факторов на реакционную способность вещества является одной из фундаментальных задач химии твердого тела. Известно [1 - 3], что нанопорошки металлов проявляют повышенную химическую активность по сравнению с компактным металлом и крупными промышленными порошками в процессах горения, спекания, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Одной из главных проблем, с которой сталкиваются при изучении свойств нанопорошков, является стабилизация наночастиц, что может быть достигнуто путем нанесения на их поверхность различного рода пассивирующих слоев. В наиболее простых случаях достаточным условием предотвращения быстрого окисления наночастиц металлов и их самопроизвольного спекания является пассивирование в атмосфере азота. При этом происходит формирование на поверхности частиц оксидного слоя, толщина и структура которого определяются природой и дисперсностью металла, а также условиями процесса пассивирования (скорость увеличения парциального давления кислорода или напуска воздуха, присутствие паров воды, температура и др.) [1 - 3].

При дальнейшем хранении нанопорошков в условно герметичной упаковке происходит ряд процессов, среди которых можно указать увеличение толщины и изменение состава и структуры оксидного слоя частиц, агломерирование порошков, рекристаллизация металла. Под условно герметичной упаковкой следует понимать стеклянную тару с притертой крышкой (бюкс).

Объектами исследования являлись нанопорошки никеля и кобальта, полученные методом химического осаждения, который заключается в осаждении гидроксидов металлов Ni и Co из растворов их солей  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с помощью осадителя. В качестве осадителя использовали раствор NaOH 10% мас.долей. Осажденные порошки гидроксидов восстанавливались в атмосфере водорода при разных температурах до влажности отходящих газов менее 5%. Затем порошок



пассивировался в атмосфере технического азота (содержание кислорода 0,4 %) при комнатной температуре.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Микрофотографии порошков никеля и кобальта непосредственно после получения представлены на рисунке 1

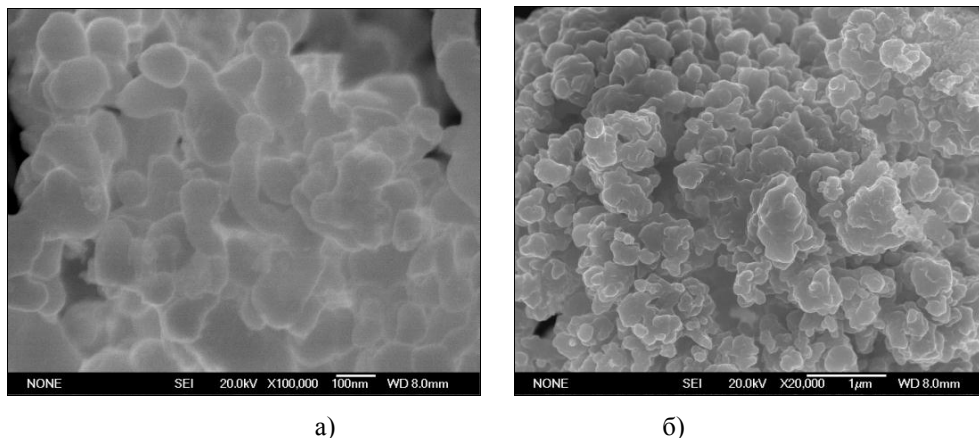


Рис.1. СЭМ изображение нанопорошков Co и Ni, восстановленных при 300 °С

Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что форма частиц нанопорошка кобальта близка к сферической. Наблюдаются отдельные наночастицы, но чаще они образуют агрегаты или соединены с соседями контактными перешейками. (рис.1а).

Форма частиц нанопорошка никеля тоже близка к сферической, но они более агрегированы, чем наночастицы кобальта, и перешейки более толстые (рис.1б).

Таблица 1

Характеристики дисперсности и процесса окисления нанопорошков никеля и кобальта

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер агрегатов (анализ СЭМ-изображений), нм	Размер нанопорошка (анализ СЭМ-изображений), нм	Содержание кислорода в образце после восстановления, масс. %	Температура начала окисления нанопорошков, °С
Ni200	12±1	56±5	39±5	1,53	160
Ni300	6±1	115±2	168±2	0,74	165
Ni400	5±0,5	140±2	217±1	0,59	170
Co200	18±2	38±5	50±5	19,90	235
Co300	13±1	52±5	140±2	10,07	285
Co400	5±0,5	140±2	196±1	8,02	300

С увеличением температуры восстановления агрегированность нанопорошков обоих металлов увеличивается. Возрастает также средний размер частиц. Результаты расчёта средних размеров частиц и

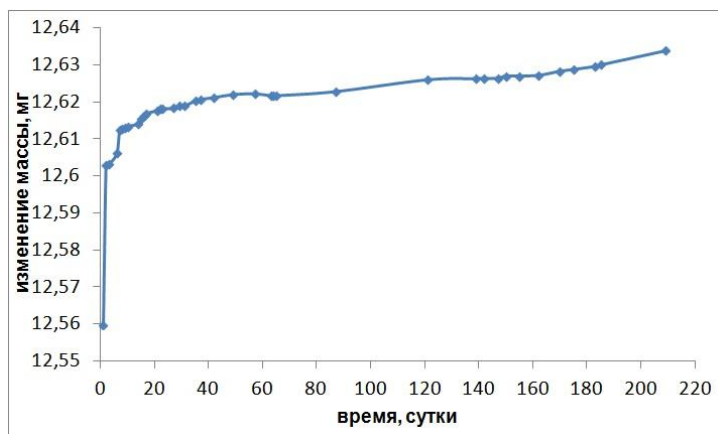


## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

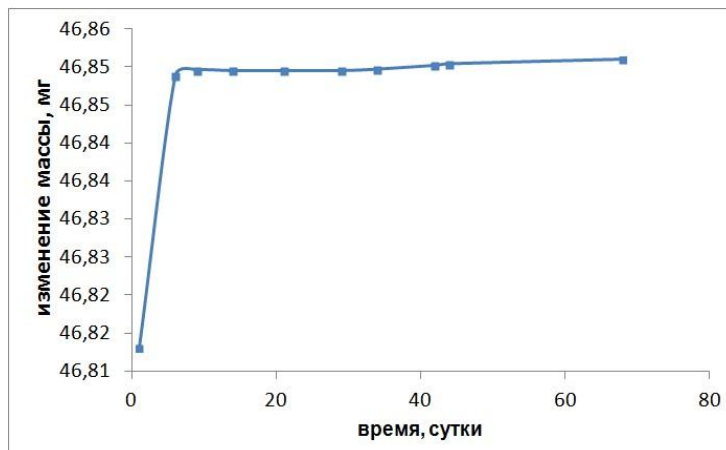
гистограммы распределения частиц по размерам, построенные по данным электронной микроскопии, представлены в таблице 1 и на рисунке 2, соответственно.

На рисунке 2 приведен результат исследования кинетики окисления нанопорошка кобальта восстановленного при 300 °С при хранении на воздухе в течение 200 суток. Процесс окисления образца интенсивно протекает в течение 10 дней и практически прекращается спустя 115 дней.

Окисление нанопорошка никеля, восстановленного при 300 °С, при хранении на воздухе в течение 70 суток представлено на рис.2б. Интенсивное окисление происходит в течении первых 6 суток, после чего прекращается.



а



б

Рис. 2. Кинетика окисления нанопорошков кобальта (а) и никеля (б), восстановленных при 300 °С, при хранении в условно герметичной упаковке

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: КДУ, 2006. – 333 с.
2. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 431 с.
3. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 365 с.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОДИФИКАТОРА НА СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОВОЛОКОН ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ**С.О. Магомадова, Е.Н. Грязнова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Л.Н. Шиян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: t\_elena@mail2000.ru

**THE INFLUENCE OF CONCENTRATION MODIFIER ON THE STRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF MODIFIED NANOFIBERS ALUMINUM OXYHYDROXIDE**S.O. Magomadova, E.N. Gryaznova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.N. Shiyan

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

E-mail: t\_elena@mail2000.ru

*It was shown that the concentration of the modifier (manganese ions (II)) significantly affects the structural properties of the modified aluminum oxyhydroxide. In the phase composition of the samples modified and reduced content hydroxid and oxyhydroxide aluminum phases, which leads to a drop of the specific surface area from 196,16 to 10,78 m<sup>2</sup>/g. In the modified heating samples in air joint formed of aluminum oxide and manganese phase - MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and in the sample with the highest content of manganese oxides, manganese own found - Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The presence of manganese oxide phases making a modified aluminum oxyhydroxide promising as a catalyst for the oxidation of organic and inorganic compounds.*

Наноразмерные частицы все шире используются в медицине, электронике, триботехнике, катализе [1]. Например, многокомпонентные наночастицы служат основой при создании лекарственных препаратов нового поколения, построенных на новых принципах, выполняющих роль не только носителя лекарств, но и функциональной части лекарственного препарата. Нановолокна оксигидроксида алюминия (AlOOH) используют для изготовления перевязочных материалов, обладающих высокой эффективностью при лечении ран и ожогов. На основе этих волокон разработаны сорбенты для очистки воды от микроорганизмов и вирусов [2]. Известно, что область применения наночастиц определяется их свойствами, поэтому получение наночастиц с новыми свойствами является актуальным направлением науки и техники. Придание новых свойств оксигидроксиду алюминия можно за счет его модифицирования. Ввиду очень малых размеров данного материала поверхностное модифицирование не может быть осуществлено, однако объемное модифицирование в процессе непосредственного синтеза данного материала можно осуществить. В работе [3] подробно описана методика модифицирования оксигидроксида алюминия ионами марганца (II). В качестве модификатора был выбран марганец так как этот металл является активным компонентом в катализаторах окисления органических и неорганических веществ [4,5], что позволит предать оксигидроксиду алюминия каталитические свойства.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Целью настоящей работы является установление зависимости изменения структурных и функциональных свойств модифицированного оксигидроксида алюминия от концентрации модификатора в его составе.

Таблица

Фазовый состав марганецсодержащих катализаторов

№ образца	Содержание Mn в образце, %	Режим обработки	Фазовый состав	Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г
0	-	Просушенный в токе воздуха при 105 °С	Al(OH) <sub>3</sub> , γ-AlOOH, Al	196,16
1	3,2		γ-AlOOH, Al	110,1
2	5,7		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, Al	25,29
3	10,5		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, Al	10,78
0a	-	Обработан в токе воздуха при 850 °С	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	170,0
1a	3,2		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ромбоэдр), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд), MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	128,0
2a	5,7		MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , σ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,0
3a	10,5		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд), Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,0

Метод получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой [3]. В качестве исходного материала использовали нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника в среде аргона с добавлением кислорода из расчета 0,05 г на 1 г алюминиевой проволоки. Такие условия позволяют получить пассивированные порошки с содержанием активного алюминия не менее 85 мас. %. Синтез и модифицирование нановолокон AlOOH проводили в водном растворе соли сульфата марганца, с различной концентрацией ионов марганца в растворе. Подробная методика получения модифицированных образцов оксигидроксида алюминия изложена в работах [3]. Для получения нановолокон AlOOH с различным содержанием ионов марганца, концентрацию нанопорошка алюминия, используемого для синтеза, сохраняли постоянной (0,375 мг/л), а содержание ионов Mn (II) в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 1000 мг/л. Количественное содержание ионов марганца в модифицированных нановолокнах определяли методом химического анализа, согласно ГОСТ 4974-72. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра MiniFlex 600 (Япония, Rigaku) с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения (λ=1,5418 Å). Условия съемки: скорость сканирования 2 град/мин, диапазон углов сканирования 2Θ: от 10 до 100 град. Интерпретацию фазового состава проводили с использованием баз данных PDF-2, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

По методике, приведенной в работе [3], были приготовлены образцы оксигидроксида алюминия с различной концентрацией ионов марганца (II). В таблице приведены результаты рентгенофазового анализа и значение величины площади удельной поверхности полученных образцов в зависимости от режимов термической обработки.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Из таблицы видно, что в синтезированных образцах, просушенных при 105 °С (образцы 0–3), присутствует фаза непрореагировавшего алюминия и фазы оксигидроксида алюминия с различным содержанием воды. Соединения марганца в данных образцах не обнаружены. Величина площади удельной поверхности снижается с увеличением концентрации модификатора с 196,16 до 10,78 м<sup>2</sup>/г. Такое снижение величины площади удельной поверхности связано с введением ионов марганца (II) в структуру оксигидроксида алюминия, что ведет к изменению фазового состава. С увеличением концентрации марганца в образцах снижается вероятность образования фаз обладающих большей площадью удельной поверхностью такие как  $\text{AlOOH}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , что видно по фазовому составу модифицированных образцов.

Согласно литературным данным, приведенным в работе [6], для получения смешанных оксидных структур алюминия и марганца ( $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) термоактивацию проводят путем прогрева при 850 °С в атмосфере воздуха. Результаты рентгенофазового анализа образцов прокаленных на воздухе, показали, что в зависимости от концентрации ионов марганца (II) в образце и начального фазового состава формируются различные структуры оксидов алюминия. Для образца 1а с содержанием марганца 3,2 мас. % формируется смесь оксидов – ромбоэдрического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд). Для образца 2а с содержанием марганца 5,7 мас. % формируется нестехиометрическая по кислороду  $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для образца 3а с содержанием марганца 10,5 мас. % формируется  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Методом РФА показано, что в присутствие соединений марганца образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит при температуре 850 °С, что на 200–250 °С ниже обычных температур его образования. Следует отметить, что для образцов 4 и 5 после прокаливания на воздухе обнаружена структура шпинели  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ , а для системы, содержащей 10,5 мас. % ионов марганца (II) только оксиды марганца.

*Работа выполнена в рамках ГЗ «Наука» 7.1326.2014.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.
2. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Сизов С.В., Даниленко Н.Б., Лернер М.И., Теппер Ф., Каледин Л. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 102–107.
3. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Лобанова Г.Л., Яворовский Н.А. Взаимодействие нанопорошка алюминия с водным раствором соли марганца (II) // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 211–215.
4. Окислительная димеризация метана в этилен на оксидных марганецсодержащих системах / С.И. Галанов, А.И. Галанов, М.Ю. Смирнов, О.И. Сидорова, Л.Н. Курина // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 126–130.
5. Марганецсодержащие катализаторы переработки попутных нефтяных газов в олефины / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.А. Литвак, К.А. Косырева // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 124–128.
6. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 133–139.

**ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОМОДУЛЬНОГО СПЛАВА  
Ti-40 мас.%Nb ЗА СЧЕТ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ  
ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

А.М Майрамбекова, И.А. Глухов, Г.В Хомякова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: [aikol0708@mail.ru](mailto:aikol0708@mail.ru)

**INCREASE OF MECHANICAL PROPERTIES OF THE LOW-MODULE  
Ti-40 wt.% Nb ALLOY DUE TO OF GRAINS SEVERE PLASTIC DEFORMATION**

A.M. Mairambekova, I.A. Gluhov, G.V. Khomyakova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

Institute of strength physics and materials science SB RAS, Russia, Tomsk, Academic ave., 2/4

E-mail: [aikol0708@mail.ru](mailto:aikol0708@mail.ru)

*The paper is devoted to investigation of the Ti-40 mass % Nb alloy after two-stage severe plastic deformation (SPD) (abc-pressing in a press-mold in combination of rolling). The mechanical properties were investigated. The formation of ultrafine-grained structure during SPD increases the microhardness in 1.5 times in compared to coarse grained state.*

**Введение.** На сегодняшний день к материалам, используемым для изготовления медицинских имплантатов, применяются довольно жесткие требования по биосовместимости с организмом и по соответствию их механических свойствам костной ткани [1]. Сплавы системы Ti-Nb являются биосовместимыми и при определенном содержании ниобия (40 мас. %.Nb) имеют достаточно низкий модуль упругости. Проблема повышения механических свойств сплава может быть успешно решена за счет формирования ультрамелкозернистого (УМЗ) и наноструктурированного состояния при интенсивной пластической деформации (ИПД).

**Объекты и методика эксперимента.** В качестве материала был выбран сплав Ti-40 мас.% Nb. Образцы сплава нагревали до температуры 1000°C в течение 3 час в атмосфере аргона и затем закаливали в воду. Для формирования УМЗ состояния и тем самым повышения механических свойств образцы подвергали комбинированной двухэтапной интенсивной пластической деформации [4]. На первом этапе деформирование происходило по схеме abc- прессованием в пресс-форме в интервале температур 500-400°C. На втором этапе образцы нагревали до 350°C в течение 15 мин., после чего подвергали многоходовой прокатке в ручьевых валках при комнатной температуре.

**Результаты и обсуждения.** Исследования образцов после закалки, проведенные на оптическом микроскопе, показали, что микроструктура сплава представлена равноосными зёрнами β-фазы, размер



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

которых изменяется в пределах 400-800 мкм. В объеме зерен  $\beta$ -фазы наблюдаются игольчатые включения мартенситной структуры, характерные для метастабильных  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -фаз (рис. 1а). Формирование данных фаз свойственно для закаленных с высокой скоростью охлаждения сплавов титана и ниобием [5].

Абс-прессование в пресс форме привело к образованию большого количества полос локализованной деформации в структуре сплава и к измельчению структуры (рис.1б).

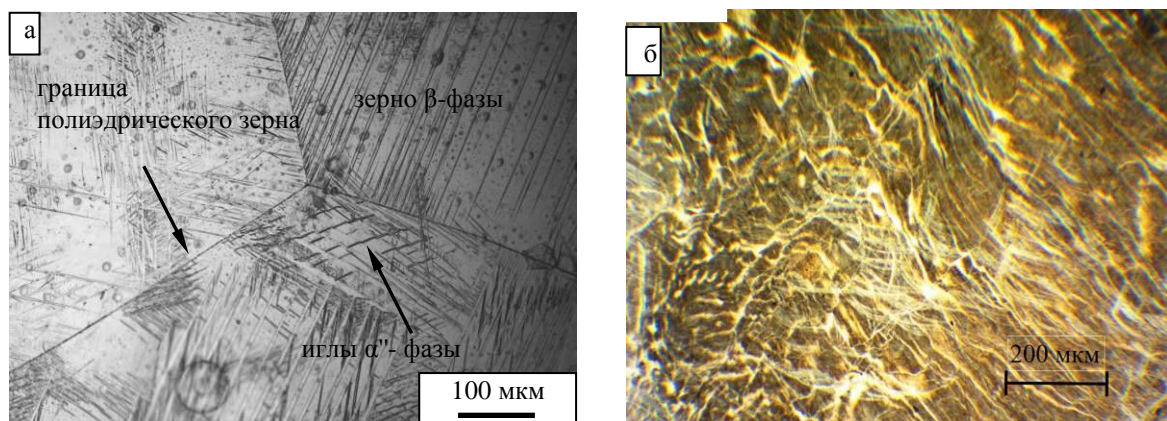


Рис.1. Металлографические изображения структуры сплава после закалки (а) и после абс-прессования (б)

Данные, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показали, что после этапа абс-прессования зерна  $\beta$  – фазы измельчаются и вытягиваются вдоль направления оси деформации. Наблюдается большое количество субзерен со слабо различимыми границами, расположенных внутри исходных зерен. Средний размер элементов структуры составил  $0,8 \pm 0,2$  мкм. Присутствие на изображениях экстинкционных контуров свидетельствуют о высоком уровне внутренних остаточных напряжений в материале после деформации. На измельчение исходной структуры при прессовании указывает и тот факт, что рефлексы на микродифракционной картине расположены по окружностям, образуя дискретные кольца.

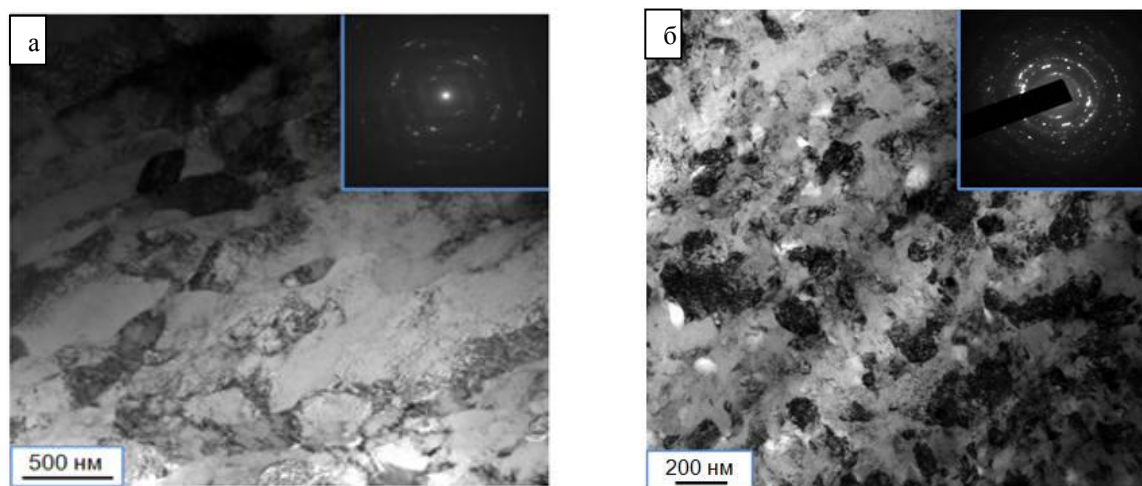


Рис.2. Светлопольные изображения микроструктуры с соответствующей микродифракционной картиной Ti-Nb сплава после абс-прессования (а) и после абс-прессования в сочетании с прокаткой (б)

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

После второго этапа интенсивной пластической деформации – прокатки, наблюдается зеренно-субзеренная структура. Зерна, субзерна и фрагменты вытянуты вдоль направления прокатки. На дальнейшее измельчение микроструктуры указывает и возрастание количества рефлексов, расположенных по окружностям на микродифракционных картинах. Высокий уровень внутренних напряжений подтверждается азимутальным размытием рефлексов. Средний размер элементов структуры в продольном направлении составил 0,25 мкм, а в поперечном – 0,15 мкм. В соответствии с классификацией, приведенной в [6], такая структура может быть отнесена к ультрамелкозернистому (УМЗ) состоянию.

После закалки среднее значения микровердosti сплава составило  $1730 \pm 200$  МПа. После 3-х кратного всестороннего прессования в пресс – форме уровень микротвердosti сплава существенно увеличился. Его среднее значение для поперечного сечения составило  $2300 \pm 200$  МПа. После второго этапа, прокатки, произошло дальнейшее повышение микротвердosti до  $2800 \pm 200$  МПа.

**Заключение**

Выбранный комбинированный метод двухэтапной интенсивной пластической деформации сплава Ti – 40 масс. % Nb формирует в сплаве УМЗ структуру со средним размером элементов 0,25 мкм в продольном направлении и 0,15 мкм – в поперечном. При этом микротвердость увеличивается по сравнению с закаленным состоянием в 1,5 раза и составляет  $2800 \pm 200$  МПа.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. 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. – 398 с.
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. Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Кукареко В.А., Белый А.В., Батаев В.А. 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.
6. Козлов Э.В., Иванов Ю.Ф., Игнатенко Л.Н., Конева Н.А. Масштабная классификация кристаллических тел и ее обоснование // *Функционально – механические свойства материалов и их компьютерное моделирование. Материалы 29-го Межреспубликанского семинара “Актуальные проблемы прочности”*. – 15-18 июня. – Псков, 1993. – С. 90-99.



**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ  
ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**И.В. Мартемьянова, О.А. Воронова, С.П. Журавков

Научный руководитель: профессор, д. х. н. Е.И. Короткова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [martemiv@yandex.ru](mailto:martemiv@yandex.ru)**THE STUDY OF THE PROPERTIES OF THE FILTER MATERIAL FOR WATER TREATMENT  
FOR MICROBIOLOGICAL CONTAMINANTS**I.V. Martemiyanova, O.A. Voronova, S.P. Zhuravkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.I. Korotkova

National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave , 30, 634050

E-mail: [martemiv@yandex.ru](mailto:martemiv@yandex.ru)

*At present time, there are many methods for water treatment from microbiological contamination, but each of them has own drawbacks. The aim of our work is the consideration of sorption method and investigation of filter material for microbiological water purification, based on basalt fiber, modified by oxohydroxide aluminum nanoparticles. The physicochemical and sorption characteristics of filter material were obtained. The good efficiency of filter material for water purification from microbial contamination was shown.*

С учетом постоянно растущего дефицита водоснабжения, проблема очистки воды встаёт особенно остро. Среди различных видов загрязнений присутствующих в воде, микробиологические загрязнения занимают особое место [1]. Существуют различные методы по нейтрализации микробиологических загрязнений в водных средах: кипячение, ультрафиолетовая стерилизация, химическая обработка, мембранная очистка, сорбционный метод. Однако, у большинства из представленных методов имеются существенные недостатки.

Один из методов, который начал активно развиваться в последнее десятилетие, основан на использовании адсорбционных фильтровальных материалов с модифицированным зарядом поверхности [2]. Но на сегодня, подход по созданию новых фильтровальных материалов изучен пока недостаточно, поэтому актуальной является задача разработки и исследования свойств адсорбционных фильтровальных материалов с модифицированным зарядом поверхности.

В данной работе проводится исследование свойств фильтровального материала для очистки водных сред от микробиологических загрязнений, на основе базальтового волокна модифицированного наночастицами оксигидроксида алюминия [3].

Проводя измерения на анализаторе «СОРБОМЕТР М», оценивали величину площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и значения удельного объема пор ( $P$ ) исследуемых образцов, с использованием метода тепловой десорбции азота. Определение влажности фильтровальных образцов производили в соответствии с ГОСТом 13525.19-91.

Сорбционные испытания исследуемого фильтровального материала проводились по извлечению микробиологических загрязнений из модельного раствора и по сорбции ионов  $Fe^{3+}$  из водных сред. Извлечение микробиологических загрязнений из модельного раствора с помощью исследуемого фильтровального материала проводилось в динамическом режиме. Фильтровальный материал на основе базальта в уплотнённом состоянии загружался в засыпной фильтровальный модуль Crystals (объём  $150\text{ см}^3$ ), в количестве 3 г, а в оставшееся свободное пространство засыпался инертный кварцевый песок. Модельный раствор готовился на водопроводной воде обсеменённой культурами: *Escherichia Coli* (штамм **ATCC 25922**), *Pseudomonas aeruginosa* (штамм **ATCC 27853**), *Staphylococcus aureus* (штамм **ATCC 25923**), *Enterobacter cloacae*, спорами сульфидирующих клостридий, с концентрацией  $2,3 \cdot 10^7$  КОЕ/ $\text{см}^3$ . Пропускание модельного раствора через исследуемый материал, находящийся в фильтровальном модуле, осуществлялось с помощью перистальтического насоса. Процессы извлечения ионов  $Fe^{3+}$  из модельного раствора осуществлялись в процессе статической сорбции на магнитной мешалке. Бралась навеска исследуемого фильтровального материала в количестве 0,3 г, помещалась в стеклянный стакан объёмом  $100\text{ см}^3$ , далее наливался модельный раствор в количестве  $30\text{ см}^3$ . Процессы перемешивания проводились при различных временных интервалах: 1, 5, 15, 30, 60, 90, 150 минут. Модельный раствор, содержащий ионы  $Fe^{3+}$  готовился на дистиллированной воде с использованием ГСО. Определение общего числа микроорганизмов (ОМЧ) в образцах проводилось согласно методическим указаниям МУК 4.2 1018 – 01. Учёт результатов проводился через 24 часа, путём подсчёта колоний и выражался числом колониеобразующих единиц (КОЕ) в  $1\text{ см}^3$  образца. Определение ионов  $Fe^{3+}$  в фильтрах проводили фотоколориметрически.

В таблице 1 представлены некоторые физико-химические параметры образцов микробиологических адсорбентов: влажность, удельная поверхность и удельный объем пор.

Таблица 1

*Влажность, удельная поверхность и удельный объем пор фильтровального материала*

Образец	Влажность, % масс	$S_{уд}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$P$ , $\text{см}^3/\text{г}$
На базальтовом волокне	$4 \pm 2$	38,9	0,017

Как видно из таблицы 1, материал на основе базальтового волокна имеет малые показатели по влажности, удельной поверхности и удельному объёму пор.

Таблица 2

*Сорбционная способность фильтровального материала в динамическом режиме*

Фильтруемый объём, $\text{дм}^3$	Исходная концентрация микроорганизмов, $\text{КОЕ}/\text{см}^3$	Концентрация микроорганизмов после фильтрации, $\text{КОЕ}/\text{см}^3$				
		<i>E.coli</i>	<i>E.cloacae</i>	<i>Ps. aeruginosa</i>	<i>S.aureus</i>	Споры с/ред.клостр.
1	$2,3 \cdot 10^7$	0	0	0	0	0
10		0	0	0	0	0
20		70	0	0	0	0
30		$2 \cdot 10^2$	0	0	0	30

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В таблице 2 показана эффективность извлечения микробиологических загрязнений из модельного раствора в динамических условиях.

Из таблицы 2 видно, что по таким культурам как *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Enterobacter cloacae*, идёт полное поглощение фильтровальным материалом при пропускании 30 дм<sup>3</sup> модельного раствора. По спорам сульфидирующих клостридий виден незначительный пробой на 30 дм<sup>3</sup> (ПДК - 50 КОЕ/см<sup>3</sup>). Культуры *Escherichia Coli* фильтровальный материал начинает пропускать с 20-го дм<sup>3</sup>.

На рисунке 1 представлены сорбционные характеристики исследуемого фильтровального материала, при извлечении ионов  $Fe^{3+}$  из модельного раствора.

На рисунке 1 видно, что основная сорбция ионов  $Fe^{3+}$  из модельного раствора происходит в первую минуту, далее очистка идёт незначительно. При описанных выше условиях, степень очистки достигает 60 % при 150 минутах контакта.

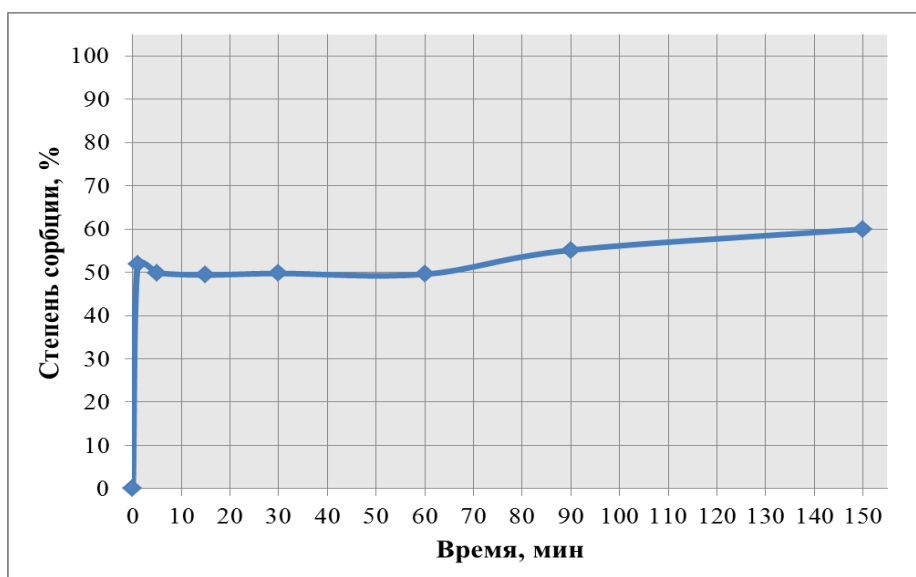


Рис. 1. Изменение сорбционной способности материала с течением времени

В результате проведённых исследований фильтровального материала удалось определить его влажность, удельную поверхность и удельный объём пор. Определена хорошая способность материала по извлечению микробиологических загрязнений из воды в динамическом режиме. В процессе статической сорбции материал показал способность извлекать ионы  $Fe^{3+}$  из модельного раствора при малом времени контакта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.
2. Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И., Галанов А.И. Сорбционные материалы нового поколения для очистки водных сред от микробиологических загрязнений // Вестник Карагандинского университета. – 2012. – №3 (67). – С. 61 – 64.
3. Пат. 2242276 РФ. МПК 7 B01J20/06. Сорбент и способ его получения / В.Н. Лисецкий, Т.А. Лисецкая, В.Е. Репин, В.Г. Пугачёв. Заявлено 27.11.2003; Опубликовано 20.12.2004, Бюл. № 4. – 6 с.

**ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ И  
МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Т.В. Мельникова, К.О. Фрянова, В.М. Путенпуракалчира

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Б. Назаренко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: tatkamel93@mail.ru

**EFFECT OF ALUMINUM NANOPOWDER ON THERMAL STABILITY AND MECHANICAL  
CHARACTERISTICS OF EPOXY COMPOSITES**

T.V. Melnikova, K.O. Fryanova, V.M. Puthenpurakalchira

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.B. Nazarenko

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

E-mail: tatkamel93@mail.ru

*The thermal and mechanical characteristics of epoxy composites were studied. Epoxy composites were prepared using epoxy resin ED-20, aluminum nanopowders and boric acid fine powder as flame-retardant filler. It was found that the incorporation of aluminum nanopowders and boric acid fine powder enhances the thermal stability and mechanical characteristics of epoxy composites.*

Эпоксидные смолы обладают высокой адгезионной способностью, химической стойкостью, хорошими механическими свойствами, благодаря чему они находят широкое применение в промышленности, в том числе в качестве клеев. В то же время, эпоксидные полимеры характеризуются низкой термостойкостью и повышенной горючестью. Для снижения горючести в полимеры вводят замедлители горения органической и неорганической природы [1]. Введение в состав эпоксидного клея мелкодисперсных металлических порошков – алюминия, меди, железа, вольфрама и др. является одним из способов повышения его теплопроводности, что необходимо для обеспечения отвода тепла в случае склеивания конструктивных элементов нагревательной аппаратуры [2, 3].

Целью данной работы являлось исследование влияния нанопорошка алюминия на термическую стабильность и механическую прочность эпоксидных композитов.

Для получения эпоксидных композитов использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20, отверждение проводили с помощью полиэтиленполиамина, а в качестве наполнителя – нанодисперсный порошок алюминия (НП Al) и высокодисперсный порошок борной кислоты. Концентрация НП Al составляла 5 мас. %, борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) – 10 мас. %. НП Al был получен методом электрического взрыва проводников в атмосфере водорода [4]. Полученные образцы эпоксидных композитов, а также исходные вещества исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) (Shimadzu XRD-7000), сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-7500FA, TM-3000), ИК-спектроскопии (Nicolet 5700), термического анализа (SDT Q600). Для определения физико-механических свойств полученных композитов использовали универсальную испытательную машину GOTECH AI-7000M.

Поверхность НП Al покрыта оксидно-гидроксидной защитной оболочкой, сформированной в процессе пассивирования воздухом непосредственно после получения и предохраняющей наночастицы металла от дальнейшего окисления при хранении. Согласно данным РФА в НП Al присутствует только фаза металлического алюминия, рентгеноаморфные фазы оксидов при помощи РФА не определяются. ИК-спектроскопические исследования подтверждают наличие оксидно-гидроксидных функциональных групп на поверхности частиц НП Al [4].

По данным электронной микроскопии (рис. 1, а) НП Al является полидисперсной системой, состоящей из частиц как микрометрового (~10 мкм) и нанометрового диапазонов. Форма частиц близка к сферической с гладкой поверхностью, имеются отдельные агломераты частиц. Частицы порошка борной кислоты имеют размер менее 40 мкм и представляют собой чешуйчатые кристаллы, состоящие из плоских слоев толщиной приблизительно 100 нм (рис. 1, б).

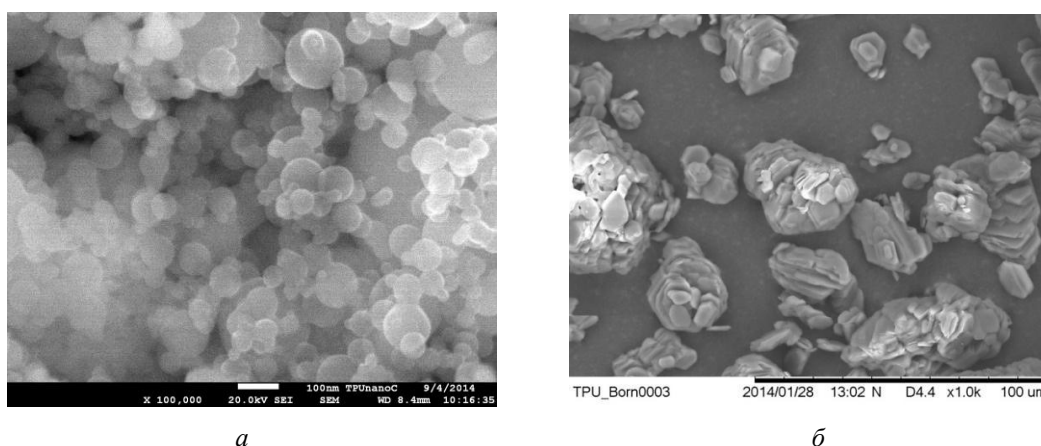


Рис. 1. Микрофотографии нанопорошка алюминия (а) и борной кислоты (б)

Термическая стабильность полученных образцов исследована в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин в атмосфере воздуха в диапазоне температур 20–1000 °С. На рис. 2 показана зависимость остаточной массы образцов при нагревании.

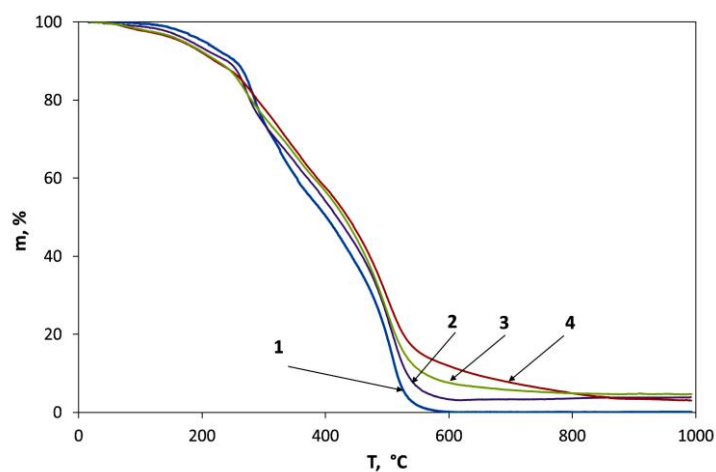


Рис. 2. Зависимость изменения массы образцов от температуры: 1 – эпоксидный полимер; 2 – эпоксидный полимер + 5%НП Al; 3 – эпоксидный полимер + 5%НП Al + 10%Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>; 4 – эпоксидный полимер + 10%Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>

Данные термического анализа показывают, что введение НП Al оказывает положительное влияние на термическую стабильность образцов. Так, температура, при которой потеря массы составляет 50 % для наполненного НП Al образца на 18 °С выше, чем для ненаполненного. Остаточная масса при 600 °С составляет 3,4 %, в то время как ненаполненный образец разлагается полностью. Влияние высокодисперсных порошков борной кислоты на термическую стойкость эпоксидных композитов изучено ранее [5]. Совместное использование НП Al и борной кислоты приводит к существенному повышению показателей: температура 50 %-ной потери массы на 29 °С выше, чем у ненаполненного образца, а остаточная масса составила 7,6 %.

Физико-механические испытания на изгиб проводились по стандарту ISO 178:2010. Результаты, полученные после проведения физико-механических испытаний, представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что наполненные образцы имеют более высокие механические показатели.

*Таблица 1*

*Физико-механические показатели образцов*

Показатель	Эпоксидный полимер	Эпоксидный полимер + 10%Н <sub>3</sub> ВO <sub>3</sub>	Эпоксидный полимер + 5%НП Al	Эпоксидный полимер + 5%НП Al + 10%Н <sub>3</sub> ВO <sub>3</sub>
Модуль упругости при изгибе, МПа	570	902	1248	1380
Максимальная сила, кгс	8,9	8,7	11,9	11,1

В данной работе показано, что сочетание таких наполнителей как нанодисперсный алюминий и борная кислота приводит к выгодному улучшению термических и механических характеристик. Введение в полимер нанодисперсных частиц алюминия обеспечивает формирование мелкокристаллической и менее дефектной структуры полимера, приводит к снижению кинетической подвижности макромолекул, что наряду с такими факторами как наличие поверхностных оксидно-гидроксидных соединений и высокое значение теплопроводности алюминия приводит к установленным в работе эффектам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.
2. Абелиов Я.Л. Наполнители для теплопроводящих клеев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – № 8. – С. 26–27.
3. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
4. Амелькович Ю.А., Назаренко О.Б., Сечин А.И. Контроль термической устойчивости нанодисперсных металлов // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 192–195.
5. Амелькович Ю.А., Назаренко О.Б., Мельникова Т.В. Оценка влияния наполнителя на термическую стабильность эпоксидных композитов // Контроль. Диагностика. – 2014. – № 13. – С. 46–50.

**БИМОДАЛЬНЫЕ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ  
УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И МЕТАЛЛУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**A.C. Минин, A.A. Минин, Л.Т. Смолюк

Научный руководитель: профессор, д. ф-м. н. А.Е. Ермаков

Институт физики металлов им. М.Н.Михеева Уральского отделения Российской академии наук

Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской 18, 620990

E-mail: calamatica@gmail.com

**BIMODAL FLUORESCENT AND MAGNETIC NANOPARTICLES BASED ON CARBON QUANTUM  
DOTS AND METAL-CARBON NANOCOMPOSITES**A.S.Minin, A.A.Minin, L.T. Smoluk

Scientific Supervisor: Prof. A. Yermakov

M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, IMP UB RAS

Russia, Ekaterinburg, 18 S.Kovalevskaya str., 620990

E-mail: calamatica@gmail.com

*In this paper we investigate the bimodal magnetic and fluorescent nanocomposites consist of optical label as a carbon quantum dots (CQD's) in silica matrix grafted iron-carbon core-shell nanoparticles. The bimodal particles have a good optical and magnetic properties, which enable their usage for the magnetic separation of e.g. captured biospecies, magnetic hyperthermia, as an optical marker, for MRI and other biomedical applications. It is a promising multifunctional nanomaterial characterized by large magnetization of iron-carbon core-shell nanocomposites, their chemical stability, easy surface chemical modification and a relatively high quantum yield and photostability of CQD's.*

В литературе описано применение ферромагнитных наночастиц (как правило, наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) для МРТ-контрастирования в медицине, для магнитной гипертермии (метод терапии опухолей, основанный на нагреве ферромагнитных частиц высокочастотным магнитным полем), для магнитной сепарации клеток в биотехнологии [1,2], однако в этой работе в качестве магнитной составляющей бимодальных наночастиц используются более сложные магнитные наночастицы: т. н. металлуглеродные наноконпозиты. Эти наночастицы химически стабильны, обладают высоким магнитным моментом и имеют структуру: металлическое ядро, окружённое углеродной оболочкой. Кроме того их поверхность относительно легко модифицируется методами органической химии. Свойства, методика синтеза и процедура модификации этих наночастиц описана в работах [3,4].

В качестве флюорофора здесь используется перспективный наноматериал, известный как углеродные квантовые точки (carbon quantum dots, CQD, c-dots). Углеродные квантовые точки представляют собой флюоресцирующие наночастицы размером 3-5 нм, состоящие из нескольких графеноподобных слоёв, соединённых между собой эпоксидными мостиками. Края этих углеродных слоёв окислены и несут на себе различные функциональные группы: карбоксильную, гидроксильную, альдегидную[6].



Синтез углеродных квантовых точек осуществлялся по следующей методике: никель-углеродные наноконпозиты, поверхность которых содержит большое количество дефектов различного типа (что увеличивает выход углеродных квантовых точек), обрабатывались 5M  $\text{HNO}_3$  при температуре 250-280°C в течении 18 часов. В результате получалась ярко-жёлтая стабильная суспензия углеродных квантовых точек. Очистка от низкомолекулярных соединений осуществлялась с помощью диализных мембран. Конъюгацию флюоресцирующих CQD's магнитными наночастицами можно осуществлять напрямую, ковалентно или не ковалентно, связывая углеродную квантовую точку с модифицированной поверхностью магнитной частицы, однако при этом полностью пропадает флюоресценция, этот феномен, известный как гашение флюоресценции (англ. quenching) описан в литературе [7].

Была выбрана следующая конструкция наноконпозита: ядро из оксида кремния, в котором запечатаны флюоресцентные квантовые точки и магнитные наночастицы, фиксированные на поверхности оксида кремния. Процесс синтеза оксида кремния, модифицированного углеродными квантовыми точками, шёл следующим образом: к водно-спиртовой суспензии углеродных квантовых точек добавлялся TEOS (Tetraethoxysilane) - кремнийорганическое вещество, гидрализующееся в воде с образованием оксида кремния. После тщательной ультразвуковой обработки к суспензии добавлялся APTMS (аминопроизводное TEOS). Совместный гидролиз TEOS и APTMS в среде, содержащей отрицательно-заряженные углеродные квантовые точки, приводит к их захвату в матрицу оксида кремния. Конъюгация полученных наноконпозитов  $\text{SiO}_2$ -CQD с металл-углеродными наноконпозитами осуществлялась с помощью глутарового альдегида. Схематичное изображение и TEM фотография наноконпозита показаны на рис. 1, также следует заметить, что CQD's имеют слишком малый контраст, чтобы их можно было различить на фоне оксида кремния, поэтому на TEM фотографии их не видно.

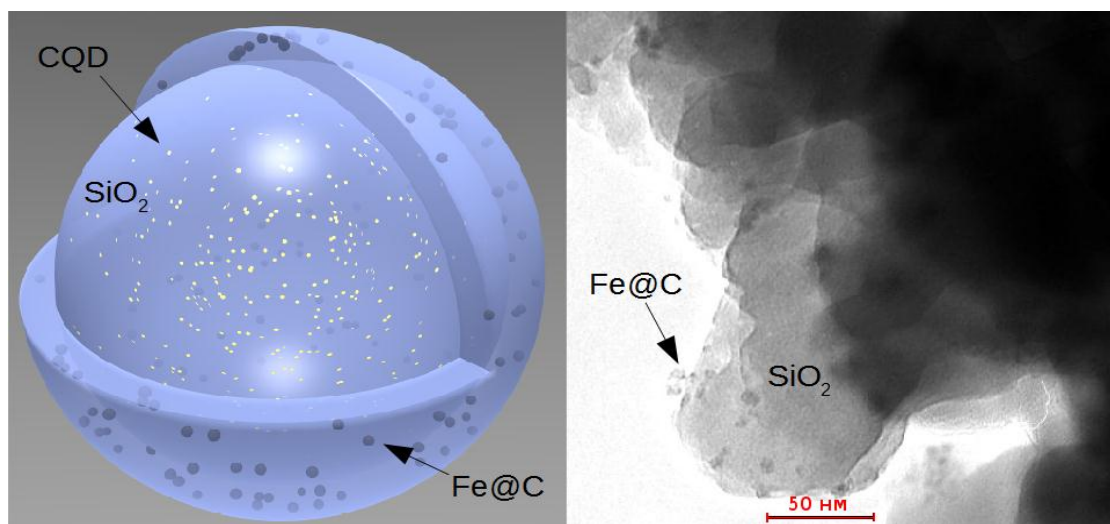


Рис. 1. Схематичное изображение и TEM снимок наноконпозита CQD- $\text{SiO}_2$ -Fe@C

Для изучения захвата живыми клетками бимодальных магнитных-флюоресцентных наноконпозитов CQD's- $\text{SiO}_2$ -Fe@C использовалась культура клеток глиомы крысы 2211. В культуральную среду добавлялась стабильная суспензия бимодального наноконпозита и клетки инкубировались с наночастицами в течении 24 часов, а накопление оценивалось при помощи конфокального микроскопа (рис. 2).

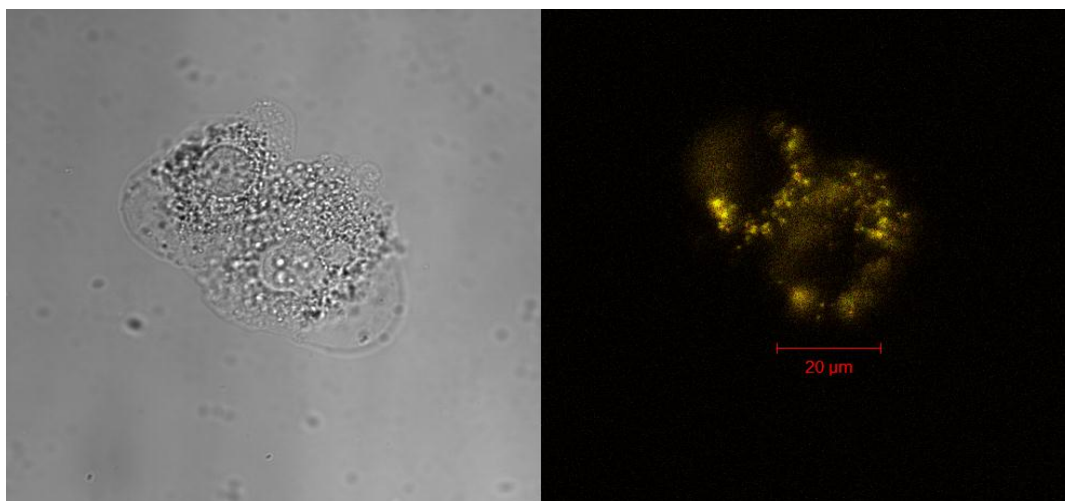


Рис. 2. Микрофотография полученная с помощью конфокальной микроскопии. Слева — в проходящем свете, справа изображение полученное при возбуждении лазером с длиной волны 561 нм.

В результате было показано аккумулярование бимодальных флюоресцирующих и магнитных нанокompозитов внутри живой клетки, скорее всего в специализированных органеллах — лизосомах. Важной частью исследования будет дополнительная модификация поверхности бимодального нанокompозита специфическими молекулами, обеспечивающими селективное попадание нанокompозита в определённый вид клеток макроорганизма.

*Авторы выражают благодарность за помощь в работе Щеголевой Н.Н., Улитко М.В., Уймину М.А. Работа была выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 14-03-00949 и 14-02-00032.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bulte J.W. M., Kraitchman D.L. Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging //NMR in Biomedicine. – 2004. – V. 17. – №. 7. – P. 484-499.
2. Sonvico F., Mornet S., Vasseur S., Dubernet C., Jaillard D., Degrouard J. Folate-conjugated iron oxide nanoparticles for solid tumor targeting as potential specific magnetic hyperthermia mediators: synthesis, physicochemical characterization, and in vitro experiments // Bioconjugate chemistry. – 2005. – V. 16. – №. 5. – P. 1181-1188.
3. Galakhov, V.R., Shkvarin, A.S., Semenova, A.S., Uimin, M.A., Mysik, A. A., Shchegoleva, N.N. Characterization of carbon-encapsulated nickel and iron nanoparticles by means of X-ray absorption and photoelectron spectroscopy // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – №. 51. – P. 22413-22416.
4. Morozova, M.A., Trusova, M.E., Kutonova, K.V., Filimonov, V.D. New effective and environmental friendly method for the hydrodediazonation of arenediazonium tosylates using Fe-Core/Carbon-Shell Nanoparticles // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 263-267.
5. Lim S.Y., Shen W., Gao Z. Carbon quantum dots and their applications //Chemical Society Reviews. – 2015. – V. 44. – №. 1. – P. 362-381.
6. Peng, J., Gao, W., Gupta, B. K., Liu, Z., Romero-Aburto, R Graphene quantum dots derived from carbon fibers // Nano letters. – 2012. – V. 12. – №. 2. – P. 844-849.
7. Li H., Zhang Y., Wang L., Tian, J., Sun X. Nucleic acid detection using carbon nanoparticles as a fluorescent sensing platform //Chem. Commun. – 2010. – V. 47. – №. 3. – P. 961-963.

**МОРФОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ В  
МАГНИТНОМ ПОЛЕ В ВОЗДУХЕ**А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, И.К. Забродина

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.П. Ильин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: pasembellum@mail.ru

**MORPHOLOGY OF ALUMINUM NANOPOWDER COMBUSTION PRODUCTS IN A  
MAGNETIC FIELD IN AIR**A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin, I.K. Zabrodina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.P. Ilyin

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

E-mail: pasembellum@mail.ru

*The morphology of aluminum nanopowder combustion products in air and the influence of a constant magnetic field on their structure is under study in this paper. It has been revealed that the combustion products of free-poured aluminum nanopowder are two-level whiskers. Hexagonal single crystals are formed by combustion in air in a homogeneous magnetic field, and in case of an inhomogeneous magnetic field faceted elongated crystals of micron size are generated. The formation of elongated structure products is due to the mass transfer of the combustion products in the direction of thermal flows. Hexagonal crystal structures are formed by overheating the combustion products by the action of magnetic field and by increasing the mobility of their structural units in recrystallization thermal wave.*

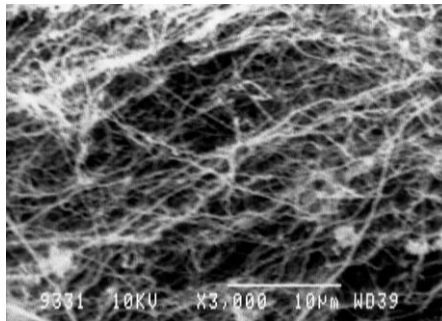
Керамические материалы на основе нитрида алюминия используются в качестве диэлектрических теплоотводящих подложек в микроэлектронике. Учитывая трудности классических методов получения нитрида алюминия, синтез AlN методом сжигания нанопорошка алюминия в воздухе является одним из основных направлений развития технологии нитридов. Вместе с тем, процесс формирования нитрида алюминия при горении в воздухе является неравновесным и протекает в условиях теплового взрыва. Таким образом, представляет интерес изучение фазообразования продуктов сгорания под влиянием внешнего воздействия [1].

Целью работы являлось экспериментальное обоснование образования кристаллических фаз нитрида алюминия различной микрокристаллической структуры в условиях теплового взрыва без внешнего воздействия и в постоянном магнитном поле.

Нанопорошок алюминия представляет собой совокупность сферических частиц, распределение которых близко к нормально-логарифмическому с максимумом 120 нм. В пассивированном малыми добавками воздуха нанопорошке алюминия содержание металлического алюминия составляет 88 мас. %, содержание оксидов и гидрооксидов максимально достигает 6 мас. %. [2].

Процесс горения свободно насыпанного нанопорошка алюминия в виде конусообразного образца массой 5 г протекал в две стадии в режиме теплового взрыва. В этих условиях нитрид алюминия

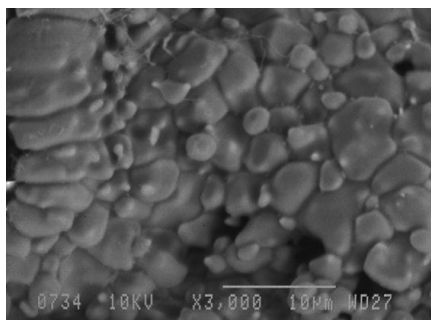
образовывался в виде нитевидных кристаллов «рис. 1», причем процесс горения на второй высокотемпературной стадии сопровождался колебательными процессами, что отражалось на понижении-повышении скорости прироста массы, и характеризовался соответствующими температурными колебаниями « $\pm 200^\circ \text{C}$ » [4].



*Рис. 1. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе без внешних воздействий*

Согласно микрофотографии «рис. 1», нитевидные кристаллы ориентированы в направлении тепловых потоков и массопереноса при горении.

Для исследования влияния температуры на формирование продуктов сгорания нанопорошок алюминия помещали в алундовые тигли объемом  $20 \text{ см}^3$ . Это способствовало формированию направления теплоотвода от поверхности горящего образца преимущественно в вертикальном направлении – вдоль восходящего конвективного потока воздуха, нагретого поверхностью горящего образца. В то же время, горение в тигле способствовало сохранению тепла внутри тигля. При горении нанопорошка алюминия в этих условиях «рис. 2» конечные продукты представляли собой неограниченные кристаллиты с характерными размерами от 1 до 5–8 мкм.

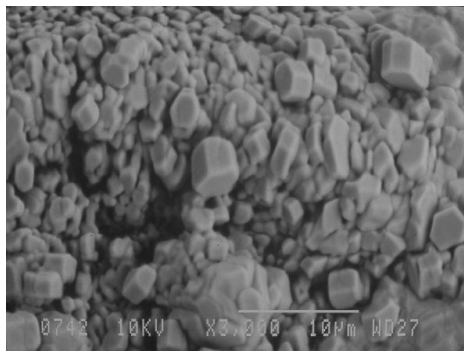


*Рис. 2. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алундовом тигле без воздействия магнитного поля*

При этом кристаллиты разделены поверхностью раздела, и лишь у небольшого количества имелись признаки начала формирования кристаллической структуры. При горении нанопорошка алюминия в однородном постоянном магнитном поле «напряженностью 1500 эрстед» в открытом алундовом тигле в

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

условиях теплового взрыва в атмосфере воздуха были синтезированы монокристаллы нитрида алюминия гексагонального габитуса «рис. 3».



*Рис. 3. Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алундовом тигле при воздействии однородного магнитного поля*

Согласно полученным экспериментальным данным, шестигранные монокристаллы хорошо окристаллизованы и имели характерный размер 2–4 мкм. В то же время, на микрофотографии отсутствуют ограненные кристаллы, размер которых составляет менее 1 мкм. Для больших агломератов также не наблюдается формирование ограненных кристаллов «рис. 3».

Таким образом, повышение температуры сгорания «в тигле» без внешнего воздействия не привело к формированию ограненных структур. В то же время, одновременное действие высокой температуры и однородного постоянного магнитного поля способствовало кристаллизации нитрида алюминия и формированию монокристаллов гексагонального габитуса.

Наиболее вероятно, магнитное поле способствует сохранению ориентации кристаллов продуктов сгорания и их стабилизации в неокристаллизованном состоянии, что приводит к переохлаждению. В однородном магнитном поле процесс кристаллизации, протекающий в тепловой волне и обусловленный выделением энергии, сопровождается переходом неупорядоченных структур в монокристаллы AlN.

*Выполнено при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 15-03-05385.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Толбанова Л.О. Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва // Письма в ЖТФ, 2011 – т. 37 – вып. 20 – С. 49-53.
2. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
3. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 71–72.
4. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета, 2008. – т. 313, – № 3. – С. 19-24.



**ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО  
СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ SI-C**Д.С. Никитин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dima\_n@sibmail.com

**INFLUENCE OF THE PLASMA JET ENERGY ON THE SI-C PRODUCT PLASMODYNAMIC  
SYNTHESIS**D.S. Nikitin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: dima\_n@sibmail.com

*Synthesis of silicon carbide is interested due to the presence of a wide range of his unique mechanical, thermal and electrical properties: superhardness, strength, thermal and corrosion resistance, radiation hardness, unique semiconductor characteristics. There is a great number of nano-SiC synthesis techniques, but the unique mentioned properties of the produced SiC cannot be generally realized due to dependence on the synthesis methods. In this connection the development of new simple and productive methods for the direct synthesis of nanodispersed high-quality silicon carbide is an important problem. The paper presents the results of the plasmodynamic synthesis and the ability to control the synthesis process and to change product characteristics by the plasma jet energy. The above method can be realized in a high-speed pulse jet of the dense Si-C. The jet is generated by a pulse (~100  $\mu$ s) high-current (~100 A) coaxial magnetoplasma accelerator with graphite electrodes. The synthesized product was analyzed by some modern techniques as X-ray diffraction. The main result of the paper is a demonstration of the capabilities plasmodynamic synthesis of nanosized cubic silicon carbide. Change of the input energy level can influence on phase composition, crystals growth and particle sizes.*

Карбид кремния вызывает интерес у исследователей благодаря наличию у керамики на его основе целого спектра уникальных физических свойств, таких как сверхтвердость, высокая теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения, высокая ширина запрещенной зоны, стойкость к окислению, радиационная стойкость [1]. Совокупность полупроводниковых характеристик карбида кремния позволяет создавать на его основе устройств силовой, высокочастотной и высокотемпературной электроники [2]. Высока актуальность синтеза наноразмерного карбида кремния, развиваются различные способы синтеза нанодисперсных порошков [3], что обусловлено возможностью получения разнообразной конструкционной и функциональной керамики с высоким уровнем физико-химических и физико-механических характеристик. В статье [4] показана возможность прямого плазмодинамического синтеза кубического карбида кремния. В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований влияния энергетики процесса на фазовый состав и дисперсность продукта.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Генерация гиперскоростной струи плазмы осуществляется с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ). Электропитание ускорителя осуществляется от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторов  $C=6$  мФ. Выделившаяся энергия  $W$  изменялась от 10,5 кДж до 29,7 кДж за счет изменения зарядного напряжения  $U_{зар}$  от 2,0 кВ до 3,5 кВ. Прекурсорами синтеза являлись нанодispersный углерод и микронный порошок кремния, смесь которых в соотношении, близком к стехиометрическому, закладывалась в канал формирования плазменной структуры. Проведено четыре эксперимента при разном зарядном напряжении. Плазменные выстрелы производились в герметичный объем цилиндрической камеры-реактора, заполненной аргоном. Плазменная струя воздействовала на медную преграду на расстоянии 23 мм от среза ускорительного канала.

Синтезированные в экспериментах порошкообразные продукты исследовались без предварительной подготовки методом рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK $\alpha$ -излучение). Данные XRD-исследований представлены дифрактограммами на рисунке 1 и результатами структурно-фазового анализа, приведенными в таблице 2. Анализ проведен с использованием программ Powder Cell 2.4 и базы структурных данных PDF 4+.

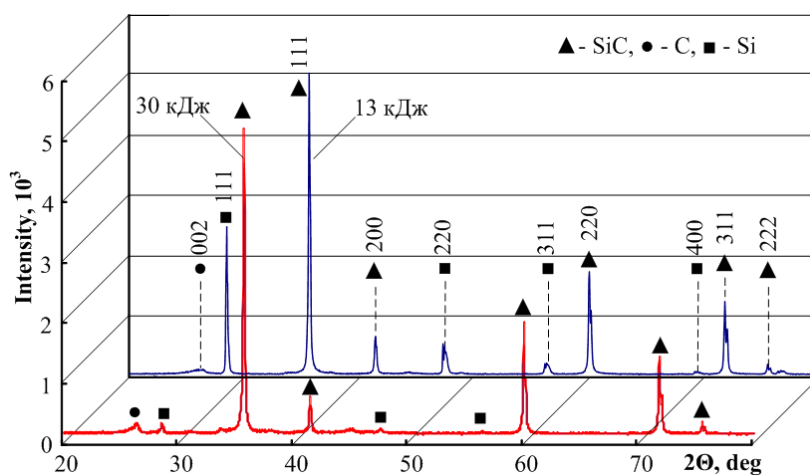


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза

Таблица 2. Данные рентгеновской дифрактометрии

Фаза W, кДж		SiC	Si	C
1. 10,5 кДж	Содержание, %	60,0	24,0	16,0
	ОКР, нм	35	20	10
2. 13,0 кДж	Содержание, %	73,0	19,0	8,0
	ОКР, нм	70	80	20
3. 19,0 кДж	Содержание, %	80,0	13,0	7,0
	ОКР, нм	75	65	35
4. 29,7 кДж	Содержание, %	90,0	3,5	6,5
	ОКР, нм	90	40	20

Характер XRD-картин и совокупность когерентных рефлексов различной интенсивности показывают практическое отсутствие в продукте синтеза рентгеноаморфной составляющей и свидетельствуют о присутствии нескольких кристаллических фаз, одних и тех же во всех четырех случаях. Расчеты показали, что во всех случаях продукт плазмодинамического синтеза состоит из четырех



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

кристаллических фаз, кристаллографические параметры которых наиболее точно соответствуют следующим структурным моделям: кубический карбид кремния  $\beta$ -SiC, пространственная группа (space group)  $SPGR - F-43m \{216\}$ ; кубический кремния cSi,  $SPGR - F-43/d-32/m \{227\}$ ; графит gC,  $SPGR - P6-3mc \{186\}$ ; углеродные луковичные структуры C-Onions,  $SPGR - P6-3mc \{186\}$ .

Согласно расчетным данным (таблица 2), наибольшее массовое содержание в продукте имеет фаза кубического карбида кремния. Причем с увеличением подводимой к ускорителю энергии  $W$  происходит существенное повышение содержания SiC за счет снижения содержания кристаллического кремния, т.е. более эффективное карбидообразование (рисунок 2). Однако при этом содержание углеродных фаз в продукте уменьшается незначительно в диапазоне  $W$  от 13,5 кДж до 29,7 кДж. Это объясняется закономерным увеличением количества углерода, эродируемого с поверхностей графитового центрального электрода и ускорительного канала при увеличении тока, мощности и подведенной энергии ускоряемого сильнотоочного разряда. Кроме того, оценочные расчеты показывают устойчивую тенденцию роста средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), что говорит о увеличении размеров кристаллитов продукта синтеза. Повышение энергетики процесса обеспечивает увеличение  $P, t$ -параметров плазмы в ускорительном канале, более полную ионизацию прекурсоров и участие их в плазмохимическом образовании карбида кремния. В то же время повышаются  $P, t$ -параметры и в индуцированном у медной преграды скачке уплотнения, где скорость массопереноса становится дозвуковой, замедляется теплоотвод от массы жидкофазного продукта синтеза, повышается длительность этапа кристаллизации и роста кристаллитов распыляемого материала.

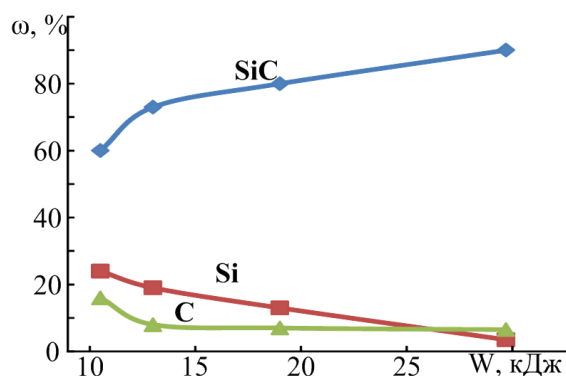


Рис. 2. Зависимость фазового состава от энергетики плазменной струи

Таким образом, по результатам анализа порошкообразного продукта методами рентгеновской дифрактометрии показана возможность плазмодинамического синтеза карбида кремния и зависимость фазового состава и размеров частиц от энергии плазменной струи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harris G.L. Properties of Silicon Carbide. – London: NSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1995. – 282 p.
2. Willander M., Friesel M., Wahab Q. Silicon carbide and diamond for high temperature device applications // Journal of materials science: materials in electronics. – 2006. – V. 17. – P. 1-25.
3. Andrievski R.A. Synthesis, structure and properties of nanosized silicon carbide // Reviews on advanced materials science. – 2009. – V.22. – P. 1-20.
4. Сивков А.А., Никитин Д.С., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. Прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния // Письма в ЖТФ. – 2013. – Том 39, вып. 2. – С. 15-20.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА**

Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко, В.А. Власов

Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.П. Суржиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: nikolaev0712@sibmail.com

**INVESTIGATION OF OXIDATION PROCESS OF MECHANICALLY ACTIVATED ULTRAFINE  
IRON POWDERS**

E.V. Nikolaev, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. P. Surzhikov

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina ave., 634050, Tomsk, Russia

E-mail: nikolaev0712@sibmail.com

*The oxidation of mechanically activated ultrafine iron powders was studied using X-ray powder diffraction and thermogravimetric analyzes. The powders with average particles size of 100 nm were made by the electric explosion of wire, and were subjected to mechanical activation in planetary ball mill for 15 and 40 minutes. It was shown that a certain amount of FeO phase formed during mechanical activation of ultrafine iron powders. According to thermogravimetric analysis, a preliminary mechanical activation of the initial powders considerably changes the nature of the iron powders oxidation, leads to increasing of the temperature of oxidation onset and shifts the reaction to higher temperatures.*

**Введение.** Порошки железа широко используются в порошковой металлургии для получения катализаторов, магнитных жидкостей и др. С развитием нанотехнологий были разработаны различные методы производства металлических ультрадисперсных порошков, которые включают в себя метод, основанный на электрическом взрыве проводника [1]. Полученные таким образом нанопорошки железа отличаются от микропорошков своими характеристиками, прежде всего, имеют высокую реакционную способность. В ряде работ было показано [2-4] сильное влияние структуры и размера частиц на скорость окисления ультрадисперсных порошков железа, заключающееся в значительном понижении температуры начала окисления и увеличении скорости процесса окисления. Также было показано, что процесс окисления порошков железа имеет сложный механизм, окисление происходит через образование переходных продуктов и зависит от размера частиц, температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе, а также от скорости нагрева порошка.

Известно, что механическая активация в высокоэнергетических шаровых мельницах является одним из способов приготовления порошковых материалов в высокодисперсном состоянии и с разупорядоченной структурой. Следует предположить изменение в характере окисления нанопорошков, подвергнутых предварительной механической активации в планетарной мельнице. Таким образом, в

данной работе представлены результаты по исследованию влияния механической активации на процессы окисления ультрадисперсных порошков железа, полученных электровзрывным методом.

**Методика эксперимента.** Ультрадисперсный порошок железа со средним размером частиц около 100 нм был получен методом электрического взрыва проводника по методике, представленной в [1]. Полученный порошок был разделен на три партии: исходный (немеханоактивированный) порошок (образцы А) и механически активированные порошки в мельнице планетарного типа АГО-2С в течение 15 (образцы Б) и 40 минут (образцы С), соответственно. Процесс окисления порошков железа изучался с помощью термогравиметрических измерений ТГ/ДТГ на термическом анализаторе STA 449С Jupiter. При этом исследуемые образцы с массой ~ 10 мг помещали в тигли из оксида алюминия и нагревали с линейной скоростью 10 °С/мин до температуры 800°С.

Определение фазового состава исследуемых образцов проводилось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с полупроводниковым Si (Li) Пельтье детектором на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Измерения дифрактограмм осуществлялись в диапазоне  $2\theta = (10 - 140)^\circ$  при скорости сканирования 0,02 °/с. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных ICDD PDF-4. Полученные рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса Powder Cell 2.5.

**Результаты эксперимента.** На рисунке 1 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм для порошка железа до (рис. 1а) и после (рис. 1б, в) проведения процедуры механической активации. Для исходного порошка все наблюдаемые рефлексы принадлежат чистому  $\alpha$ -Fe. Для механоактивированных порошков с увеличением времени механической активации наблюдается снижение интенсивностей и увеличение полуширины сверхструктурных отражений для  $\alpha$ -Fe. По данным РФА, представленными в таблице 1, в результате механической активации образуется монооксид железа FeO, концентрация которого растет с увеличением времени механической активации. Структурные характеристики, определенные с помощью РФА анализа, также представлены в таблице 1.

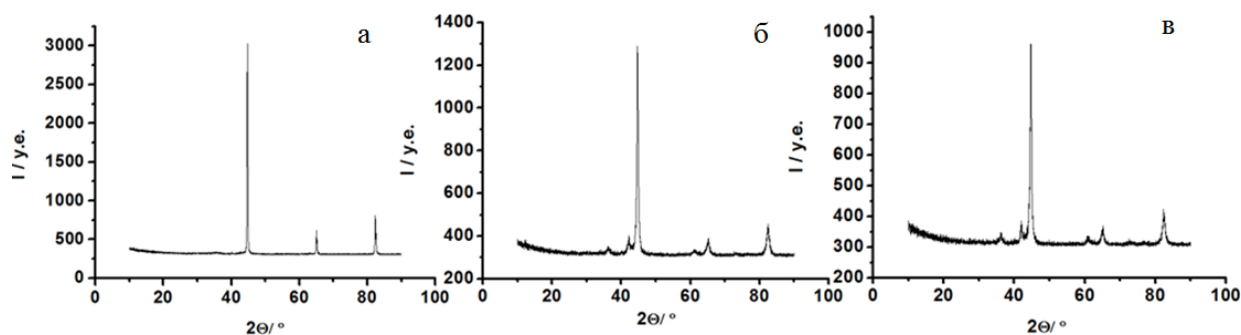


Рис. 1. Дифрактограммы для ультрадисперсных порошков железа:

(а) – образец А; (б) – образец Б; (в) – образец С.

На рисунке 2 представлены ТГ/ДСК кривые для исследуемых порошков железа. При нагреве на воздухе для всех образцов наблюдается увеличение веса, причем для исходного порошка в конце реакции увеличение веса близко к теоретическому значению, соответствующее протеканию реакции  $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При этом ДТГ кривые для исходного порошка показывают трехступенчатый процесс

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

окисления, что согласуется с результатами, представленными в [2]. Иной характер окисления наблюдается для механоактивированных образцов, заключающийся в смещении начала температуры окисления в область более высоких температур и одностадийности процесса окисления. При этом прибавка веса падает с увеличением времени механоактивации, что согласуется с результатами РФА анализа, которые показывают наличие частично окисленного порошка железа.

Таблица 1

Результаты РФА анализа

Образец	Фазовый состав, вес. %		Размер кристаллитов, нм
	$\alpha$ -Fe	FeO	
А	100	-	100
Б	81,5	18,5	100
С	77,3	22,7	49

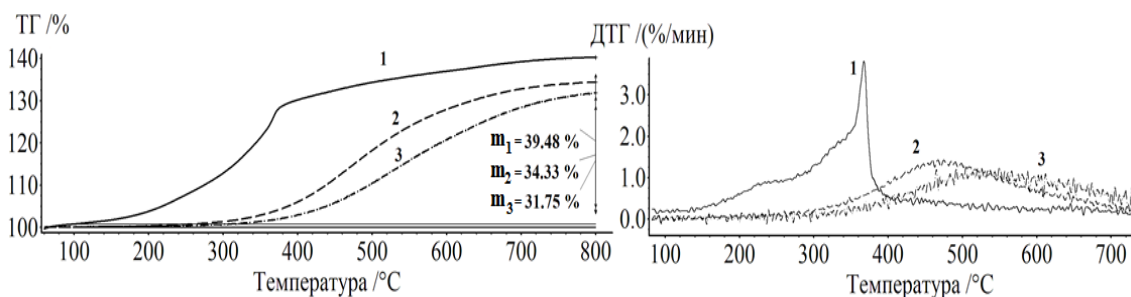


Рис. 2. Термогравиметрический анализ образцов А (кривые 1), образцов Б (кривые 2) и В (кривые 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. – 1994. – № 4. – С. 114-136.
2. Lysenko E.N., Surzhikov A.P., Zhuravkov S.P., Vlasov V.A., Pustovalov A.V., Yavorovsky N.A. The oxidation kinetics study of ultrafine iron powders by thermogravimetric analysis // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – V.115. – P.1447-1452.
3. Коршунов А.В. Влияние дисперсности порошков железа на закономерности их окисления при нагревании в воздухе // Известия ТПУ. – 2011. – Т.318. – №3. – С. 5-11.
4. Wen D., Song P., Zhang K., Qian J. Thermal oxidation of iron nanoparticles and its implication for chemical-looping combustion // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2011. – V.86. – P.375-380.

**СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT23 ПРИ  
ОБРАБОТКЕ ИОНАМИ МЕДИ**

А.В. Никоненко, М.П. Калашников, В.В. Нейфельд

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. М.В. Федорищева

Томский государственный университет, Ленина, 36, 634050

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г.Томск, Академический 2/4, 634055

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

fed\_mv@mail.ru

**STRUCTURE OF THE SURFACE LAYERS OF THE VT23 TITANIC ALLOY UNDER TREATMENT  
BY COPPER IONS**

A.V. Nikonenko., M.P. Kalashnikov, V.V. Neyfeld

Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. M.V. Fedorisheva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave. 36

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, av. Akademicheskii, 2/4, 634055

fed\_mv@mail.ru

*Phase composition, structure and morphology of the surface of the VT23 titanium alloy modified by copper ions were investigated by X-ray, SEM. It was established that the phase structure and morphology of the surface layers of the VT23 alloys depend on time of treatment. Mechanical properties of layers change significantly.*

Перспективным направлением повышения эксплуатационных свойств конструкционных материалов является ионно-пучковая модификация [1]. С помощью обработки сильноточными потоками тяжелых ионов низкой энергии можно эффективно модифицировать структурно-фазовое состояние поверхностного слоя [2]. При этом могут улучшаться триботехнические, механические свойства, в том числе, усталостные характеристики конструкционных материалов [2]. Ионно-пучковая обработка может не только модифицировать структуру поверхностного слоя подложки, но и изменять его морфологию, химический и фазовый состав. Представляет интерес выявить роль каждого из этих факторов.

Обработку образцов проводили с помощью вакуумно-дугового источника ионов металлов с энергией 0,5...2,5кэВ и плотностью тока 2...20 мА/см<sup>2</sup> на вакуумной установке УВН-05МД «Квант». Образец помещался в камеру на предметный стол напротив ионного источника для ионной бомбардировки. Температура образцов в процессе ионной бомбардировки поднималась до 900-1000К.

Фазовый состав поверхностного слоя модифицированных подложек исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в Co-K $\alpha$ . Для расшифровки рентгенограмм использовали банк данных JCPDS. Морфологию обработанного потоком ионов титана поверхностного слоя медных подложек и изменение химического состава по его глубине исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50XVP (Carl Zeiss, Германия), оснащенном EDXS и WLDS INCA-Energy, и комбинированного аналитического прибора с

электронным и сфокусированным ионным лучами Quanta-200 3D (FEI, USA). Микротвердость ионно-модифицированного слоя титанового сплава BT-23 определяли с помощью нанотвердомера NanoHardnessTester при нагрузке 20мН.

Целью работы было исследовать влияние длительности процесса предварительной обработки ионами меди на микроструктуру и фазовый состав поверхностного слоя сплава BT23.

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что сплав BT-23 в исходном состоянии представляет собой смесь ( $\alpha+\beta$ ) фаз как видно из рис. 1. Установлено, что в зависимости от времени обработки ионами меди титанового сплава может существенно изменяться структурно-фазовое состояние поверхности титановой подложки. По равновесной диаграмме состояния в системе Cu-Ti возможно существование следующих фаз: TiCu, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Ti и Cu<sub>3</sub>Ti [3].

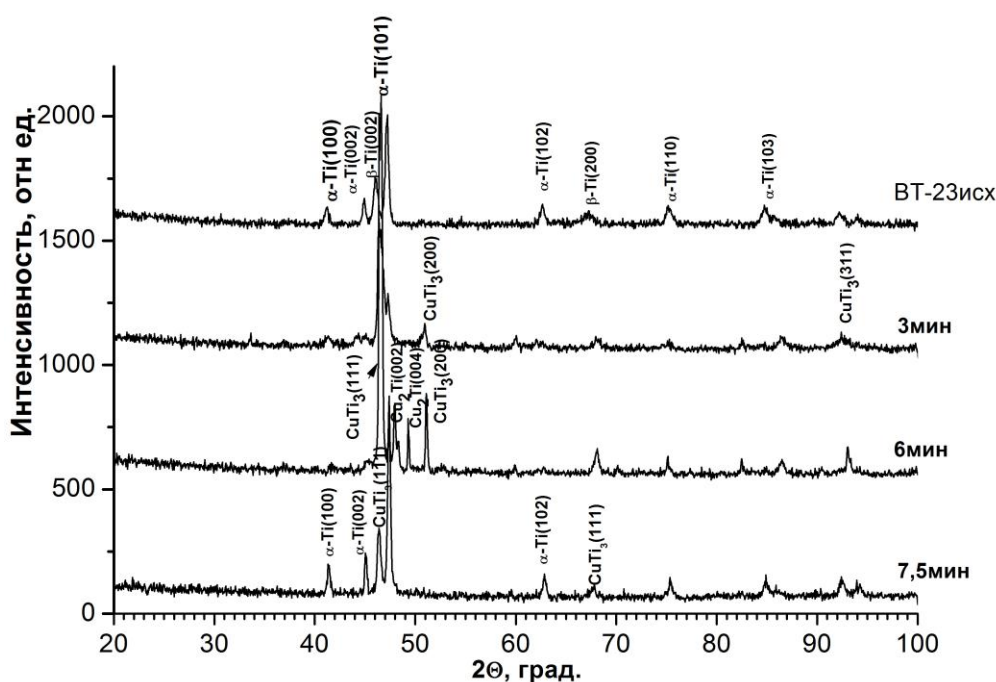


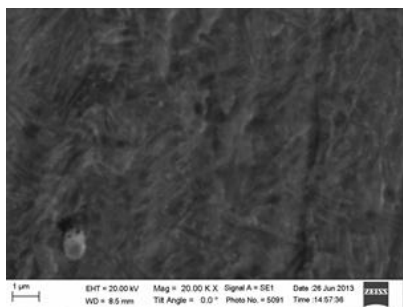
Рис.1. Рентгенограммы сплава BT23 при обработке ионами меди при разной продолжительности обработки

На рис.1. приведены рентгенограммы сплава BT23 при разном времени обработки. Видно, что фазовый состав образцов существенно меняется. При обработке ионами меди, кроме  $\alpha$  и  $\beta$ - титана появляются интерметаллидные фазы диаграммы состояния Cu-Ti, которые, как известно, имеют более высокие механические свойства, чем  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti. Видно, что сначала появляются фазы, обогащенные Ti, такие как CuTi<sub>3</sub> с тетрагональной решеткой P4/mmm с параметрами  $a=4,258$ ,  $c=3,594$  Å, затем с увеличением продолжительности обработки появляются фазы обогащенные медью, такие как Cu<sub>2</sub>Ti с орторомбической решеткой Amm2 с параметрами  $a = 4,363$ ,  $b = 7,977$ ,  $c=4,478$  Å. При максимальном значении времени обработки 7,5 мин. рефлексы фазы CuTi<sub>3</sub> становятся более интенсивными, чем рефлексы титановой подложки, т.е. практически вся поверхность состоит из интерметаллидного соединения. На рис.2 представлена морфология поверхности сплава BT-23, модифицированного ионами меди с разной продолжительностью обработки. Видно, что в процессе ионной обработки появляется рельеф поверхности. Это происходит за счет разных скоростей эрозии соседних участков поверхности,

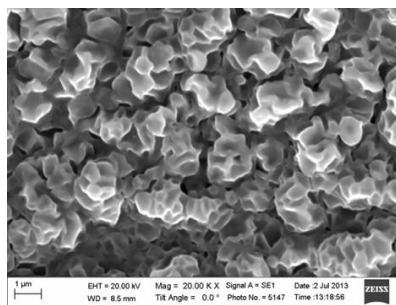


## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

отличающихся кристаллографической ориентацией и химическим составом, плотностью дефектов и примесей, исходной геометрией. Ионная обработка поверхности подложки приводит, с одной стороны, к более значительному углублению ямок травления, а, с другой стороны, к росту и укрупнению горизонтальных перемычек между вискерами за счет образования кристаллов интерметаллидов системы Cu-Ti в результате динамического перемешивания атомов титана из подложки с атомами меди из ионного потока.



а



б

Рис.2. Морфология поверхности сплава BT-23 обработанного ионным пучком меди продолжительностью: 3 мин. (а) и 7,5 мин (б)

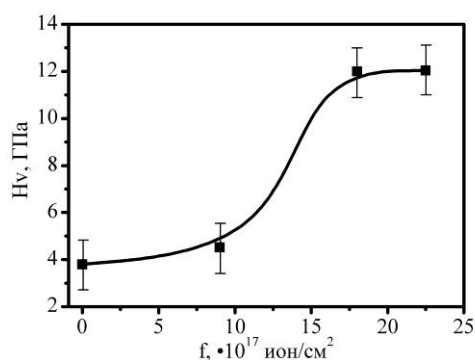


Рис.3. Зависимость микротвердости от флюенса облучения поверхностного слоя сплава BT-23 ионами меди

На рис. 3 приведена экспериментально установленная зависимость изменения микротвердости поверхностного слоя образцов BT23 от флюенса облучения. Видно, что в интервале флюенса 10-18 ион/см<sup>2</sup> наблюдается резкое возрастание микротвердости  $H_v$  в  $\sim 3$  раза.

Таким образом, обработка поверхности титанового сплава BT23 ионами меди приводит к изменению фазового состава, морфологии поверхности, к существенному увеличению микротвердости.

Работа выполнена в рамках основной научной программы исследований академии наук за 2013-2020 годы и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №13-08-00616, и в рамках государственного задания Минобрнауки России №3.295.2014/к.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сергеев О.В., Сунгатулин А.Р., Панин В.Е. // Изв. ВУЗов. Физика. -2012.- Т.55.- № 6/2.- С.139-146.
2. Sergeev V.P., Fedorischeva M.V., Neufeld V.V., Kalashnikov M.P. Influence of surface treatment of copper substrates by titanium ions on structure and thermomechanical properties of nanocomposite coatings on the basis of Si-Al-N // Advanced Materials Research.- 2014.- Vol.880.- С. 184-189.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 томах. Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева.- М.: Машиностроение, 1997.- 1024 с.



**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ NaF НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BiCuSeO**А.П. Новицкий, Л.В. Шванская, А.Н. Васильев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.В. Ховайло

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 4, 119991

E-mail: novitskiy@misis.ru

**INFLUENCE OF NaF DOPING ON THERMOELECTRIC PROPERTIES OF BiCuSeO**A.P. Novitskiy, L.V. Shvanskaya, A.N. Vasiliev

Scientific Supervisor: Prof., V.V. Khovaylo

National University of Science and Technology «MISIS», Russia, Moscow, Leninskiy prospekt, 4, 119991

E-mail: novitskiy@misis.ru

*The effect of NaF doping on the thermoelectric properties of p-type BiCuSeO ceramics from 293 to 923 K has been investigated. The electrical conductivity can be improved from 1.5 to 10.9  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at room temperature with NaF doping. The Seebeck coefficient of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuSeO}_{1-x}\text{F}_x$  was not affected by the doping. The thermal conductivity decrease monotonically with temperature in all temperature range. A maximum power factor of  $3.0 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  was obtained at 300 K. The combination of optimized power factor and intrinsically low thermal conductivity resulted to a higher ZT value of 0.3 at 923 K for  $\text{Bi}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{CuSeO}_{0.95}\text{F}_{0.05}$ .*

Технология термоэлектрического преобразования энергии становится все более востребованной как решение задач автономного электроснабжения удаленных объектов, утилизации бросового тепла и твердотельного охлаждения. Эффективность термоэлектрических устройств в основном определяется так называемой термоэлектрической добротностью (ZT) данного материала. Добротность материала определяется как  $ZT = S^2 \cdot \sigma \cdot T / k$ , где  $S$ ,  $\sigma$ ,  $k$  и  $T$  – это коэффициент термоЭДС, электропроводность, теплопроводность и абсолютная температура, соответственно. Оксихалькогениды химического состава  $\text{RTmChO}$  (где  $R$ : трехвалентные ионы La, Ce, Nd, Pr, Bi;  $Tm$ : Cu, Ag и  $Ch$ : S, Se, Te) имеют слоистую структуру и кристаллизуются по типу  $\text{ZrCuSiAs}$  (пространственная группа  $R\bar{4}/nmm$ ). Слой  $(Tm_2Ch_2)^{2-}$  чередуется со слоем  $(R_2O_2)^{2+}$  вдоль оси с тетрагональной элементарной ячейки, которая возникает на основе естественной структуры сверхрешетки. Более того,  $(Tm_2Ch_2)^{2-}$  – проводящий слой, которым можно «управлять» для получения высокой электропроводности. Второй слой выступает в роли барьера для носителей заряда [1, 2]. В данной работе исследовались материалы на основе оксиселенидов химического состава  $\text{BiCuSeO}$ , относящихся к классу оксихалькогенидов и демонстрирующих высокие термоэлектрические свойства, однофазный образец имеет электропроводность порядка  $4,0 \cdot 10^3 \text{ 1}/(\Omega \cdot \text{м})$  и большой коэффициент Зеебека, выше 200 мкВ/К при комнатной температуре. Также, благодаря структуре, оксиселениды имеют природно низкую теплопроводность, порядка 0,5 Вт/(м·К), что обуславливается низкой скоростью транспорта фононов, фактически, скоростью звука в материале и низким модулем Юнга. В случае  $\text{BiCuSeO}$  проводящим слоем является  $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ , а барьерным  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , соответственно. Каждый слой двухзарядный и содержит две молекулы или три атомных слоя: Bi-O-Bi и Cu-Se-Cu.

В работах [3, 4] было отмечено, что замещение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  элементами с другой валентностью, а также создание дефицита по Cu в  $\text{BiCuSeO}$  может привести к повышению термоэлектрических свойств. По нашим сведениям эффект двойного замещения висмута и кислорода не был исследован до сих пор.

Серия образцов химического состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuSeO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0,05$  и  $0,15$ ) была получена методом твердофазного синтеза. Стехиометрическая смесь порошков  $\text{BiSe}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{CuO}$  была смешана и измельчена вручную с использованием агатовой ступки, затем подвергнута холодному прессованию с помощью ручного гидравлического пресса ПГР-400 и запрессована в гранулы  $\varnothing 10$  мм, и толщиной  $\sim 2$  мм. Гранулы отжигались в вакууме при температуре 993 К в течение 7 дней. После завершения синтеза гранулы были измельчены в порошок вручную с помощью ступки. После этого был проведен процесс наноструктурирования полученных порошков методом механического диспергирования с помощью шаровой планетарной мельницы Fritch PULVERISETTE 7 premium line. Помол проводился без использования каких-либо защитных атмосфер при скорости вращения размольных стаканов 250 об/мин в течение 500 минут. Порошковые образцы, полученные в результате механического диспергирования были подвергнуты искровому плазменному спеканию при температуре 973 К в течение 5 минут под одноосным давлением величиной 50 МПа. В результате, были получены образцы объемного термоэлектрического материала в форме диска  $\varnothing \sim 12,7$  мм и толщиной 1–2 мм

Был достигнут требуемый фазовый состав, что подтверждено рентгенофазовым анализом, который был проведен с помощью дифрактометра общего назначения ДРОН-3М с использованием  $\text{CoK}\alpha$  излучения (Рис. 1). Морфология объемных образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Температуропроводность ( $D$ ) была измерена на установке NETZSCH, LFA 457 MicroFlash в продольном направлении образцов методом лазерной вспышки. Теплопроводность ( $k$ ) была рассчитана по формуле  $k = D \cdot C_p \cdot d$ , где  $C_p$  теплопроводность, измеренная методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке NETZSCH, DSC 204 F1, и  $D$  плотность, измеренная методом гидростатического взвешивания. Образцы в форме пластин для измерения электротранспортных свойств были вырезаны из образцов в форме диска вдоль диаметра. Измерение коэффициента Зеебека и электросопротивления в интервале температур 293–923 К проводилось с использованием универсальной системы измерения КРИОТЭЛ четырехзондовым методом.

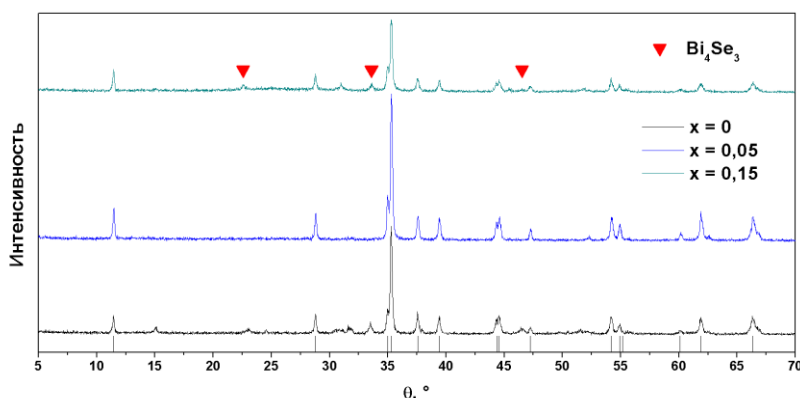


Рис. 1. Дифрактограмма образцов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuSeO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0; 0,05$  и  $0,15$ )

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Результаты измерений показали, что электропроводность легированных образцов значительно выше в то время как коэффициент термоЭДС не изменяется в зависимости от количества легирующего элемента. Рассчитанная из полученных данных термоэлектрическая эффективность  $ZT$  достигает 0,25 при температуре 923 К (Рис. 2)

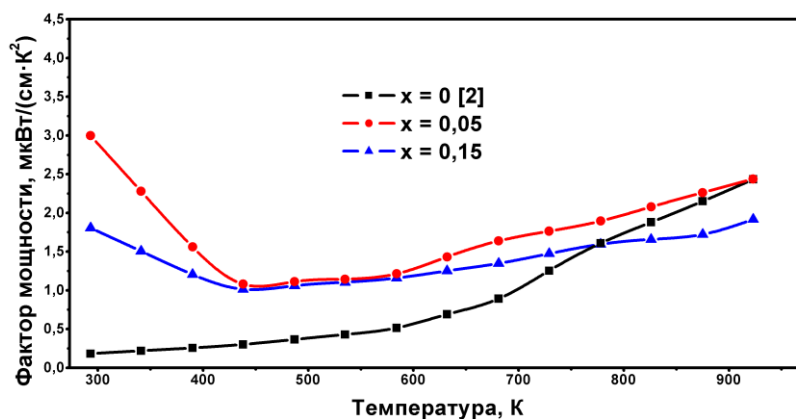


Рис. 2. Зависимость  $ZT$  от температуры для  $Bi_{1-x}Na_xCuSeO_{1-x}F_x$  ( $x = 0; 0,05$  и  $0,15$ )

В рамках работы было выполнено получение стехиометрической смеси порошков необходимого состава и дополнительная оптимизация процесса твердофазного синтеза. Проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов, который показал, что образцы содержат одну фазу и незначительное количество примесей, что в свою очередь указывает на правильно установленные параметры твердофазного синтеза. Исследованы термоэлектрические свойства: удельная электропроводность, коэффициент термоЭДС, температуропроводность, а также теплоемкость и плотность для вычисления теплопроводности в интервале температур 293–923 К и определена термоэлектрическая эффективность  $ZT$ .

Установлено положительное влияние легирования оксиселенидов химического состава  $BiCuSeO$  на термоэлектрические свойства материала. Фактор мощности легированных образцов выше чем у чистого во всем интервале температур для образца с содержанием 0,05 ат. долей, % NaF и до температуры 773 К для образца с содержанием 0,15 ат. долей, % NaF. Полученные данные позволяют рассматривать данный материал как перспективный термоэлектрический материал в области рабочих температур 673–923 К.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hosono, H. Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515 (15). – P. 6000–6014.
2. Li, F., Li, JF., Zhao LD. Polycrystalline  $BiCuSeO$  oxide as a potential thermoelectric material // Energy & Environmental Science. – 2012. – Vol. 5 (5). – P. 7188–7195.
3. Li, J., Sui, J., Pei YL. The roles of Na doping in  $BiCuSeO$  oxyselenides as a thermoelectric material // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2 (14). – P. 4903–4906.
4. Liu, Y., Zhao LD, Liu YC. Remarkable Enhancement in Thermoelectric Performance of  $BiCuSeO$  by Cu Deficiencies // Journal of American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133 (50). – P. 20112–20115.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ  
ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**А.Е. Нургысанова, А.Э. Илела, В.В. Подгаецкая

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Лямина

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

E-mail: aen6@tpu.ru

**PRODUCTION OF COMPOSITE POWDERS BASED ON ALUMINA AND ZIRCONIA FROM  
AQUEOUS SOLUTIONS**A.E. Nurgysanova, A.E. Ilela, V. Podgayetskaya

Scientific Supervisor: G.V. Lyamina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: aen6@tpu.ru

*The composite powders of zirconia and alumina have been obtained from aqueous solutions by reverse chemical deposition. The composite powders have been recovered from the obtaining suspension after chemical deposition by drying in the oven and spray drying methods (Nano Spray). The results showed that the powders obtained by spray-drying method contains a cubic phase and has a developed surface, indicating that the small particle size. It was also revealed that the powders consist of particular granules with nanoparticles inside. The powders obtained by chemical deposition method submit of monoclinic phase and have an aggregate structure.*

**Введение**

Самым популярным методом синтеза нанопорошков является химический. Химический метод позволяет широко варьировать морфологию (размер и форму), кристаллическую структуру и химический состав частицы (в случае многокомпонентной системы). Основные преимущества этого метода перед другими являются низкая себестоимость и возможность производства порошков заданного состава в промышленных масштабах. Тем не менее, с преимуществами этот метод имеет существенный недостаток. Нанопорошки, полученные таким образом, имеют высокую степень агрегации, агломерации осаждения продуктов и прокаливанием осадков, а также широкий диапазон размеров, как первичных частиц, так и агломератов. Методы, связанные с быстрым удалением растворителя, могут исправить вышеуказанные недостатки. Цель работы – получить композиционные порошки на основе оксидов алюминия и циркония методом распылительной сушки из суспензий.

**Экспериментальные методики**

Нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$  получали с помощью осаждения суспензии « $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times \text{ZrOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ », приготовленной из 1 М и 0,5 М раствора солей с добавлением гидроксида аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Осадок промывали дистиллированной водой до исчезновения запаха аммиака. Затем часть полученного продукта сушили при 70 °С, часть – выделяли из суспензии методом распылительной сушки. Оба порошка отжигали при температуре 1200 °С в атмосферной печи (LAC VP20/17). Выделение продукта распылительной сушкой осуществляли с помощью установки Nano Spray Dryer B-90 [1, 2]. Для установления фазового состава порошки, исследовали методом рентгенофазового анализа (рентгеновский

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

дифрактометр ShimadzuMaxima-X XRD-7000). Обработку дифрактограмм для определения фазового состава проводили с использованием компьютерных программ “Search – Match” и “PowderCell”. Измерения удельной поверхности проводились с помощью метода БЭТ (анализатор SORBI). Для анализа морфологии исследуемых порошков использовали метод сканирующей электронной микроскопии (JSM 7500F).

**Результаты и их обсуждения**

Известно, что  $ZrO_2$  может находиться в трех модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической, причем две последние модификации более ценны для производства керамических изделий [3]. Из табл.1 видно, использование распылительной сушки позволяет увеличить содержание тетрагональной модификации по сравнению с обычным химическим осаждением. При этом использование суспензий с большей концентрацией обеспечивает образование продукта лучшего качества. Оксид алюминия проявляется только в порошках с равным соотношением компонентов в  $\alpha$ -фазе. Также видно, что окристаллизованные фазы и оксида алюминия и циркония обнаруживаются при равном соотношении компонентов.

Таблица 1

*Фазовый состав порошков  $Al_2O_3 \times ZrO_2$ , полученных из растворов солей методом химического осаждения и распылительной сушки*

Метод получения нанопорошка	$C_{Al^{3+}}$ , моль/л	$C_{Zr^{4+}}$ , моль/л	Фазовый состав	$C_{Al^{3+}}$	$C_{Zr^{4+}}$	Фазовый состав
Химическое осаждение	0,1	0,9	$ZrO_2$ – mon.-97,9%	0,05	0,45	$ZrO_2$ – mon.-99,6%
	0,5	0,5	$\alpha$ - $Al_2O_3$ . $ZrO_2$ – mon.-44,1% $ZrO_2$ – tet.-55,9%	0,25	0,25	аморф
Распылительная сушка	0,1	0,9	$ZrO_2$ – mon. 92,2%	0,05	0,45	$ZrO_2$ – mon.-83,1% $ZrO_2$ – tet. 16,9%
	0,5	0,5	$ZrO_2$ – tet.-74,4% $ZrO_2$ – mon. 25,6% $\alpha$ - $Al_2O_3$ .	0,25	0,25	$ZrO_2$ – mon.-94,8% $ZrO_2$ – tet.-5,2%

Из табл.2 замечено, что порошок, выделенный из раствора распылительной сушкой с равным содержанием компонентов, имеет большую удельную поверхность. Что свидетельствует о содержании малого размера частиц в порошке. В порошках другого состава значительных отличий не обнаружено, кроме порошка полученного химическим осаждением с равным соотношением компонентов.

Таблица 2

*Результаты измерений полной удельной поверхности композиционных порошков*

Метод получения нанопорошка	$C_{Al^{3+}}$ моль/л	$C_{Zr^{4+}}$ , моль/л	Полная удельная поверхность, $m^2/g$	$C_{Al^{3+}}$	$C_{Zr^{4+}}$	Полная удельная поверхность, $m^2/g$
Химическое осаждение	0,1	0,9	$0,70 \pm 0,01$	0,05	0,45	$0,84 \pm 0,04$
	0,5	0,5	$18,81 \pm 0,09$	0,25	0,25	$1,16 \pm 0,03$
Распылительная сушка	0,1	0,9	$0,81 \pm 0,04$	0,05	0,45	$1,32 \pm 0,05$
	0,5	0,5	$26,54 \pm 0,09$	0,25	0,25	$4,14 \pm 0,09$

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

На рис.1 представлены СЭМ – изображения композиционных порошков полученных методом распылительной сушки (а, в, г) и химическим осаждением (б). На изображении можно увидеть, что порошок полученный методом распылительной сушкой содержит отдельные гранулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , среди которых имеются гранулы из чистого  $\text{ZrO}_2$  (а). Сами гранулы, имеют рыхлую структуру (в), состоят из отдельных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и равномерно распределенных в них частиц  $\text{ZrO}_2$  (г), размер которых не превышает 100 нм. Порошок, полученный методом обратного химического осаждения (б), имеет агрегированную структуру.

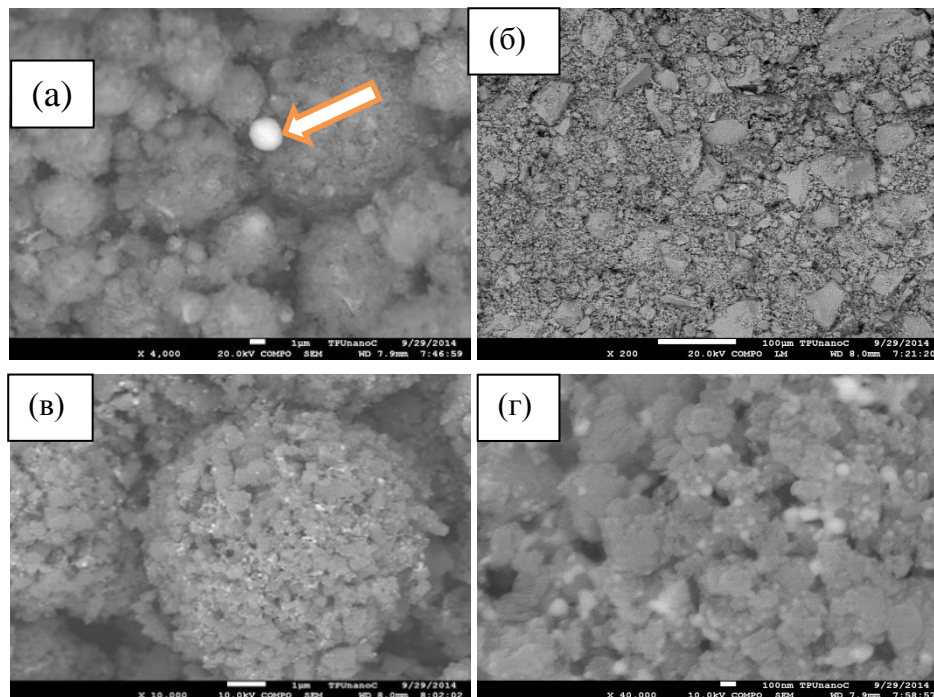


Рис.1 СЭМ изображения порошков полученных методом распылительной сушки (а,в,г) и химическим осаждением(б)

### Заключение

При выполнении исследований методом распылительной сушки получен гранулированный порошок композиционной керамики на основе оксида алюминия и циркония, имеющий размеры частиц не более 100 нм. Полученные порошки могут быть использованы при создании керамических изделий медицинского назначения

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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
2. 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
3. С.В. Матренин, А.И. Слосман «Техническая керамика» Учебное пособие – Томск.: Издательство, 2004. – 36 с.



**СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**А.А. Олыштрем, О.А. Гусельникова, Г.С. Боженкова

Научный руководитель: к.х.н. П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: aao6@tpu.ru

**SYNTHESIS OF SURFACE-MODIFIED IRON NANOPARTICLES FOR CROSS-LINKED COMPOSITE MATERIALS**A.A. Olshtrem, O.A. Guselnikova, G.S. Bozhenkova

Scientific Supervisor: Ph.D. P.S. Postnikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: aao6@tpu.ru

*Synthesis of filled composite materials based on polymer matrices is an actual problem for modern science and technology. However, polymeric composites filled with nanomaterials practically unknown. We propose a method of synthesis of iron nanoparticles surface-modified polymer-based material to obtain composite. Surface-modified nanoparticles are prepared by arenediazonium tosylate. To the surface of the nanoparticles instilled aminophenyl groups. Obtained material was acylated with endo-5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid anhydride under usual conditions. The resulting modified nanoparticles investigated by IR spectroscopy, TGA and elemental analysis. Then based on the obtained nanoparticles were synthesized composite materials during the ROMP-process. Based on these studies the obtained nanocomposite material can be considered as promising for further study of the mechanical and other properties.*

Синтез наполненных композитных материалов на основе полимерных матриц представляет собой актуальную задачу для современной науки и технологии. Композитные материалы в сравнении с исходными полимерными композициями отличаются своими высокими прочностными характеристиками, электро- и теплопроводностью и др. Высокоупорядоченные полимерные композиты демонстрируют широкий ряд различных свойств, зависящих от структуры и типа наполнителя, а также его упорядоченности и связей между поверхностью наполнителя и полимерными цепями [1].

Вместе с тем, основной проблемой в создании высокоупорядоченных полимерных композиций остается совместимость наполнителя и полимерных цепей. Многие исследователи указывают на то, что использование поверхностно-модифицированных материалов в качестве наполнителей в разы увеличивает прочностные свойства полученных композиций по сравнению с немодифицированными наполнителями [2]. Данное наблюдение является общим для различных полимерных матриц и различных наполнителей.

Циклические олефины способны полимеризоваться путем метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP - Ring Opening Metathesis Polymerization) [3] с образованием полимеров,



обладающих отличной термостойкостью, электроизоляционным и диэлектрическим свойствам, механической прочностью и водонепроницаемостью, совместимостью с антиоксидантами, пластификаторами, окрашивающими и вулканизирующими агентами а также проявляющих хорошие адгезионные свойства к неорганическим материалам, таким как металл или стекло [4].

Вместе с тем, наполненных нанокомпозитов на основе ДЦПД известно лишь ограниченное количество [5].

В данной работе предложен синтез поверхностно-модифицированных наночастиц железа на основе полимеров для получения сверхсшитых композитных материалов.

Наночастицы ноль-валентного железа с ковалентно-модифицированной поверхностью были получены в ходе восстановления  $\text{FeCl}_3$  боргидридом натрия с последующей модификацией поверхности 4-аминобензолдiazоний тозилатом по схеме 1. Аренидiazоний тозилаты (АДТ) обладают высокой растворимостью в воде, что позволяет проводить процесс синтеза в исключительно мягких условиях [6].

Далее синтезированные наночастицы вводились в реакцию ацилирования с ангидридом эндо-5-норборен-2,3-дикарбоновой кислоты в толуоле (схема 1).

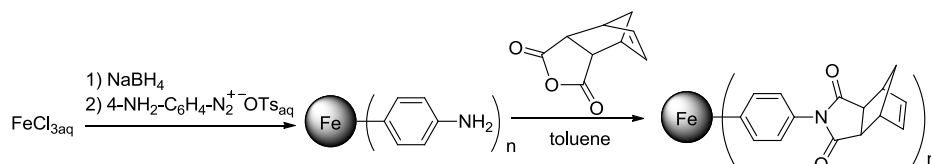


Схема 1 – Схема синтеза ковалентно-модифицированных наночастиц железа

Модифицированные наночастицы исследовали методами ИК-спектроскопии (рис.1), ТГА и элементного анализа.

ИК анализ показал присутствие соответствующих функциональных групп на поверхности. На рис.1 показаны спектры наночастиц железа, покрытых 4-аминофенильными группами, и наночастиц после реакции ацилирования. При сравнении ИК-спектров отчетливо визуализируются полосы колебаний связей  $\text{C}=\text{O}$  имидной группы в пределах  $1850\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ , колебания  $\text{C}=\text{C}$  связей в пределах  $1630\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ .

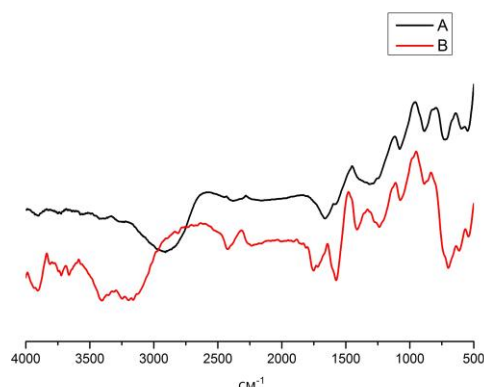


Рис.1. ИК-спектры наночастиц железа до реакции ацилирования (А) и после реакции ацилирования (В)

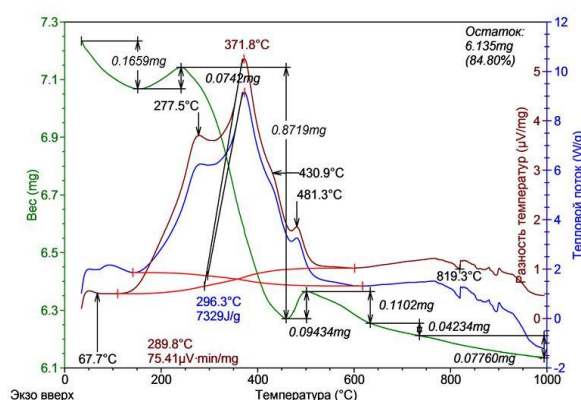


Рис.2. Термический анализ наночастиц железа после реакции ацилирования

Количество органических функциональных групп было определено в ходе элементного анализа и составило  $1,12\text{ ммоль/г}$ . Элементный состав ( $20,3\%$  С,  $2,73\%$  N,  $1,58\%$  Н) соответствует структуре функциональных групп на поверхности наночастиц. Более того, данные элементного анализа хорошо

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

соотносятся с данными термического анализа (Рис.2). Потеря массы в диапазоне 250-450 °С составила 12%. Прирост массы в диапазоне температур 150-200 °С мы связываем с окислением C=C связей в структуре привитых органических групп. На основании полученных данных нами была оценена степень конверсии аминогрупп на поверхности исходных наночастиц (70%).

Далее на основе полученных наночастиц нами были синтезированы композитные материалы в ходе ROMP-процесса с диметилловым эфиром эндо-5-норборен-2,3-дикарбоновой кислоты в качестве основного мономера. Эксперимент проводили с разным %-нам содержанием наночастиц: от 1 до 7 мас. %. Образцы показаны на рис.3. (1%, 3%, 7% справа налево).



Рис.3. Композитные материалы на основе полученных наночастиц

Таким образом, нами предложен метод получения полимерных материалов, наполненных поверхностно-модифицированными наночастицами железа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo N., Leu M.C. Additive manufacturing: technology, applications and research needs// *Frontiers of Mechanical Engineering*. - 2013. - Vol.8. - No. 3. – P.215-243.
2. Stefanescu E.A., Daranga C., Stefanescu K. Insight into the board field of polymer nanocomposites: from carbon nanotubes to clay nanoplatelets, via metal nanoparticles // *Materials*. - 2009. - Vol.2. – P.2095-2153.
3. Gaylord N.G., Mandal B.M, Martan M. Peroxide-induced polymerization of norbornene // *Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition*. – 1976. - Vol.14. - P. 555-559.
4. Bielawski C. W. and Grubbs R. H. Stereo-Selective Synthesis of 5-Norbornene-2-*exo*-carboxylic Acid—Rapid Isomerization and Kinetically Selective Hydrolysis // *Progress in Polymer Science*. – 2007. - Vol. 32. - No. 1. - P. 1-29.
5. Khosravi E., Szymanska-Buzar T., Ring Opening Metathesis Polymerization and Related Chemistry// *Kluwer Academic Publishers; The Netherlands*. – 2002. – P. 17-21.
6. Filimonov V. D.; Trusova M. E.; Postnikov P. S.; Krasnokutskaya E. A.; Lee Y. M.; Hwang H. Y.; Kim H.; Chi Ki-Wh. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability. // *Organic Letters*. – 2008.- Vol.18. – P.3961-3964.

**ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ ПРИ ИСПЫТАНИИ КЕРАМИКИ КАРБИДА БОРА НА МИКРОТВЁРДОСТЬ**Д.И. Омельченко, А.С. Ащепкова, А.С. Жакинбекова

Научный руководитель: инженер-исследователь, к.ф.-м.н. З.Г. Бикбаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: d.omelchenko.i@gmail.com

**AFTEREFFECT AT MICROHARDNESS TESTING OF BORON CARBIDE CERAMICS**D.I. Omelchenko, A.S. Ashepkova, A.S. Zhakinbekova

Scientific Supervisor: Reseach engineer, Cand. Sci. (Phys. – Math.) Z.G. Bikbaeva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: d.omelchenko.i@gmail.com

*B<sub>4</sub>C ceramic samples were obtained by SPS sintering powder of submicron (0.8 μm) in size with the addition of 10 wt. % nanopowder. It was found that the cleavage near indenter print can occur for a long time after the load is removed.*

Твёрдые тела в основном с ковалентными и ионными связями (керамики, стёкла, полупроводники), как правило, хрупкие при комнатной температуре. В этих образцах наблюдается большое соотношение твёрдости к модулю продольной упругости  $H/E$ , например, в кремнии  $H/E \approx 0.08$  [1]. В керамических образцах карбида бора с добавками нанопорошков карбида бора в количестве 1 мас.%, 5 мас.%, 10 мас.%  $H/E$  достигают соответственно значений 0.06; 0.078; 0.089 [2]. Хрупкость керамических образцов приводит при контактных явлениях, например, при индентировании поверхности образцов остроконечным индентором, к разрушению поверхности и сколам. Сколы поверхности образцов могут образовываться сразу после снятия нагрузки индентирования или через некоторое время. Последствие при индентировании связано с кинетическим характером процесса откольного разрушения. Если трещины возникают под поверхностью, то плоскость их может быть ориентирована произвольно поверхности (обычно перпендикулярно направлению растягивающего напряжения), а фронт можно представить эллипсом. В точке соприкосновения острого индентора с полупространством материала всегда возникает локальная зона пластической деформации, являющаяся источником образования зародышевых трещин. Под действием растягивающих напряжений они начинают развиваться. При снятии нагрузки происходит смыкание трещины, но не заживление её. Дальнейшее уменьшение нагрузки приводит к возникновению боковых трещин. Полное снятие нагрузки ведёт к расширению боковых трещин и возможному выходу их на поверхность [3]. Растягивающие напряжения действуют в течение некоторого времени, при котором развиваются и накапливаются микроповреждения в материале керамики [4].

**Целью настоящей работы** является исследование последствия при индентировании поверхности керамики карбида бора.

**Материал и методика исследований.** Для изготовления керамики использовали смесь порошка-основы карбида бора со средним размером частиц 0.8 мкм с добавлением 10 мас.% нанопорошка карбида

бора (PlasmaChem GmbH, Германия) со средним размером частиц 40 нм. Порошок-основа получен диспергированием промышленного порошка карбида бора марки М-7 (ГОСТ 3647-80) на пневматическом циркуляционном аппарате. Из полученной смеси в Нано-Центре Национального исследовательского Томского политехнического университета на установке SPS 515S (SPS SYNTEX INC) изготавливались образцы в форме таблетки диаметром 14 мм и высотой 1.5 мм при температуре  $T_{сн}$  1950 °С и 2050 °С, давлении подпрессовки 30 МПа и 85 МПа, соответственно, и длительности спекания 5 мин. Остаточная пористость полученных образцов составляла от 2.4 до 7.5 %.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Измерения микротвёрдости HV и твердости образцов проводили соответственно на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузках  $P$  до 4.9 Н и твердомере ТП-7Р-1 (при нагрузках 49÷294.3 Н) на полированных поверхностях. Индентирование проводили при комнатной температуре на воздухе при обычной влажности. Нанесение отпечатка, выдержку и снятие нагрузки проводили стандартным методом в течении 30-40 секунд. Изображения локального разрушения поверхности вокруг отпечатка индентора в керамиках получали с помощью микроскопа микротвердомера и фотокамеры VEC-315, соединённой с компьютером. Исследования морфологических особенностей (СЭМ-изображения) проводили на микроскопе JSM-7500FA (JEOL, Япония).

Микроструктуру и топографию поверхности сколов образцов керамики после индентирования изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп JEOL JSM-7500FA).

Дополнительно поверхность разрушения керамик изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием прибора NT-MDT Nanoeducator (Россия). Профили глубины сколов поверхности определяли на интерферометре Линника МИИ-4. Для определения характера и величины отслоения (вспучивания) или места откола (углубления) поверхности образца измерялась величина смещения интерференционных полос на поверхности керамики вне области деформации от укола индентора и в исследуемой точке деформированной поверхности.

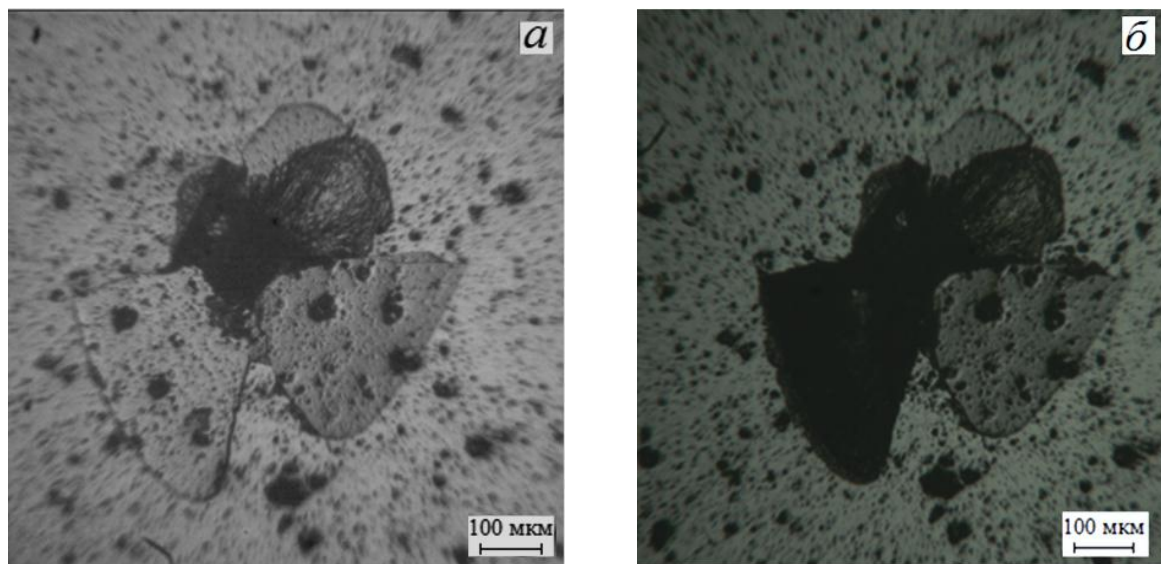


Рис. 1. Изображения локального разрушения поверхности вокруг отпечатка индентора керамики  $V_4C$  с 10 мас.% нанодобавкой при нагрузке  $P = 196.2$  Н:

- а) – непосредственно после индентирования;
- б) – через несколько часов после индентирования.

Как видно из сравнения рисунков, картина локального разрушения со временем, прошедшим после индентирования, изменяется: вместо светлого (вспученного) участка разрушения появился темный участок (такого же очертания как светлый), что свидетельствует об окончательном отрыве светлого «лепестка» от поверхности образца.

Методом СЭМ были исследованы области откольного разрушения, дающие информацию о морфологических особенностях разрушений при образовании сколов в исследуемой керамике (рис.2). На рис.2,а видно, что области сколов сосредоточены между радиальными трещинами, идущими от углов отпечатка, поверхность разрушения при отколе сравнительно гладкая, толщина отколовшегося слоя неоднородна по высоте. Под индентором (рис. 2,б) видны фрагменты разрушения: зёрна, их агломераты и другие структурные элементы.

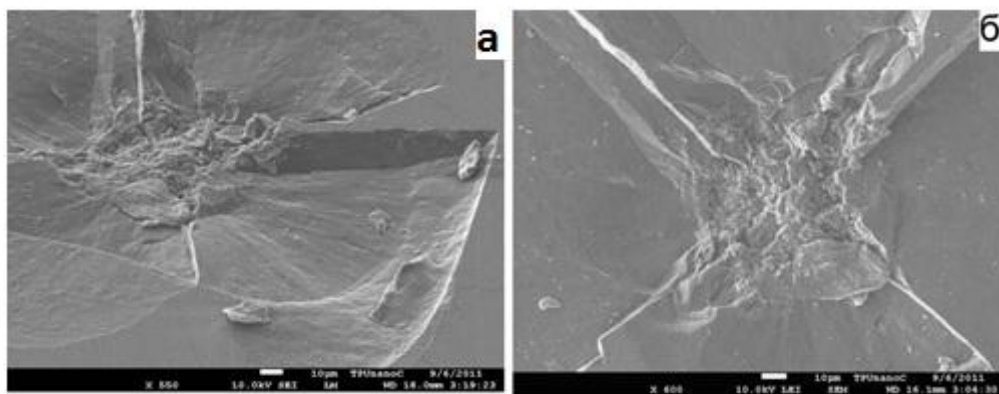


Рис.2. Изображение поверхности разрушения керамики  $V_4C$ , полученное  
а) методом СЭМ, б) методом СЭМ под уколком индентора.

Выявлено: образование сколов вокруг отпечатка индентора сразу или в течение некоторого времени после индентирования; дальнейшее последствие приводит к изменению в этих сколах. А именно, обнаружено, что зона деформации не увеличивается, но изменения проходят в самой зоне: наблюдается откол вспученной при деформации поверхности (некоторые деформированные участки образца откалываются от его поверхности через длительное время после индентирования).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lawn B.R., Hockey B.R., Richter H. Indentation analysis: applications in the strengths and wear of brittle materials // Journal of Microscopy. – 1983. – V.130. – Pt. 3. – P. 295-308.
2. Хасанов О.Л. Характер разрушения поверхности керамики  $V_4C$  при локальном нагружении // Физика и химия обработки материалов. 2013. – № 2. – С. 41-47.
3. Морозов Е.М., Зернин М.В. Контактные задачи механики разрушения. – М.: Машиностроение, 1999. – 544 с
4. Стокс Р.Дж. Микроскопические аспекты разрушения керамики // В сб. Разрушение. – М.: «Мир» /под. ред. Г. Либовец. 1976. – Т. 7. – Часть 1. – С. 8-299.



**МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА УРАНИЛА В  
ЛИНЕЙНОМ КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ ДЛЯ НАНО-ОЧИСТКИ МАТЕРИАЛОВ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА SIMSAR**

А.И. Гожимов, Ю.А. Чурсин, А.О. Очоа Бикэ, Ф. Маненти, О.В. Шмидт

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.Н. Ливенцов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: \_Ju\_@tpu.ru

**MODELING OF URANYL NITRATE HEXAHYDRATE (UNH) CRYSTAL GROWTH IN LINEAR  
CRYSTALLIZER FOR NANO-CLEANING USING SIMSAR SOFTWARE**

A.I. Gozhimov, Y.A. Chursin, A.O. Ochoa Bique, F. Manenti, O.V. Shmidt

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Liventsov

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

E-mail: \_Ju\_@tpu.ru

*The paper deals with simulation of linear crystallizer work process for the research of technic operating modes and searching the most effective. The model is realized by using SimSar software. Importance of device's geometry and process variables are marked. The model was included in the complex's composition of closed nuclear fuel cycle.*

Развитие современных технологий переработки отработанного ядерного топлива предполагает получение веществ в чистом виде (нано чистота). В химической промышленности для этого используется процесс кристаллизации [1]. Процесс кристаллизации является сложным процессом, сопровождающимся выделением твердой фазы в виде кристаллов. Определяющую роль в формировании свойства получаемого материала играют фазовые превращения и процессы тепломассопереноса, формирующие условия на границе раздела фаз. Для выращивания кристаллов ГНУ и проведения процессов кристаллизации важным является проведение достаточно полных исследований в данной области. Исследование в данном направлении отражены в ряде работ русских и японских исследователей [2 – 6]. Заметная роль здесь отводится проведению теоретических исследований с использованием различных математических моделей. Из-за сложности постановки реальных экспериментов и недостатка знаний о процессе встает необходимость реализации виртуального эксперимента для обнаружения нестационарных режимов его протекания. Поэтому моделирование работы кристаллизатора по получению ГНУ является актуальной задачей. В данный момент в России создается аффинажный стенд для отработки экстракционно-кристаллизационной технологии переработки ОЯТ (в рамках проектного направления «ПРОРЫВ»), для этого требуется составление моделей всех его узлов и моделирование их одновременной работы, что требует больших вычислительных мощностей. Предполагается моделирование не только самого химического процесса, но и его аппаратного оформления.

В связи с этим целью данной работы является моделирование роста кристаллов ГНУ в линейном кристаллизаторе. Для достижения поставленной цели используется программный продукт SimSar, специально созданный для моделирования производств ЗЯТЦ.

В данной работе рассмотрена модель кристаллизационной зоны.

Жидкий азотнокислый раствор НУ можно рассматривать как трехкомпонентную жидкость:

$$C_{UN}^m + C_{HNO_3}^m + C_{H_2O}^m = \sum_{i=1}^{NC} C_i^m = 1 \quad (1)$$

где  $C_i^m$  – массовая доля  $i$ -ой компоненты. Массовые доли нитрат уранила (НУ) и азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>) определяются из начальных значений концентрации урана(U) и азотной кислоты.

Зависимость между  $C_{HY}^m$  и  $C_{HNO_3}^m$  описывается следующим выражением:

$$C_{HY}^m = A - \psi \cdot C_{HNO_3}^m, A = 1/(1 + \alpha) = 0.785 \quad (2)$$

где коэффициент  $\alpha$  определяется отношением массы шести молекул воды к массе молекулы нитрата уранила, принимая во внимание тот факт, что при образовании кристаллов ГНУ на одну молекулу НУ расходуется шесть молекул воды.  $\psi = (A - C_{HY}^{m,нач}) / C_{HNO_3}^{m,нач}$  – параметр задающий наклон рабочей линии процесса

Зависимость радиуса R кристалла от времени t можно представить в виде:

$$\frac{dR}{dt} = k(C_{HY}^m - C_{HY}^{m,нас}) \cdot \frac{L}{U_{те}} - R \quad (3)$$

где  $k$  – скорость роста кристаллической фазы;  $U_{те}$  – скорость движения кристаллической фазы;  $C_{HY}^{m,нас} = C_{HY}^{m,нас}(T, \psi)$  – концентрация насыщения НУ в жидком растворе.

В рабочем объеме кристаллизатора жидкая и кристаллическая фазы движутся с разными скоростями из-за разницы их массовых плотностей. скорость движения кристаллической фазы  $U_{те}$  можно выразить следующим выражением:

$$U_{те}(t) = U_{ж} + \frac{2g}{9\nu} R^2 \left[ \frac{\rho_{те}}{\rho_{ж}} - 1 \right] \quad (4)$$

где  $U_{ж}$  – скорость жидкой фазы;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\nu$  – кинематическая вязкость жидкой фазы (функция температуры и состава);  $\rho_{те}$  и  $\rho_{ж}$  – массовые плотности твердой и жидкой фаз соответственно.

Плотность жидкой фазы описана в работе Chikazawa и находится по следующей формуле:  $\rho_{ж} = [1.023 + 2.936 \cdot 10^{-2} \cdot C_{HNO_3} + 1.313 \cdot 10^{-3} \cdot C_U - (4.681 \cdot 10^{-4} + 3.475 \cdot 10^{-5} \cdot C_{HNO_3}) \cdot T] \cdot 10^3$ .

Закон сохранения НУ и HNO<sub>3</sub> в растворе представлен следующими формулами:

$$\frac{dC_{HY}^m}{dt} = \frac{Q_0 \cdot C_{HY}^{m,нач} - U_{ж} \cdot S \cdot (1 - 4/3 \cdot \pi R^3(t)n) \cdot C_{HY}^m - U_{те} \cdot S \cdot 4/3 \cdot \pi R^3(t)n \cdot A}{U_{ж} \cdot S \cdot (1 - 4/3 \cdot \pi R^3(t)n)} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{HNO_3}^m}{dt} = \frac{Q_0 \cdot C_{HNO_3}^{m,нач} - U_{ж} \cdot S \cdot (1 - 4/3 \cdot \pi R^3(t)n) \cdot C_{HNO_3}^m}{U_{ж} \cdot S \cdot (1 - 4/3 \cdot \pi R^3(t)n)} \quad (6)$$

Где  $Q_0$  – расход маточного раствора, подаваемого в кристаллизатор;  $S$  – площадь сечения кристаллизатора;  $n$  – количество твердых включений.

Тепловой баланс может быть описан следующим выражением:



$$\frac{dT}{dt} = T_{нач} - T - \frac{\pi \cdot D \cdot \chi \cdot (T - T_{стен})}{\rho_{ж} \cdot C_{ж} \cdot Q_0 \cdot (1 - 4/3 \cdot \pi R^3(t)n) + 4/3 \cdot \pi R^3(t)n \cdot C_{те} \cdot \rho_{те} \cdot S \cdot U_{те}} \quad (7)$$

Где  $D$  – диаметр поперечного сечения рабочего объема кристаллизатора;  $C_{те}$  и  $C_{ж}$  – удельные теплоемкости жидкой и твердой фаз;  $\chi$  – теплопроводность среды (жидкая + твердая фазы) в рассматриваемом сечении рабочего объема кристаллизатора;  $T_{стен}$  – температура стенки рабочего объема кристаллизатора.

Полученная модель процесса кристаллизации была адаптирована для моделирования конкретного аппарата.

- Полученные дифференциальные уравнения представлены в форме Коши
- Учтены геометрические параметры аппарата (превышение максимального объема, работа незаполненного аппарата).
- Реализована работа аппарата при всех состояниях входных и выходных вентилях
- Реализована модель теплопередачи от охлаждающих и греющих рубашек.

#### Заключение

Полученная модель позволяет, анализируя различные температурные режимы процесса, снизить потери полезного материала, а также отследить динамику процесса в различных режимах. Представленная реализация модели вошла в состав расчетного комплекса ЗЯТЦ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горюнов А.Г., Дядик В.Ф. и др. Математическое моделирование технологических процессов водно-экстракционной переработки ядерного топлива. – Томск: ТПУ, 2011. – 237с.
2. Yano K. Research and Development of Crystal Purification for Product of Uranium Crystallization Process// Proc. Int. Conf. GLOBAL 2009. – 2009. – 9093.
3. Shibata A., Kaji N., Nakahara M., Yano K., Tayama T., Nakamura K., Washiya T., Myochin M., Chikazawa T., Kikuchi T. Current Status on Research and Development of Uranium Crystallization System in Advanced Aqueous Reprocessing of FaCT Project// Proc. Int. Conf. GLOBAL 2009. – 2009. – 9154.
4. Chikazawa T., Kikuchi T., Shibata A., Koyama T., Homma S. Batch crystallization of uranyl nitrate// Journal of Nuclear Science and Technology. – 2008. – Т. 45. – № 6. – С. 582-587.
5. Homma S., Ishii J., Kikuchi T., Chikazawa T., Shibata A., Koyama T., Koga J., Matsumoto S. Flowsheet Study of U-Pu Co-Crystallization Reprocessing System// Journal of Nuclear Science and Technology. – 2008. – Т. 45. – №6. – С. 510-517.
6. Veslov S., Volk V., Kasheev V., Podimova T., Posenitsky E. Mathematic Simulation of Crystallization Affinage Process of Spent Nuclear Fuel Reprocessing Desired Products in Line Crystallizer// Advanced Materials Research. – 2014. – Т. 1084.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ И ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ  
НА ПРОЦЕСС УПЛОТНЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА**В.Д. Пайгин

Научный руководитель: А.О. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: vpaygin@mail.ru

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF SINTERING TEMPERATURE AND TIME  
OF EXPOSURE ON THE DENSIFICATION PROCESS COMPOSITE MATERIAL**V.D. Paygin

Scientific Supervisor: A.O. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: vpaygin@mail.ru

***Annotation.** Metal matrix composites AMg-B<sub>4</sub>C-W were fabricated by spark plasma sintering (SPS) at temperatures from 440 °C and 490 °C. The obtained samples represent higher density close to theoretical. The role of sintering temperature and time of exposure in densification process has been discussed.*

**Введение.** В связи с развитием современной науки и техники, с каждым днем повышаются требования к материалам конструкционного и функционального назначения. Значительные успехи в сфере создания таких материалов были достигнуты с развитием композиционных материалов с металлической матрицей, упрочненной армирующими частицами, волокнами или усами.

Металломатричные композиты обладают улучшенными свойствами по сравнению с неармированными монолитными металлическими аналогами. Они обладают высокой прочностью, жесткостью, износостойкостью, теплопроводностью, повышенным сопротивлением на усталость, повышенным сопротивлением при высокотемпературных нагрузках [1]. В таких композитах металл выступает в качестве матрицы, которая усиливается путем добавления в неё неметаллических веществ, обычно керамики. При создании металломатричного композита возможно целенаправленное изменение его эксплуатационных и механических свойств, методом подбора состава, изменение соотношения компонентов и методов изготовления композита.

Композитные материалы находят применение в ряде отраслей, в том числе в автомобилестроении, в электротехнической и аэрокосмической промышленности. Из них изготавливаются детали двигателей внутреннего сгорания, тормозных систем, элементы транспортных, авиационных и ракетных конструкций [2].

В связи с этим актуальной задачей является изучение процесса структурообразования композитного материала с металлической матрицей.

Цель настоящей работы – анализ влияния параметров спекания в плазме искрового разряда (SPS – синтез), таких как температура спекания и время выдержки на процесс уплотнения AMg-B<sub>4</sub>C-W.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

**Материалы и методика эксперимента.** Для изготовления образцов был использован порошок AMg-B<sub>4</sub>C-W, содержанием 55-25-5 масс. %, соответственно. Порошок был 2 видов, в первом случае для гомогенизации порошковой смеси в шаровой мельнице были использованы керамические шары, во втором - металлические. Синтез образцов проводился методом спекания в плазме искрового разряда, на установке SPS-515S, Syntex Inc (Япония).

В настоящей работе спекание образцов проводилось в диапазоне температур 440-490 °C, давление прессования 30 МПа, скорость нагрева 100 °C/мин, время выдержки при максимальной температуре было от 5 до 10 минут. После спекания образцы были отполированы. Режимы спекания образцов приведены в таблице 1.

Далее был определен процент усадки образцов, рассчитаны их плотность и температурный коэффициент термического расширения (ТКР). Характеристики образцов представлены в таблице 1. Образец №4, полученный при температуре спекания 490 °C и времени выдержки 10 минут, имеет наивысшую плотность, равную 3,21 г/см<sup>3</sup> и наименьший ТКР, равный -0,00114 мм/°C.

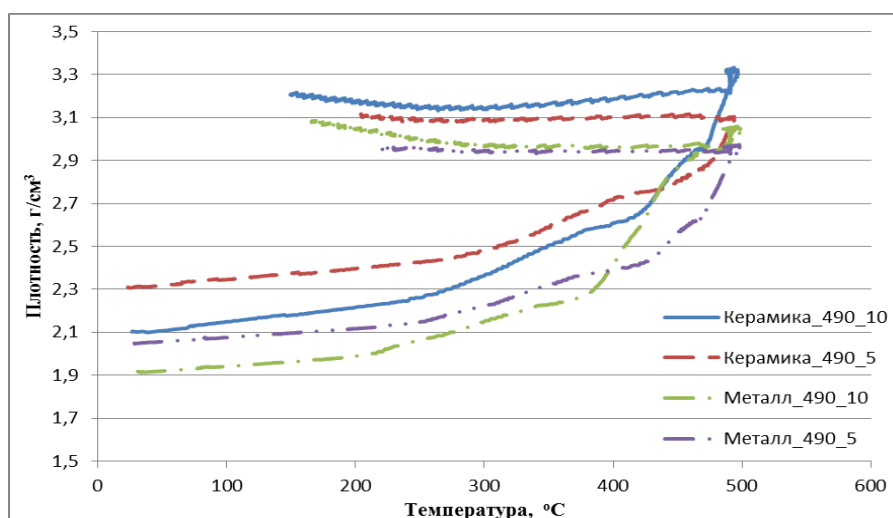
Таблица 1

## Режимы спекания и характеристики образцов

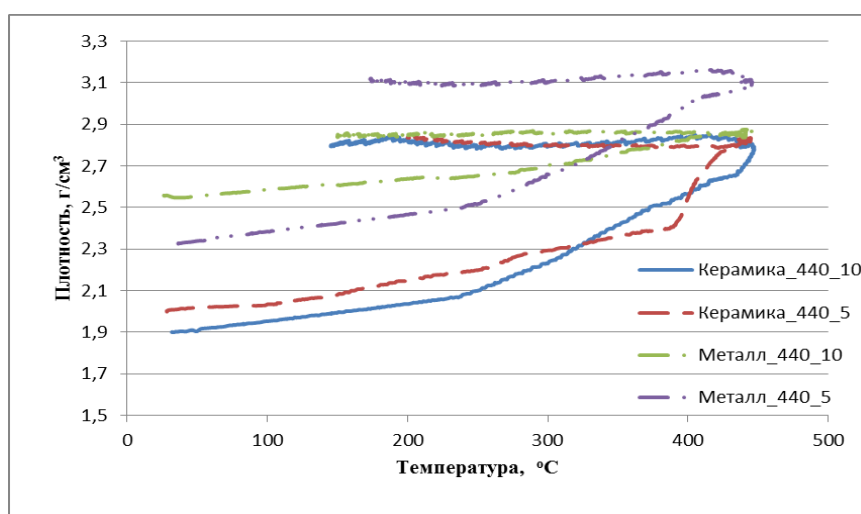
Тип гомогенизации смеси	Наименование образца	Температура спекания, °C	Время выдержки при макс. температуре, мин	Давление, МПа	Скорость нагрева, °C/мин	Абс. плотность, г/см <sup>3</sup>	ТКР, мм/°C	Усадка, %
Керамические шары	1	440	5	30	100	2,69	-0,00088	25,50
	2	490	5			3,12	-0,00081	25,80
	3	440	10			2,79	-0,00108	31,98
	4	490	10			3,21	-0,00114	35,14
Металлические шары	5	440	5			3,12	-0,00109	25,40
	6	490	5			2,95	-0,00079	30,65
	7	440	10			2,84	-0,00075	9,68
	8	490	10			3,08	-0,00091	37,77

По данным полученным в ходе процесса спекания были построены кривые уплотнения, в зависимости от температуры, для каждого образца, изображенные на рисунке 1.

Зависимости, представленные на рисунке 1, показывают, что в процессе SPS-синтеза, в диапазоне температур 30–215 °C происходит небольшое уплотнение образцов, обусловленное тем, что процесс термической усадки, незначительно преобладает над процессом термического расширения. С ростом температура от 215 до 490 °C (от 215 до 440 °C для образцов с температурой спекания 440 °C) наблюдается интенсивное уплотнение спекаемого материала за счёт значительного преобладания процесса термической усадки над процессом термического расширения. При остывании, в диапазоне температур 490–170 °C (440–170 °C для образцов с температурой спекания 440 °C) происходит линейная усадка образцов за счет термического сжатия.



(а) Изменение плотности в процессе нагрева при температуре синтеза 490 °С;



(б) Изменение плотности в процессе нагрева при температуре синтеза 440 °С;

Рис. 1 – Кривые относительной усадки

**Заключение.** В результате работы получены металломатричные композиты с керамическим наполнителем. Плотность полученных образцов находится в диапазоне от 2,69 до 3,21 г/см<sup>3</sup>. Кроме того было установлено, что процесс уплотнения композитного материала в большей степени зависит от температуры спекания, так как увеличение температуры позволяет добиться более высоких значений плотности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаяхметов У. Ш., Мурзакова А. Р. Влияние температуры обработки на высокотемпературную деформацию наноструктурированной композиционной керамики на основе оксида алюминия // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. – №2. – С. 438 – 432.
2. Смирнов А.С., Коновалов А.В., Муйземнек О.Ю. Моделирование сопротивления деформации металломатричного алюминиевого композита 15 % SiC/Al при высоких температурах // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – №11. – С. 22-25.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МРТ-КОНТРАСТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА**А.Г. Першина<sup>1,2</sup>, Л.В. Ефимова<sup>1</sup>, К.В. Невская<sup>1</sup>

Научный руководитель: д.м.н. Сазонов А.Э.

<sup>1</sup>Сибирский государственный медицинский университет

Россия, г.Томск, Московский тракт, 2, 634050

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: allysyz@mail.ru

**INVESTIGATION OF MRI-CONTRASTS BASED ON IRON OXIDE NANOARTICLES**A.G.Pershina<sup>1</sup>, L.V. Efimova<sup>2</sup>, K.V. Nenskaya<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Dr. A.E. Sazonov

<sup>1</sup>Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovsky trakt, 2, 634050<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: allysyz@mail.ru

*Two types of 3-aminopropylsilane modified iron oxide nanoparticles obtained by co-precipitation from a solution of  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  salts and by mechanochemical synthesis were investigated. It was shown that nanoparticles exhibited high MRI-contrast properties in vivo (0.6 mg/kg) and showed low cytotoxicity in MTT-test on HTC cell line.*

В настоящее время МРТ-контрасты на основе магнитных наночастиц (МНЧ) оксида железа привлекают все большее внимание исследователей. Ключевым преимуществом данного типа контрастов является их не токсичность и возможность использования в качестве платформы для разработки мультифункциональных систем реализации сочетанной высокоспецифичной диагностики и целевой терапии (тераностики) [1]. Закрепление на поверхности наночастицы векторной и / или терапевтической молекулы, в сочетании с МРТ-контрастными свойствами и возможностью реализации гипертермии ткани за счет разогревания суперпарамагнитных наночастиц в переменном магнитном поле, позволяет создать мультимодальную и мультифункциональную систему направленного действия. Для конъюгации биологически активных молекул с наночастицей необходимым является наличие функциональных групп на поверхности. Крайне привлекательно для модификации поверхности наночастиц использование алкоксисиланов. Во-первых, в процессе модификации за счет ковалентных связей формируется устойчивое, в том числе в физиологических условиях, покрытие. Во-вторых, такая модификация позволяет получить МНЧ, содержащие на поверхности функциональные группы удобные для последующую конъюгацию с целевыми молекулами. Дополнительным преимуществом данного покрытия является придание гидрофильных свойств поверхности и предотвращение агрегации, что крайне важно для использования *in vivo*.

Нами были исследованы два типа МНЧ на основе  $Fe_3O_4$ , полученные методом механохимического

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

синтеза (МНЧ-1) на базе Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (Томск) [2]. Средний диаметр частиц – 11.7 нм, удельная намагниченность насыщения - 30 Гс\*см<sup>3</sup>/г. И наночастицы полученные методом осаждения из растворов солей Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>(МНЧ-2) [3], синтезированные в Институте органического синтеза им. П.Я. Пастовского УрО РАН (Екатеринбург). Диаметр частиц <20 нм, удельная намагниченность насыщения – 80 Гс\*см<sup>3</sup>/г. Поверхностная модификация обоих типов МНЧ была выполнена с использованием 3-аминотриметоксипропилсилана (АПТМС), для получения наночастиц, содержащих на поверхности аминогруппы (МНЧ-АПС-NH<sub>2</sub>). Иммунизация АПТМС на МНЧ подтверждена данными ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах модифицированных МНЧ регистрировали характерные полосы поглощения в области 1043-1091 см<sup>-1</sup>, обусловлены валентными колебаниями связи Si-O, а так же усиление полос поглощения в области 1495 и 1607 см<sup>-1</sup>, соответствующих деформационным колебаниям связей C-H и N-H (в частности NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Количество АПТМС, рассчитанное по данным элементного анализа, составило 1.2 и 0.6 ммоль/г для МНЧ-1-АПС-NH<sub>2</sub> и МНЧ-2-АПС-NH<sub>2</sub> соответственно. Согласно данным ТЭМ существенных изменений в морфологии частиц после модификации поверхности не происходило. Средний диаметр, фазовое состояние наночастиц, магнитные свойства существенно не изменялись после химической обработки.

Был получен коллоидный раствор модифицированных наночастиц, характеризующийся высокой стабильностью по данным ДСР. Исследования МРТ-контрастных свойств показали, что МНЧ-2-АПС-NH<sub>2</sub> проявляют более высокие контрастные свойства (коэффициент релаксивности r<sub>2</sub> равен 148 ммоль<sup>-1</sup> л<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>). МРТ-контрастные свойства были подвержены в экспериментах *in vivo* на модели золотистых хомячков (на базе SPF-вивария ИЦИГ СО РАН, Новосибирск). В результате внутриорбитального введения наночастиц уже через 10 минут регистрировали накопление наночастиц в печени экспериментального животного. Максимальное контрастирование достигалось через 40 и 50 минут для МНЧ-1-АПС-NH<sub>2</sub> и МНЧ-2-АПС-NH<sub>2</sub> соответственно (Рис. 1).

По данным гистологического исследования печень после введения наночастиц имела нормальное гистологическое строение без существенных патологических изменений. На снимках, препаратов окрашенных по Перлсу наблюдали скопление железа в виде голубых гранул в цитоплазме гепатоцитов. Исследования цитотоксичности модифицированных наночастиц методом МТТ [4] показали, что наночастицы в используемой *in vivo* концентрации (10 мкг/мл) не обладают цитотоксическим действием. Через 24 часа инкубации, выживаемость клеток при внесении МНЧ-1 составила 64.0 %, а для МНЧ-2 составила 99.8%.

Таким образом, использование исследованных МНЧ, на основе оксида железа, модифицированных АПТМС, позволяет осуществить эффективное контрастирование ткани печени, причем при введении меньшей дозы частиц (0.6 мг/кг) по сравнению с существующим, одобренным FDA (США), МРТ-контрастом на основе наночастиц оксида железа Lumirem (2 мг/кг). Это обуславливает высокий потенциал использования МНЧ-2 для диагностики и целевой терапии.



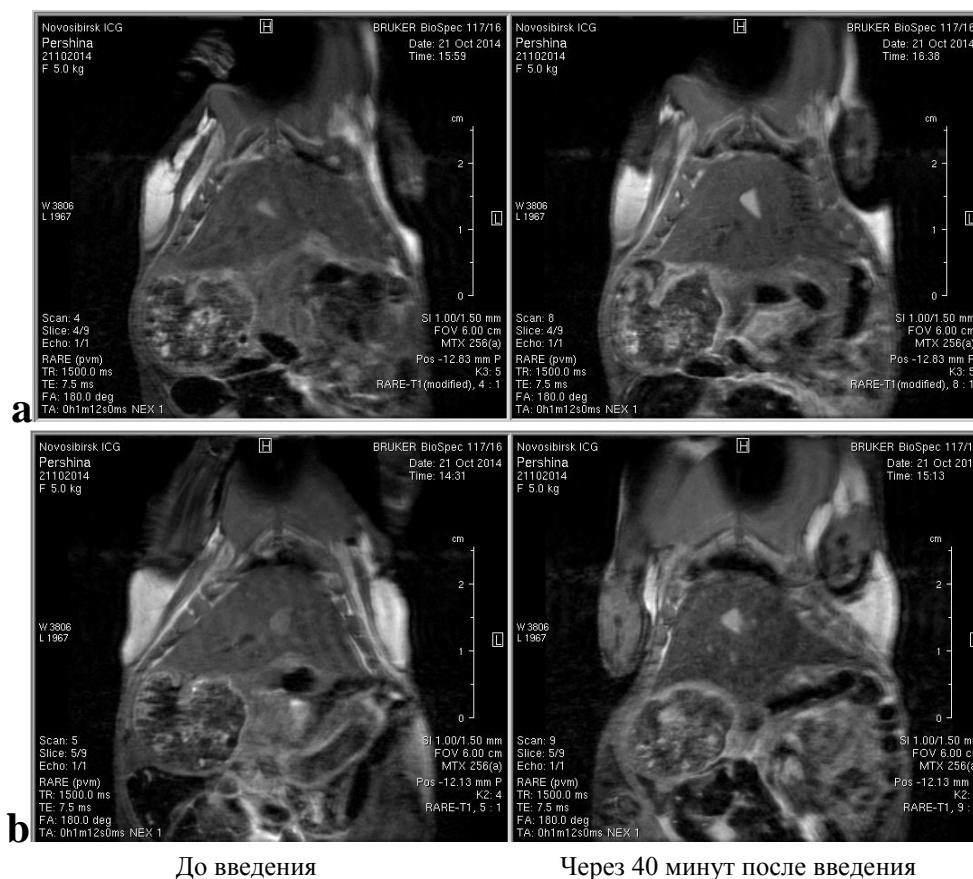


Рис. 1. МРТ-изображение печени экспериментальных животных до и через 40 минут после введения наночастиц (а)  $MNP(1)-NH_2$  и (б)  $MNP(2)-NH_2$  в дозе 0,6 мг/кг.

*This work was supported partially supported by RSF research project No 14-15-00247. The study was conducted at the Center for Genetic Resources of Laboratory Animals at the Institute of Cytology and Genetics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (RFMEFI61914X0005 and RFMEFI61914X0010).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parveen S., Misra R., Sahoo S.K. Nanoparticles: a boon to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2012. – V. 8. – P. 147-166.
2. Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Itin V.I., Terekhova O.G., Magaeva A.A., Ivanov Yu.F. Magnetics properties and structural parameters of nanosized oxide ferrimagnet powders produced by mechanochemical synthesis from salt solutions // *Physics of the Solid State*. -2003. – V. 5. – P. 891-900.
3. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // *Chemical Reviews*. -2008. – V. 108. P. 2064–2110.
4. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays // *Journal of Immunological Methods*. – 1983. – V. 65. - P. 55-63.



**МОДИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ  
СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

Е.В. Плотников, И.В. Мартемьянова, Д.В. Мартемьянов

Научный руководитель: с. н. с., к. х. н. С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [plotnikov.e@mail.ru](mailto:plotnikov.e@mail.ru)

**MODIFICATION OF MINERAL MEDIA FOR GIVING ADDITIONAL SORPTION  
PROPERTIES**

E.V. Plotnikov, I.V. Martemiyanova, D.V. Martemiyanov

Scientific Supervisor: senior researcher, PhD S. P. Zhuravkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [plotnikov.e@mail.ru](mailto:plotnikov.e@mail.ru)

*Using modified sorbents is one of the most effective methods for water purification from heavy metals. There are variety of methods for surface modification of materials with the purpose of giving them additional sorption properties. The aim of our work is modification of natural hematite surface with nanoparticles oxohydroxide aluminum by the electric spark dispersion method. As a result, physicochemical and sorption characteristics of the modified sorption material were obtained. It was revealed increasing sorption capacity of modified sample with respect to the original sample of hematite.*

Загрязнение водных сред соединениями тяжёлых металлов является серьёзной проблемой [1, 2]. Для очистки воды от соединений тяжёлых металлов применяют различные методы, такие как: химическая нейтрализация, ионный обмен, сорбция, мембранная очистка [3]. Сорбционный метод является одним из эффективных методов очистки воды от соединений тяжёлых металлов [4]. Очень часто находит применение использование природных минеральных сорбентов для извлечения тяжёлых металлов из водных сред [5]. Для увеличения сорбционной способности минеральных сорбентов осуществляют модификацию их поверхности [6].

Целью нашей работы является модификация поверхности природного минерала гематита наночастицами оксигидроксида алюминия, с целью придания носителю дополнительных сорбционных свойств при извлечении ионов  $Pb^{2+}$  из модельного раствора. Получение наночастиц алюминия осуществляли посредством процесса электроискрового диспергирования. Для этого использовали экспериментальную установку, состоящую из фарфорового стакана «V = 1 дм<sup>3</sup>», в который помещались алюминиевые электроды, металлическая загрузка, рабочая жидкость. Под действием импульсов электрической энергии между гранулами Al, находящимися в межэлектродном промежутке, возникает множество микроразрядов, вызывающих эрозию гранул. Напряжение подаваемое на электроды было в диапазоне  $U = 500$  В, с частотой  $f = 400$  Гц. В качестве электродов использовались стержни из алюминиевой проволоки диаметром 0,4 см. Расстояние между электродами составляло 10 см.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Металлическая загрузка представляла алюминиевые гранулы диаметром 0,3 – 0,5 см, массой 100 г. Рабочей жидкостью, при получении наночастиц алюминия, являлась дистиллированная вода в количестве 500 см<sup>3</sup>. Время обработки рабочего раствора импульсными электрическими разрядами составляло 5 минут. Подтверждение того, что образцы материалов, полученные данным методом, находятся именно в наноструктурном состоянии, отражено в следующей работе [7]. Далее, полученный объем жидкости «содержащей наночастицы алюминия» поместили в стеклянный стакан «объем 1000 см<sup>3</sup>» и добавили в него 10 г природного гематита с размером фракции менее 0,1 мм. Стакан поставили на электрическую плиту и довели температуру раствора до 90 °С, а затем добавив концентрированный аммиак повысили pH среды до 11. С помощью золь-гель процесса провели модификацию поверхности гематита наночастицами оксигидроксида алюминия.

Для оценки структурных характеристик полученных образцов наноструктурных материалов использовали метод тепловой десорбции азота. По данным измерения оценивали величину площади удельной поверхности « $S_{уд}$ » и значения удельного объема пор « $P$ » образцов с использованием анализатора «СОРБОМЕТР М».

Сорбция ионов  $Pb^{2+}$  проводилась в статическом режиме, с использованием магнитной мешалки, при скорости вращения до 200 об/мин. Для проведения эксперимента брали навеску исследуемого образца массой « $m$ » 0,2 г, помещали её в стеклянный стакан «100 см<sup>3</sup>», заливали 20 см<sup>3</sup> раствора « $V$ » с начальной концентрацией « $C_0$ »  $Pb^{2+} = 10$  мг/дм<sup>3</sup>. Модельный раствор готовили на дистиллированной воде с использованием ГСО состава раствора ионов свинца. Процесс статической сорбции для исследуемого образца проводили при времени контакта: 5, 15, 30, 60, 150 минут. После проведения процесса сорбции, раствор отделяли от сорбента на бумажном фильтре «синяя лента» и определяли равновесные концентрации адсорбатов « $C_p$ ». Концентрации ионов  $Pb^{2+}$  определяли методом инверсионной вольтамперометрии.

В таблице 1 представлены удельная поверхность и удельный объем пор исходного минерала гематит с размером фракции менее 0,1 мм, наночастиц оксигидроксида алюминия, полученного комбинацией методов электроискрового диспергирования и золь-гель процесса и гематита модифицированного наночастицами оксигидроксида алюминия.

Таблица 1

*Удельная поверхность и удельный объем пор материалов*

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г
Гематит	7,88	0,003
AlOON	47,1	0,02
Модифицированный гематит	29,14	0,012

Из таблицы 1 видно, что наибольшие значения по удельной поверхности и удельному объёму пор имеет AlOON. Наименьшие значения у исходного минерала гематита. У модифицированного образца гематита средние значения удельной поверхности и удельного объёма пор.

На рисунке 1 показаны сравнительные сорбционные характеристики минерала гематита и гематита с иммобилизованными на его поверхности наночастицами оксигидроксида алюминия, при извлечении ионов  $Pb^{2+}$  из модельного раствора. Процесс сорбции проводился в статическом режиме с разным временем контакта.

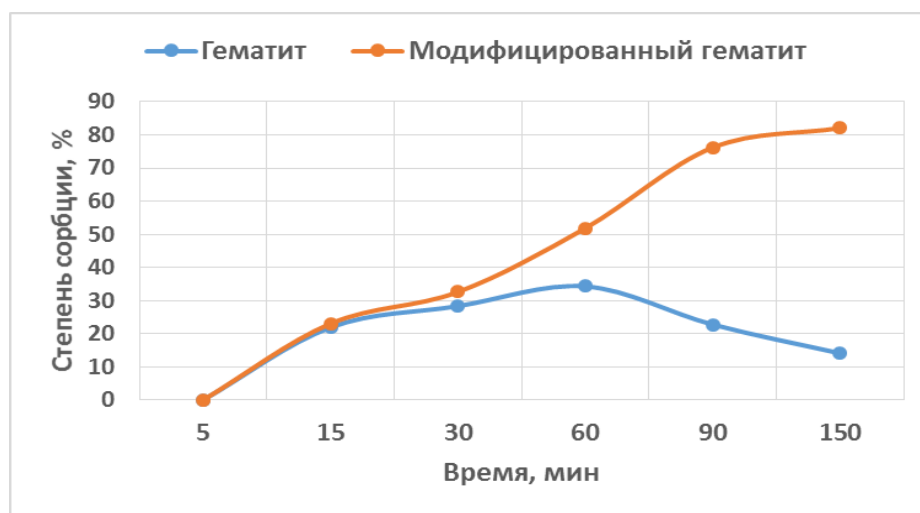


Рис.1 Сравнительные сорбционные характеристики гематита и его модифицированного аналога

На рисунке 1 видно, что до 15 минут сорбция у образцов гематита и модифицированного гематита одинаковая. Далее у образца модифицированного гематита идёт увеличение степени сорбции до 82 %. У образца гематита максимальная сорбционная способность наступает при 60 минутах процесса перемешивания, а далее идёт снижение до 14 %. В результате проделанной работы удалось модифицировать минерал гематит наночастицами оксигидроксида алюминия посредством комбинации методов электроискрового диспергирования и золь-гель процесса. Определили удельную поверхность и удельный объём пор у полученного модифицированного гематита и исходного гематита. Определили сорбционную способность исследуемых образцов при извлечении ионов  $Pb^{2+}$  из модельного раствора, в статических условиях.

*Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых № МК-4042.2014.8*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экология: учебник / под ред. Г.В. Тягунова, Ю.Г. Ярошенко. - М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 300 с.
2. Беляев Р.А. Водоснабжение и санитарная техника. – М.: Издательство, 1999. – 246 с.
3. Сомин В.А., Полетаева М.А., Комарова Л.Ф. Создание водооборотных систем с очисткой сточных вод от ионов тяжелых металлов // Ползуновский вестник. - 2008. - № 3. – С. 32-36.
4. Марченко Л.А., Боковикова Т.Н., Шабанов А.С. Сорбционная доочистка сточных вод // Экология и промышленность России. – 2007. – № 10. – С. 53-55.
5. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
6. Кондратюк Е.В., Лебедев И.А., Комарова Л.Ф. Очистка сточных вод от ионов свинца на модифицированных базальтовых сорбентах // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2-1. – С. 21-26.
7. Plotnikov E., Zhuravkov S., Gapeyev A., Plotnikov V., Martemiyarov D. Investigation of genotoxicity of gold nanoparticles prepared by the electric spark dispersion method // Advanced material research. 2014. – V.1040. – P. 65-70.

**ФОРМИРОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА,  
ТЕКСТУРИРОВАННЫХ В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМ НАПРАВЛЕНИИ (002)**Т.С. Прямушко, И.Ю. Грубова, М.А. Сурменева

Научный руководитель: с.н.с., к.ф.-м.н. Р.А. Сурменев

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

E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

**FORMATION AND CHARACTERISATION OF HYDROXYAPATITE COATING WITH THE  
(002) TEXTURE**T.S. Priamushko, I.Yu. Grubova, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: PhD. R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

*This study reports about the effect of the substrate nano/microstructure design on the mechanical properties and surface wettability of the nanostructured RF magnetron sputter deposited hydroxyapatite coating. The results of mechanical (hardness, Young's modulus and adhesion) and physic-chemical (wettability, morphology, composition) properties are presented.*

Как известно, имплантаты, используемые для замещения костной ткани, должны обладать не только биосовместимыми свойствами, но и иметь высокие прочностные характеристики (твердость, упругость, износостойкость). Использование титана (Ti) в качестве имплантата в костной хирургии обуславливается его высокой износостойкостью и устойчивостью к агрессивным средам организма. Одним из широко используемых материалов для создания биоактивных покрытий на поверхности костных имплантатов является гидроксиапатит (ГА). Состав и структура ГА идентична кости человека, из чего следует высокая скорость остеоинтеграции и низкий риск отторжения данного материала организмом. Одним из распространенных методов напыления ГА является ВЧ-магнетронное распыление, позволяющее распылять многокомпонентную мишень, что дает возможность получать сложные по составу покрытия с заданной стехиометрией. [1]. Однако существует ряд осложнений, возникающих в послеоперационный период, связанных с плохой адгезией покрытия к подложке или плохой адгезией клеток к имплантату. В связи с этим возникает необходимость в модификации поверхности Ti перед напылением ГА-покрытия для создания стабильной поверхности с развитым микрорельефом.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния модификации поверхности титановой подложки на основные химические, и физико-механические свойства сформированного магнетронного ГА-покрытия.

Для эксперимента была проведена пескоструйная обработка (ПО) корундом образцов сплава Ti VT1-0 ( $Al_2O_3=50$  мкм,  $P=1$  МПа) с последующим химическим травлением (ХТ) во фторсодержащем растворе. ВЧ-магнетронное напыление ГА-покрытия на обработанные Ti подложки проводилось режиме: ВЧ-мощность 500 Вт, давление 0,4 Па, заземленный подложкодержатель, время напыления 480 мин, 10%  $H_2O$  паров в вакуумной камере. Технология изготовления ГА мишени подробно описана в работе [1].

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Эллипсометрические измерения толщины проведены на спектральном эллипсометре «Эллипс 1891-САГ». Фазовый состав исследовался на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Элементный состав и морфология поверхности изучалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 400. Рельеф поверхности исследовался на трехмерном бесконтактном профилометре (Micro Measure 3D Station). Механические свойства образцов исследовались на нанотвердометре NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X при нагрузке 2,5 мН. Адгезия покрытий исследовалась методом scratch-test на приборе Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000. Гистерезис краевых углов смачивания определяли на приборе EasyDrop фирмы KRUSS.

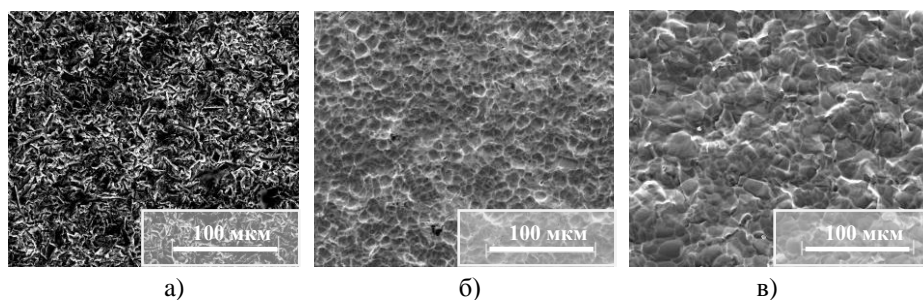


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности титана после: ПО (а), ПО+ХТ (б), ПО+ХТ+ГА (в)

В результате исследования морфологии, топографии и элементного состава выявлено, что после ПО материал имеет типичный развитый рваный микрорельеф (рис. 1а). Последующее травление привело к сглаживанию рельефа (рис. 1б), (таблица 1). Нанесение тонкого ГА-покрытия (494,9-793,0 нм) (рис. 1в) незначительно снижает значения шероховатости (до  $R_a=0,8\pm0,1$  мкм), что говорит о повторении покрытием рельефа исходной поверхности. СЭМ анализ сформированного покрытия показал, что оно однородное, видимые механические трещины отсутствуют, наблюдаются только нечеткие границы зерен. Исследование элементного состава показало, что на поверхности образцов присутствуют элементы, входящие в состав ГА (Ca, O, H, P; Ca/P=1,79; O/P=3,36) и Ti.

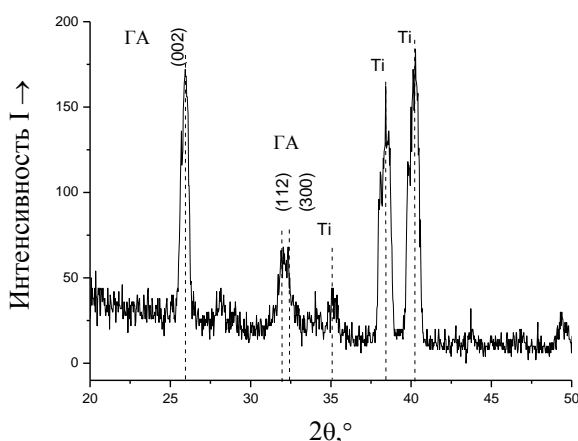


Рис. 2. Рентгенограмма образца с ГА-покрытием

направлении перпендикулярном подложке, что в свою очередь объясняется меньшей величиной параметра решетки ГА вдоль с-оси, чем а-оси [1].

Травление образцов приводит к уменьшению твердости материала (таблица 1), при этом изменение модуля упругости лежит в пределах погрешности. Глубина проникновения  $h$  возросла незначительно,

Расчет текстурных коэффициентов, проведенный по результатам РФА (рис.2), показал, что рост покрытия происходит преимущественно в кристаллографическом направлении (002) ( $TC_{002}=1,40\pm0,01$ ,  $TC_{112}=0,80\pm0,05$ ,  $TC_{300}=0,75\pm0,05$ ). Как известно, рост покрытия в направлении (002) наблюдается при напылении ВЧ-магнетронным методом, что коррелирует с полученными данными. Опираясь на проведенные ранее исследования [1], такую тенденцию можно объяснить ростом кристаллитов покрытия преимущественно в

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

что согласуется с малым изменением твердости и упругости материала. Изменение упругих свойств поверхности материала хорошо просматривается в изменении индексов  $H/E$  и  $H^3/E^2$  – коэффициенты упругой деформации и коэффициенты сопротивления пластической деформации соответственно. Напыление ГА-покрытия привело к возрастанию твердости в 5 раз и модуля упругости в среднем в 2 раза (таблица 1). При этом глубина проникновения снизилась также в 2 раза, а индексы  $H/E$  и  $H^3/E^2$  возросли. При исследовании адгезионных свойств покрытия было установлено, что покрытие начинает разрушаться при нагрузке 3,14 мН, однако отслаивание покрытия при увеличении нагрузки до 5 мН не обнаружено.

Таблица 1. Характеристики поверхности титана после различных стадий обработки

	$R_a$ (мкм)	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H/E$	$H^3/E^2$	$h$ , нм	$\theta_{\text{нат}}$ , °	$N$
ПО	1,3±0,4	3,9±0,3	87±14	0,044	0,008	126,51±9,62	63,7±0,4	28,18
ПО+ХТ	1,0±0,1	3,1±0,2	81±12	0,038	0,005	130,10±4,47	69,4±2,7	31,03
ПО+ХТ+ГА	0,8±0,1	15,2±0,7	147±16	0,101	0,164	71,11±2,87	87,1±0,2	36,55

Как известно, гистерезис – это разность между средним углом натекания капли и средним углом ее оттекания при движении на границе раздела трех фаз (твердое тело – жидкость – газ) [1]. Анализ результатов, полученных для образцов после ПО и после ПО+ХТ, показал возрастание гистерезиса углов при травлении (таблица 1). Напыление ГА-покрытия также приводит к росту значения гистерезиса (до  $N=36,55$ ) (угол натекания  $\theta_{\text{нат}}=87,1\pm0,2^\circ$ ), что можно объяснить гидрофобностью покрытия при натекании капли на поверхность, но хорошим последующим растеканием и, следовательно, малым углом оттекания. Исходя из этого, можно предположить, что данное покрытие имеет высокую способность к смачиванию в динамике.

Таким образом, пробоподготовка подложки приводит к формированию покрытия, которое обладает хорошей адгезией, высокими механическими характеристиками (таблица 1), высокой упругостью, за счет чего снижена его хрупкость и оно мало подвержено пластической деформации и отслоению. Данные выводы подтверждаются коэффициентами упругой деформации и сопротивления пластической деформации. Способность покрытия к смачиванию высокая, благодаря чему покрытие будет интенсивно взаимодействовать с биологическими жидкостями и с основными клетками костной ткани, что в свою очередь обеспечит раннее сращивание и хорошую первичную стабильность.

*Авторы выражают благодарность сотруднику ЦИСМ (ТПУ) Корневой О.С. за помощь в проведении исследовании механических свойств материала, сотруднику каф. Общей физики Сыртанову М. за проведение РСА, а также профессорам М. Энгле и О. Примаку (университет Дуйсбург-Эссен, Германия). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-08-08652 и 14-08-31027 мол\_a.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surmeneva M.A., Kovtun A., Peetsch A., Goroja S.N., Sharonova A.A., Pichugin V.F., Teresov A.D., Koval N.N., Buck V., Wittmar A., Ulbricht M., Prymak O., Eppele M., Surmenev R.A. Preparation of a silicate-containing hydroxyapatite-based coating by magnetron sputtering: structure and osteoblast-like MG63 cells in vitro study// RSC Adv. – 2013. – №3. – P. 11240-11246.



**CHARACTERIZATION OF NITROGEN-CONTAINING TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS  
BY X-RAY DIFFRACTION AND IR SPECTROSCOPY TECHNIQUES**A.A. Pustovalova, N.M. Ivanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.F. Pichugin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [a.a.pustovalova@yandex.ru](mailto:a.a.pustovalova@yandex.ru)**ХАРАКТЕРИСТИКА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА  
МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**А.А. Пустовалова, Н.М. Иванова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Ф. Пичугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [a.a.pustovalova@yandex.ru](mailto:a.a.pustovalova@yandex.ru)

*В работе приводятся результаты исследования структуры и химического состава азотсодержащих тонких пленок диоксида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления. Приведены результаты анализа изменения структуры и фазового состава тонких пленок диоксида титана при увеличении содержания азота в газовой смеси методом рентгеновской дифракции. Химические связи, присутствующие в пленках, исследовались методом ИК-спектроскопии.*

Titanium dioxide thin films are widely used in diversified fields of application such as building materials, cosmetics, pigments, solar cells and biomaterials due to their outstanding properties [1]. The film properties can be controlled by changes of their structure. Most of the experimental efforts have focused on the nitrogen incorporation and determination of its location into the film crystal structure [2].

The aim of this work is to determine the influence of the nitrogen doping on the TiO<sub>2</sub> structure. The attention has been focused on crystallinity, chemical composition and chemical bonds of N-TiO<sub>2</sub> films.

N-containing titanium oxide (N-TiO<sub>2</sub>) thin films were deposited on stainless steel substrates (*12Cr18Ni10Ti*) using homemade magnetron sputtering system UVN-200MI (Tomsk Polytechnic University). The oxygen (in case of TiO<sub>2</sub>) and the mixture of oxygen and nitrogen with different ratios (in the case of N-TiO<sub>2</sub>) were used as working and reactive gases. A commercially pure titanium (Ti) VT-1.0 was used as target for sputtering. The deposition parameters were the following: working pressure in the chamber: 0.1 Pa, current: 3 A, power: 1 kW, working gas in-leakage rate: 5 ml/min. The partial gas pressure ratio  $p(\text{O}_2)/p(\text{N}_2)$  was 1/1 or 1/3.

The structural characterization of N-TiO<sub>2</sub> films was carried out by Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (XRD) in  $\theta/2\theta$  geometry. All the samples were measured in the continuous scan mode in the  $2\theta$  range of 10–70°. Measurements were obtained at 40 kV, 20 mA with a Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.15418$  nm), a step size of 0.02°. For the phase analysis of the thin films the PDF-4 database of International Center for Diffraction Data (ICDD) was used. The crystallite size was calculated using the Scherrer equation.

The elemental analysis of these films was carried out by using an energy dispersive X-ray analysis (EDS analysis system Genesis 4000). The chemical bonds that were present in the films were detected using infrared



spectroscopy (IR). Optical absorption spectra were obtained with the use of a Termo Nicolet 5700 spectrometer in the range 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Three groups of samples were used for the study. These groups and the data of elemental composition are represented in Table 1.

Table 1

*Elemental composition of N-TiO<sub>2</sub> thin films*

Sample	N, at. %	O, at. %	Ti, at. %
#I TiO <sub>2</sub>	-	84.41	15.59
#II Ti-O-N (1/1)	5.71	80.27	14.02
#III Ti-O-N (1/3)	6.16	80.01	13.83

The X-ray diffraction patterns of N-TiO<sub>2</sub> films shown in the figure 1 (a) illustrate the changing of the crystal structure of the films as a function of the N content. The films consist of the mixture of anatase and rutile with tetragonal structure (see figure 1), and there are some peaks from substrate material ( $\alpha$ -Fe, body-centered cubic). Regardless of the substituted nitrogen concentration, there is no presence of TiN phases. Increasing of the amount of incorporated nitrogen leads to decreasing of the share of anatase phase and increasing of rutile ones. The XRD analysis of N-TiO<sub>2</sub> films shows that the increase of N concentration in the film changes the intensity of diffraction peaks (Fig.1 (b)). This can be associated with the changing of the phase composition of the films. The broadening of anatase (101) and rutile (110) peaks occurs with the increase N concentration (Fig.1 (b)) also. This can be explained by the decrease of crystallite size and presence of microstrains [3].

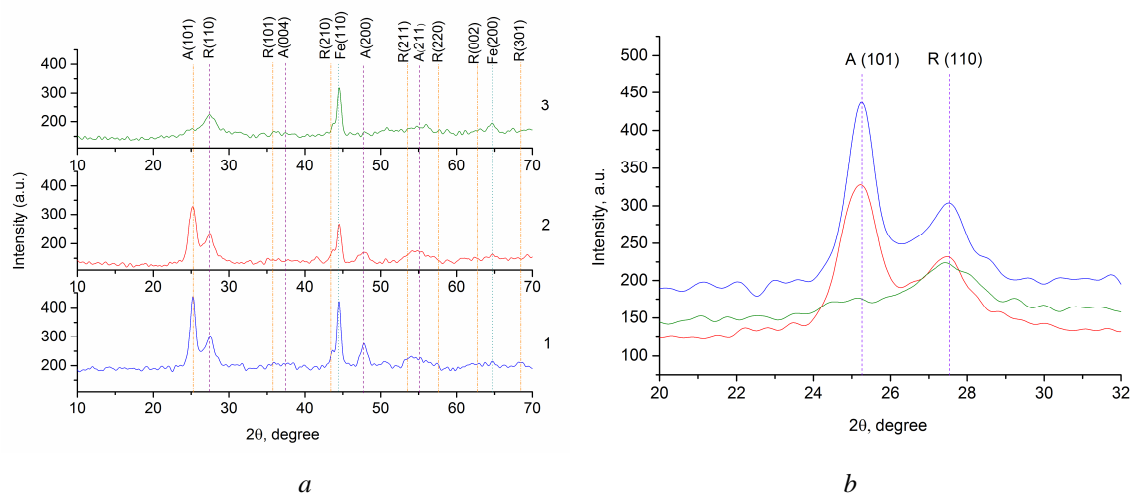


Fig. 1. XRD diffraction patterns of N-TiO<sub>2</sub> films as function of nitrogen content: 1 – N = 0; 2 – N = 5.71 at.%; 3 – N = 6.16 at. %

The calculation of the crystal size showed the reduction of crystallites from 15 nm to 8 nm with the nitrogen increase. The amount of anatase decreases from 60% to 22% while as the amount of rutile increase from 38% to 68% with the nitrogen increasing.

The FT-IR spectra of N-TiO<sub>2</sub> are shown in Fig. 2. The bands between 464 and 530 cm<sup>-1</sup> are attributed to the vibration of Ti–O–Ti bond [4]. The peaks in the range of 700-705, 791-796, 1370-1390 cm<sup>-1</sup> corresponds to Ti-O stretching and Ti-O-Ti bridging stretching modes [5]. The weak peak at around 1300 cm<sup>-1</sup> is observed in the spectra of N-doped samples, which can be attributed to N-O stretching vibration [5].

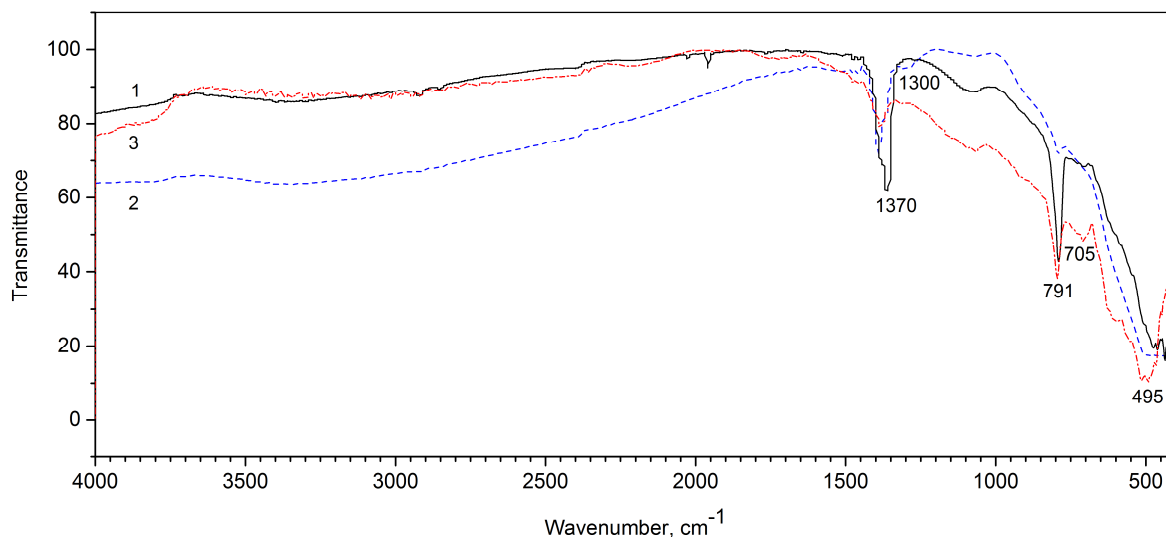


Fig 2. FT-IR spectra of three groups samples: 1 – #I TiO<sub>2</sub>; 2 – #II Ti-O-N; 3 – #III Ti-O-N

Thereby, the incorporation of nitrogen in the TiO<sub>2</sub> lattice leads to the structural changes of the films. The transition from anatase to rutile takes place, and the crystallites size reduced due to an increase in nitrogen concentration.

## REFERENCES

1. Sarra-Bournet C., Haberl B., Charles C. and Boswel R. Characterization of Nanocrystalline Nitrogen-Containing Titanium Oxide Obtained by N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar low-field helicon plasma sputtering // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2012. – V. 44. – P. 1-8.
2. Gago R., Redondo-Cubero A., Vinnichenko M., Lehmann J., Munnik F., Palomares F.J. Spectroscopic evidence of NO<sub>x</sub> formation and band-gap narrowing in N-doped TiO<sub>2</sub> films grown by pulsed magnetron sputtering // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 136. – P. 729-736.
3. Vemuri R.S., Noor-A-Alam M., Gullapalli S.K. et.al. Nitrogen-incorporation induced changes in the microstructure of nanocrystalline WO<sub>3</sub> thin films // Thin Solid Films. – 2011. – V. 520. – P. 1446-1450.
4. Kun Liu, Lianjie Zhu, Tengfei Jiang, Youguang Sun, Hongbin Li, DejunWang. Mesoporous TiO<sub>2</sub> Micro-Nanometer Composite Structure: Synthesis, Optoelectric Properties, and Photocatalytic Selectivity // International Journal of Photoenergy. – 2012. – P. 1-9.
5. NIST Standard Reference Database [Internet resource]. – Access mode: <http://webbook.nist.gov/chemistry>. – 13.03.2015.

**ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ  
ХРУПКИХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

А.Д. Пшеничный, Т.Ю. Саблина, С.Н. Кульков

Научный руководитель: к.т.н. И.Н. Севостьянова

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: adpshenichny@gmail.com

**EFFECT OF POROSITY ON THE ELASTIC PROPERTIES AND FAILURE PROCESSES,  
BRITTLE CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE AND ALUMINUM OXIDE**

A.D. Pshenichny, T.U. Sablina, S.N. Kulkov

Scientific Supervisor: PhD. I.N. Sevostyanova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave. 36, 634055

E-mail: adpshenichny@gmail.com

*In this paper we study the behavior under compression and shear deformation of the porous ceramic alumina (porosity in the range of 18 to 70%) and from  $ZrO_2 - 3$  weight %  $MgO$  (porosity in the range 10 to 60%). Analysis of the stress-strain curves shows that there is a transition from the typically brittle to relatively dense ceramics to pseudo-plastic with a high level of porosity. The value of elastic modulus, shear modulus and Poisson's ratio decreases with increasing volume of porosity ceramic  $Al_2O_3$  and  $ZrO-MgO$ . A correlation was found between the values of Poisson's ratio and pseudoplastic properties of the porous ceramic  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2-MgO$ .*

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию структуры и свойств пористых керамических материалов, обусловленный все более расширяющимися областями их практического применения [1]. Большой научный и практический интерес вызывает керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония.

Известно, что пористость хрупких материалов может значительно влиять на их физические свойства (механические, термические и электрические). Модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона - важнейшие параметры при изучении механического поведения современных материалов [1]. При этом в зависимости от объема порового пространства макроскопическое поведение керамических материалов может меняться от хрупкого до квазипластичного [2]. Поэтому исследование эволюции повреждений в объеме пористого хрупкого материала на разных масштабных уровнях и последующего разрушения в зависимости от скорости деформирования, стесненности деформации и др. представляет значительный интерес с точки зрения возникновения иерархии структур деформации и разрушения в подобных хрупких материалах (керамиках, горных породах).

Цель настоящей работы – изучение взаимосвязи между такими параметрами как пористость, предел прочности, модуль Юнга, модуль сдвига, измеренными в процессе механического нагружения при сжатии и сдвиге, а также структурами разрушения и деформации в объеме керамики на основе диоксида циркония и оксида алюминия.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Керамику  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  с разным значением пористости (10-70%) изготавливали методами порошковой металлургии аналогично [3,4] из порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2\text{-3вес.}\% \text{ MgO}$ , полученных путём термического разложения водных растворов азотно-кислых солей металлов в плазме высокочастотного разряда [3,4]. Требуемый уровень пористости в керамике обеспечивали спеканием образцов на воздухе в диапазоне температур от 1000 до 1650°C в течение 1 часа. Плотность спеченных образцов измеряли геометрическим методом. Остаточная пористость рассчитывалась из соотношения теоретической плотности к измеренной. Структуру образцов после спекания изучали методами оптической металлографии. Образцы подвергали механическим испытаниям на сжатие и сдвиг на испытательной машине Instron- 1185 с одновременной записью диаграммы нагружения (рис. 1). Скорость движения траверсы (нагружения) составляла 0,2 мм/мин. На построенных деформационных кривых « $\sigma$ - $\varepsilon$ » (рис. 2) выделяли прямолинейный участок, соответствующий упругой деформации образцов. Эффективные модули упругости ( $E$ ) и модули сдвига ( $G$ ) определяли как тангенс угла наклона касательной к прямолинейному участку кривой зависимости « $\sigma$ - $\varepsilon$ ».

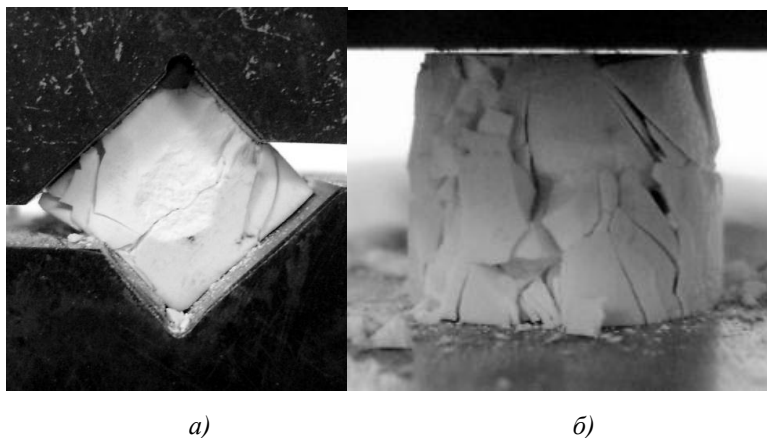


Рис 1. Образец  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после испытания на сдвиг а), на сжатие б).

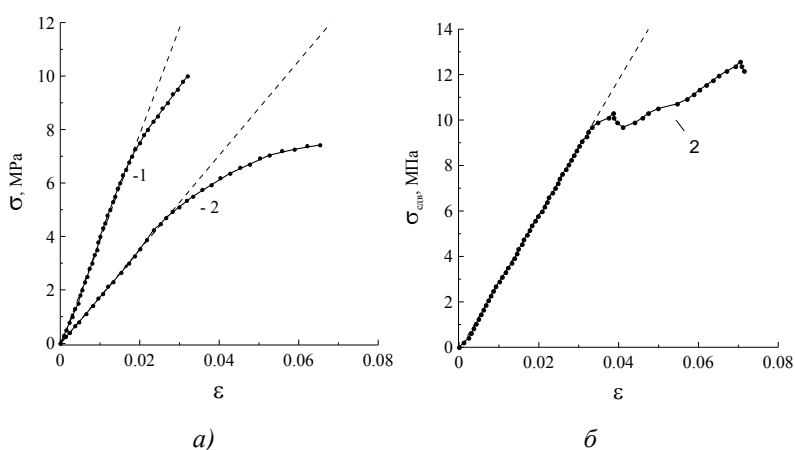


Рис 2. Фрагменты диаграмм «напряжение-деформация», полученных при испытании на сжатие (кривая 1) и сдвиг (кривая 2) с пористостью 50% б), выше 60% в).

Для измерений упругих характеристик керамики неразрушающим методом в работе были измерены скорости продольной ( $V_L$ ) и поперечной ( $V_T$ ) звуковых волн с использованием ультразвукового дефектоскопа на фазированной антенной решётке (ФАР) HARFANG VEO 16:128. Применялся датчик ФАР работающий на частоте 10 МГц, содержащий линейный массив из 64 излучающих элементов.

Сфокусированный ультразвуковой пучок формировался 16 центральными элементами массива. Коэффициент Пуассона вычисляли по формуле [5].

На основе проведенных исследований сделаны выводы

1. Анализ кривых напряжение-деформация пористой (в диапазоне пористости от 18 до 70%) керамики из оксида алюминия показал, что при деформации сжатием и сдвигом имеет место переход от типично хрупкого разрушения для относительно плотной керамики ( $\leq 20\%$  пористости) до псевдо-пластичного при высоком уровне пористости (выше 50%).
2. Отличие в деформационном поведении керамики  $ZrO_2-MgO$  состояло в том, что переход от типично хрупкого состояния для относительно плотной керамики до псевдо-пластичного при высоком уровне пористости осуществлялся при меньшем уровне пористости, по сравнению с керамикой  $Al_2O_3$ .
3. Значения модуля упругости, модуля сдвига и коэффициента Пуассона уменьшаются с увеличением объема порового пространства керамик  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2-MgO$ , что коррелирует с появлением множественного растрескивания в ходе деформации керамики с большим уровнем пористости.
4. Показано, что при деформации сжатием процесс разрушения керамики контролируется сдвиговыми напряжениями, которые приводят к формированию во внутреннем объеме образцов областей разрушения в виде конусов, размер и местоположение которых зависит от объема порового пространства.
5. Меньший угол раствора ( $30^\circ$ ) конусообразной зоны разрушения относительно плотной керамики  $ZrO_2-MgO$ , по сравнению с  $Al_2O_3$  (угол раствора которой равен  $45^\circ$ ), обусловлен меньшей по величине силой трения между захватом (плитой) испытательной машины и прилегающими к ним торцами образца диоксид-циркониевой керамики, повышенная вязкость разрушения которой, как известно, заметно улучшает её триботехнические характеристики (износостойкость, коэффициент трения).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren F., Case E.D., Morrison A., Tafesse M., Baumann M.J. Baumann Resonant ultrasound spectroscopy measurement of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio as a function of porosity for alumina and hydroxyapatite //Philosophical Magazine. -2009. -V. 89. -Т.14. -Р. 1163–1182.
2. Стефанов Ю.П. Режимы дилатансии и уплотнения развития деформации в зонах локализованного сдвига // Физ. мезомех. – 2010. - Спец выпуск 13. - С.44-52.
3. Григорьев М.В., Кульков С.Н. Фазовый состав, структура и удельная поверхность порошковых систем на основе корунда различной дисперсности // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2009.- Т.3. - № 2. – С. 294-300.
4. Саблина Т.Ю., Савченко Н.Л., Мельников А.Г, Кульков С.Н. Спекание в вакууме керамики на основе  $ZrO_2$  //Стекло и керамика.-1994.-N 5-6.-С.27-29.
5. Phani K. K. Correlation between ultrasonic shear wave velocity and Poisson's ratio for isotropic porous materials // Journal of Materials Science – 2008. – №43. – Р.316-323.

**АДСОРБЦИЯ ГЛИЦИНА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ  $\text{TiO}_2$  И  $\text{ZrO}_2$**

А.А. Ракина

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [aar37@tpu.ru](mailto:aar37@tpu.ru)

**GLYCINE ADSORPTION ON  $\text{TiO}_2$  AND  $\text{ZrO}_2$  NANOPARTICLES SURFACE**

A.A. Rakina

Scientific adviser: PhD, A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [aar37@tpu.ru](mailto:aar37@tpu.ru)

*Relevance of the work is connected to the need to create aggregation-stable aqueous suspensions of nanoparticles stabilized by surfactants for various applications. In experiment we attempted to use glycine as a stabilizer for plasmachemical  $\text{ZrO}_2$  ( $22.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and  $\text{TiO}_2$  ( $8.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) nanopowders in aqueous suspensions. Adsorption efficiency was measured by the transmittance change on the IR-spectrum of glycine dispersion medium in range  $1330.64 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ -group). It has been shown that the surface of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  nanopowder particles adsorb 6.29% and 5.87% of surfactant substance respectively from the 2M glycine solution for an hour at room temperature.*

Развитие порошковых нанотехнологий позволит расширить поле применений неорганических наночастиц при их введении in vivo [1]. При этом принципиально важным является создание условий для контролирования поверхности и размера частиц в сложных биологических средах. В силу своей термодинамической неустойчивости, дисперсные системы на основе наночастиц склонны к коагуляции, для предотвращения которой используют адсорбцию поверхностно-активных веществ на поверхности частиц.

Целью настоящей работы было разработать методику изучения процессов адсорбции низкомолекулярного ПАВа на поверхности неорганических наночастиц. Объектами исследования были выбраны плазмохимические нанопорошки оксидов титана ( $\text{TiO}_2$ ,  $22,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ), и циркония ( $\text{ZrO}_2$ ,  $8,1 \text{ м}^2/\text{г}$ ). В качестве ПАВ использовали глицин (аминоуксусная кислота  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , ГОСТ 5860-75, Производитель ВОАО «Химпром», Волгоград), являющийся эффективным стабилизатором частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [2]. Суть методики заключалась в выдерживании частиц в растворе ПАВ и отделении жидкой фазы с последующим анализом с помощью ИК-спектроскопии для количественной и качественной оценки степени адсорбции глицина на поверхности нанопорошка. Для построения калибровочной кривой готовили 6 водных растворов глицина с концентрацией 0,33 ... 2 М. Растворы исследовали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 с целью получения спектров пропускания молекул в инфракрасной области спектра ( $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ ). Полученные данные обрабатывались в программе Microsoft Excel. Построение спектров позволило установить наличие у растворов глицина интенсивных полос поглощения в областях  $1411,638 \text{ см}^{-1}$  и  $1330,64 \text{ см}^{-1}$  (рис.1), которые, согласно [3] можно отнести к



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

соответственно  $\rho(\text{NH}_3)$  (маятниковое),  $\tau(\text{NH}_2)$  (крутильное) и  $\rho(\text{NH}_3)$ ,  $\delta(\text{NH}_2)$  (ножничное) колебаниям функциональных групп.

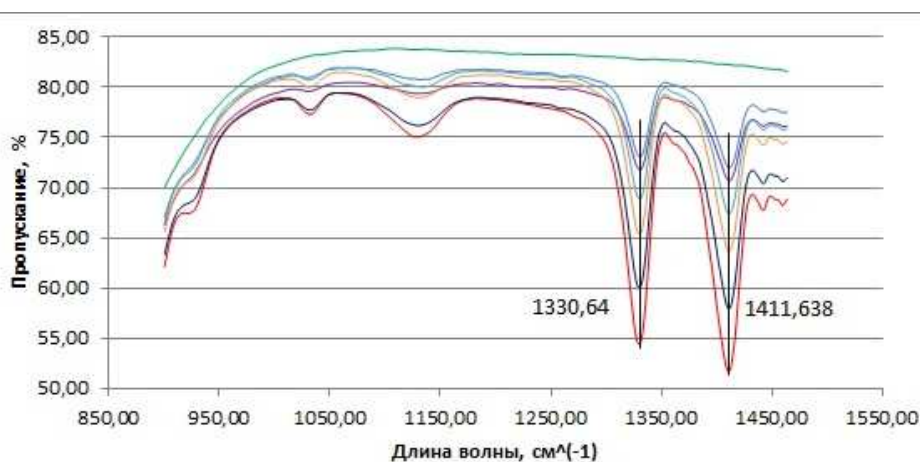


Рис. 1. Участок ИК-спектра водных растворов глицина:

уменьшение коэффициента пропускания соответствует увеличению концентрации кислоты от 0 (зеленая линия – чистая вода) до 2М (красная линия)

Суспензии нанопорошков подготавливались следующим образом: в 20 мл свежеприготовленного раствора 2 М глицина добавляли 0,5 г нанопорошка. Полученную смесь в течение часа перемешивали на магнитной мешалке (Biosan MS 3000, скорость 1200 об/мин) в открытом стакане. Далее суспензии разделили центрифугированием (настольная центрифуга ELMi CM-50 M, скорость 15 000 об/мин) в течение часа. Отобранные 3 мл супернатанта исследовали с помощью ИК-Фурье спектроскопии вместе с чистым раствором 2М глицина. Построение спектров показало уменьшение пиков в областях 1411,638,  $\text{см}^{-1}$  и 1330,64,  $\text{см}^{-1}$  (рис.3).

По значениям коэффициента пропускания для выбранных пиков, можно выявить изменение концентрации аминокислотной кислоты в водном растворе, отделенном от нанопорошка (рис. 4). Изменение концентрации для  $\text{TiO}_2$  составило 0,126 моль/л, а для  $\text{ZrO}_2$  – 0,116 моль/л для пика соответствующего длине волны 1330,64  $\text{см}^{-1}$ , что составляет 6,29% и 5,87%.

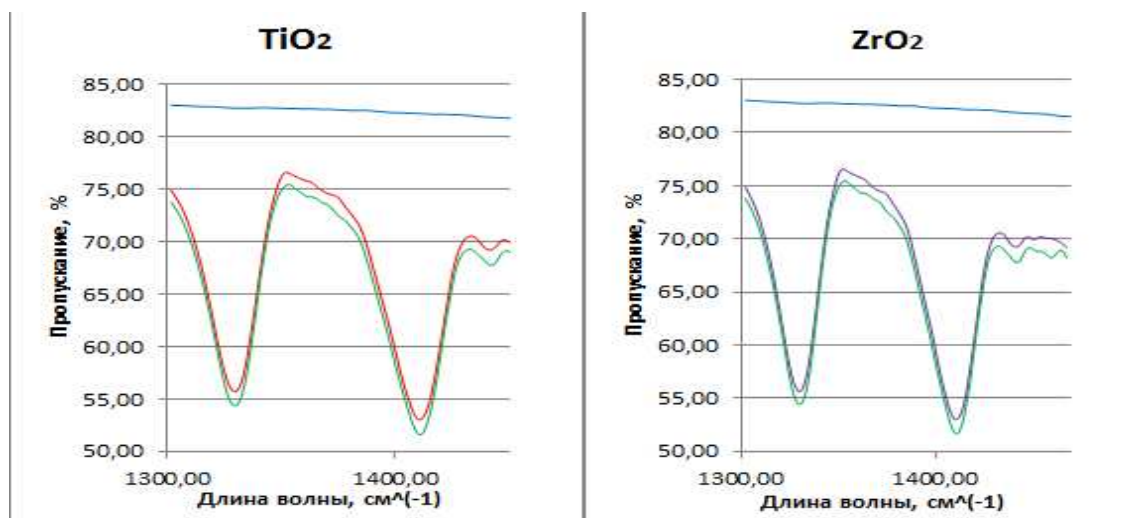


Рис.3. Участки ИК-спектров жидкой фазы суспензий нанопорошков  $\text{TiO}_2$  (красная линия)

и  $\text{ZrO}_2$  (лиловая линия) в сравнении со спектрами чистого 2 М (зеленая линия) и воды (синяя линия)



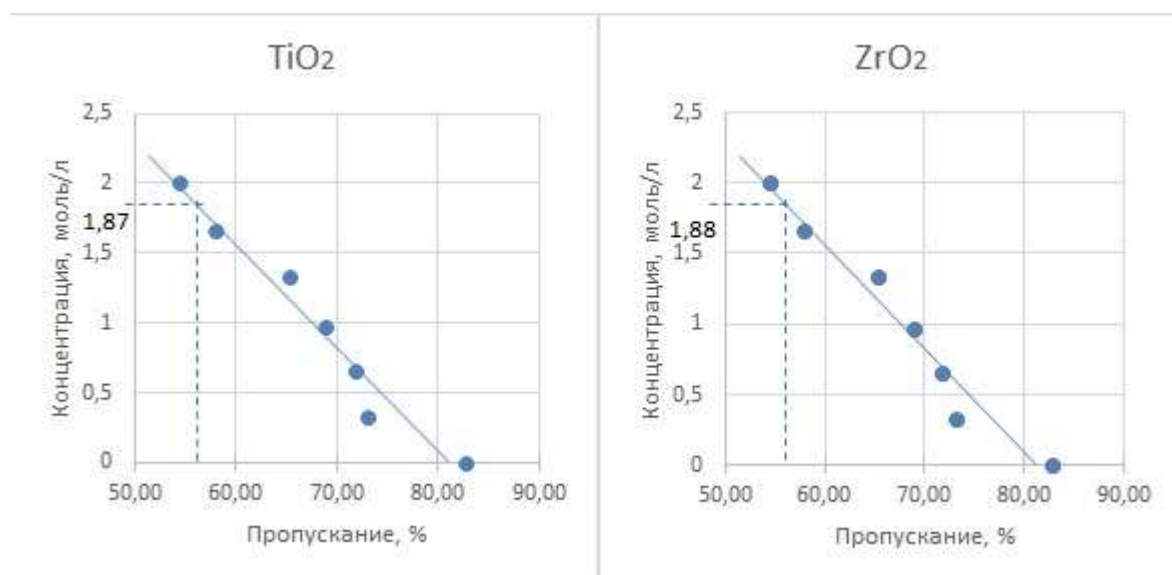


Рис.4. Калибровочные графики для определения концентрации глицина в жидкой фазе суспензий  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  по пику  $1330,64, \text{см}^{-1}$

Экспериментально показано, что по наличию и виду спектрального пика поглощения в области  $1330,64, \text{см}^{-1}$  можно судить о наличии в водном растворе аминогрупп. Была определена зависимость высоты этого пика от концентрации  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , построен ее вид. Пусть для приготовления суспензии нанопорошка взят раствор глицина известной концентрации, тогда высоте пика соответствующего  $1330,64, \text{см}^{-1}$  при соотнесении с калибровочным графиком можно судить об изменении концентрации кислоты и, следовательно, о ее адсорбции на поверхности наночастиц.

Таким образом, на примере суспензий нанопорошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  продемонстрирован механизм разработанной в ходе эксперимента методики количественной и качественной оценки степени адсорбции глицина на поверхности нанопорошка. Показано, что аминокислотная кислота незначительно адсорбируется на поверхности выбранных нанопорошков, причем в большей степени это явление проявляется на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

*Работы выполнены при поддержке гранта № 15-03-06528 Российского фонда фундаментальных исследований.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jutack N., Nayoun W. Surface engineering of inorganic nanoparticles for imaging and therapy // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2013. – № 65. – P.622-648.
2. K.C. Barick, P.A. Hassan. Glycine passivated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for thermal therapy // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – № 369. – P. 96-102.
3. Бутырская Е.В., Нечаева Л.С., Шапошник В.А., Дроздова Е.И. Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глицина на основе квантово-химического расчета // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – Вып.4. – С.501-512.

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Al-Si-N**Е.В. Рыбалко<sup>1</sup>, И.А. Божко<sup>1,2</sup>, М.П. Калашников<sup>1</sup>Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.П. Сергеев<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г.Томск, Академический 2/4, 634055<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: evgeniaribka@yandex.com

**EFFECT OF ALUMINUM CONTENT ON PROPERTIES OF COATINGS BASED ON Al-Si-N**E.V. Rybalko<sup>1</sup>, I.A. Bozhko<sup>1,2</sup>, M.P. Kalashnikov<sup>1</sup>Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.P. Sergeev<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, av. Akademicheskii, 2/4, 634055<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: evgeniaribka@yandex.com

*The transparent coatings on the basis of Al-Si-N system with high and low Al content were prepared by impulse magnetron sputtering method. Structural-phase state of the two types of coatings was examined by X-ray analysis. The microhardness, the elastic modulus and the coefficient of elastic recovery were determined by nanoindentation method. Also the optical transmission was measured for all types of samples.*

Высокий интерес к наноструктурным материалам поддерживается благодаря возможности получения на них высокого комплекса физико-механических свойств. Нанокompозитные пленки, обладающие высокой твердостью и износостойкостью, привлекают особое внимание [1]. Как правило, они содержат несколько фаз. С этой точки зрения интересной является система AlN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> потому, что она может быть использована для создания прозрачных пленок [2]. Такая особенность, наряду с их высокой твердостью [3] делает систему перспективным материалом в качестве защитных оптически прозрачных покрытий. Целью работы является исследование структурно-фазового состояния и оптических и механических свойств покрытий на основе системы Al-Si-N с высоким и низким содержанием Al, осажденных на стекла.

В качестве подложек использовали кварцевые стекла марки КВ. Покрытия с высоким (AlSiN-1) и низким (AlSiN-2) содержанием Al наносили методом магнетронного распыления на вакуумной установке УВН-05МД «КВАНТ» [2] при помощи магнетронов с композиционными мишенями на основе кремния и алюминия с содержанием: 5 ат.% Al и 78 ат.% Al. При этом, режим напыления оставался одинаковым в обоих случаях: температура подложки ~360° С, соотношение парциальных давлений рабочего (аргон) и реактивного (азот) газов ~ 3:1, мощность магнетрона ~1 кВт, время напыления покрытия 30 мин. Толщина покрытий составляла ~3мкм. Элементный состав покрытий определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (EDX) INCA-Energy (Oxford Instruments), встроенного в сканирующий электронный микроскоп LEO EVO-50XVP. Рентгеноструктурный анализ образцов выполняли с помощью дифрактометра ДРОН-7 в Co-K<sub>α</sub> излучении (для отсеечения β-излучения использовали Fe-фильтр). Микротвердость, приведенный модуль

упругости и коэффициент упругого восстановления покрытий и стеклянных подложек измеряли с помощью нанотвердомера NanoHardnessTester при нагрузке на индентор 20мН. Спектры светопропускания стеклянных образцов получены с помощью спектрофотометра СФ-256УВИ (Ломо Фотоника).

Установлено, что покрытия AlSiN-1 содержат: Al – 36,0 ат.%, Si – 10,7 ат.%, N – 53,5 ат.%, тогда как покрытия AlSiN-2: Al – 3,0 ат.%, Si – 61,2 ат.%, N – 35,8 ат.%. Микротвердость стеклянных образцов с покрытием AlSiN-1 в 3,6 раз превышает микротвердость исходных стекол, тогда как с покрытием AlSiN-2 – в 2 раза; соответственно для покрытий AlSiN-1 и AlSiN-2, приведенный модуль упругости выше, чем у исходного стекла, в 3 и 2 раза, а коэффициент упругого восстановления покрытий – на 36% и 11%. Экспериментально определенные значения этих механических характеристик приведены в таблице 1.

Таблица 1.

*Средние значения микротвердости  $H_m$ , приведенного модуля упругости  $E^*$ , коэффициента упругого восстановления  $k_y$*

Образец	$H_m$ , ГПа	$E^*$ , ГПа	$k_y$
Стекло КВ без покрытия	8,27±0,14	83,26±0,43	0,56
Стекло КВ с покрытием AlSiN-1	29,41 ± 0,98	247,01±4,25	0,76
Стекло КВ с покрытием AlSiN-2	16,30 ± 0,46	163,16 ± 3,03	0,62

Структура покрытия AlSiN-1, выявленная методом РСА, является кристаллической и содержит в своем составе фазу нитрида алюминия (AlN) с ГПУ-решеткой с параметрами  $a=3,114$  Å и  $c=4,9792$  Å (рис.1а). Покрытия AlSiN-2 - рентгеноаморфные (рис.1б). Более высокий уровень механических свойств покрытий AlSiN-1, по-видимому, обусловлен именно кристаллической структурой этих покрытий.

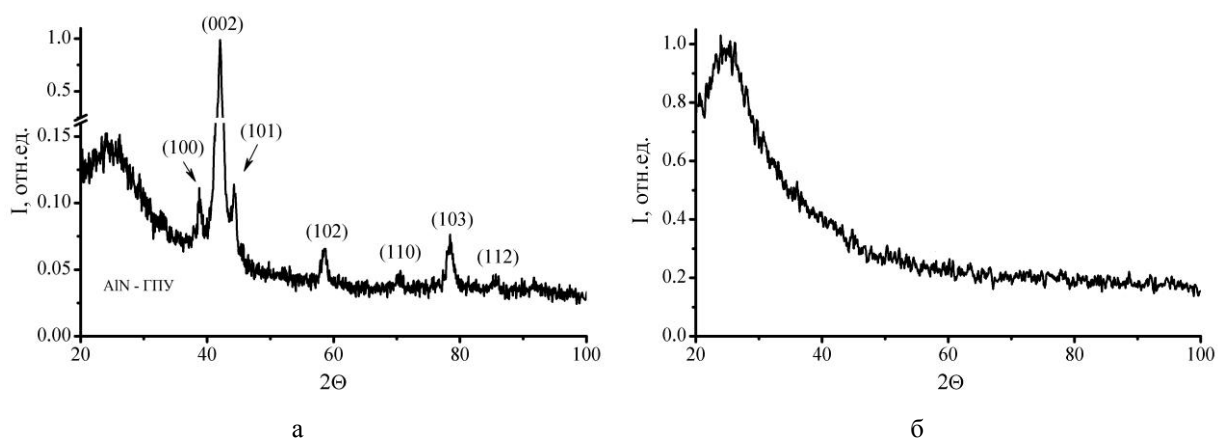


Рис.1. Участки дифрактограмм исследуемых образцов с покрытием AlSiN-1 (а) и AlSiN-2 (б)

На рис.2 приведены спектры светопропускания кварцевых стекол без покрытия и с покрытиями двух видов в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Видно, что исходное кварцевое стекло прозрачно в видимой с длинами волн  $\lambda = 380 - 780$  нм и в ультрафиолетовой области спектра  $\lambda = 180 - 380$  нм, при этом коэффициент светопропускания в видимой области равен ~0,91, тогда как в ультрафиолетовой он понижается до ~0,8. Стекло с покрытием AlSiN-1 не пропускает свет в ультрафиолетовой области. Однако оно прозрачно во всей видимой области спектра, но имеет пониженную по сравнению с

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

исходным стеклом среднюю величину коэффициента светопропускания  $\sim 0,8$ . Покрытия AlSiN-2 являются также прозрачными, но имеют тонировку желтого оттенка, поскольку светопропускание таких покрытий начинается с  $\lambda=550-570$  нм, что близко к длинам волн участка спектра желтого цвета ( $\lambda = 565 - 590$  нм). Средняя величина коэффициента светопропускания этих покрытий  $\sim 0,45$  ниже, чем у покрытий AlSiN-1.

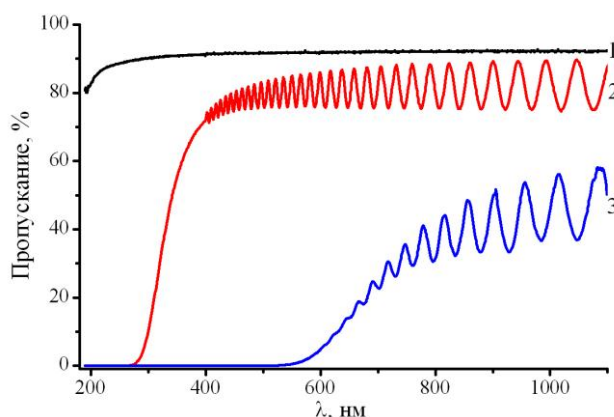


Рис.2 Спектры светопропускания исходных стеклянных подложек (1) и образцов с покрытием AlSiN-1(2) и AlSiN-2(3)

Таким образом, исследование покрытий на основе системы Al-Si-N показало, что на подложках из кварцевого стекла при выбранных режимах магнетронного распыления композиционных мишеней, имеющих низкое содержание алюминия, формируются рентгеноаморфные, а, имеющих высокое содержание алюминия, – кристаллические покрытия. Нанесение покрытий на основе системы Al-Si-N повышает механические свойства поверхностного слоя кварцевого стекла, особенно эффективно при нанесении покрытий с большим содержанием алюминия, что, по-видимому, связано с наблюдаемым процессом кристаллизации в нем фазы AlN. Важно отметить, что покрытия существенно отличаются по спектрам светопропускания. Полностью прозрачными в видимой области спектра являются покрытия на основе Al-Si-N с высоким содержанием алюминия.

*Работа выполнена в рамках основной научной программы исследований академии наук за 2013-2020 гг., при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №13-08-00616, и в рамках государственного задания Минобрнауки России №3.295.2014/к..*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В.. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. 2010. – Томск: Изд-во ТПУ. – 252 с.
- 2 Liu H., Tang W., Hui D., Hei L., Lu F.. Characterization of (Al,Si)N films deposited by balanced magnetron sputtering // Thin Solid Films. – 2009. – V.517. – P.5988-5993.
- 3 Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р., Никалин А.Ю., Нейфельд В.В. Структура и термомеханические свойства покрытий на основе Si-Al-N при осаждении методом импульсного магнетронного распыления // Известия ТПУ. – 2011. – Т.319. – № 2. – С.103-108.

**ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ТИТАНОМ ПОСРЕДСТВОМ  
ОБЛУЧЕНИЯ СИСТЕМЫ Ti (ПЛЕНКА) / Al (ПОДЛОЖКА), ИНТЕНСИВНЫМ  
ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ – АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ**

М.Е. Рыгина, О.В. Иванова, И.А. Иконникова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: l-7755me@mail.ru

**ALUMINIUM SURFACE ALLOYING THE TITAN BY MEANS OF RADIATION OF Ti SYSTEM  
(FILM) / Al (SUBSTRATE), THE INTENSIVE PULSE ELECTRON BEAM - ANALYSIS OF  
THERMAL PROCESSES**

M.E. Rygina, O.V. Ivanova, I.A. Ikonnikova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov

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

E-mail: l-7755me@mail.ru

*Computer simulation of temperature fields formed in the radiation of system film/substrate intense electron beam irradiation. Essential distinctions in formation of a temperature field in films of the titan located on aluminum and in a massive sample of the titan are revealed.*

Титан является одним из элементов, добавка которого в сплавы на основе алюминия приводит к измельчению зерна в отливках и слитках, что существенно повышает прочность и равномерность свойств материала [1]. С другой стороны, формирование интерметаллидных фаз, имеющее место при сплавлении титана с алюминием, может привести к охрупчиванию материала [2, 3]. Вероятность образования интерметаллидов и их количество определяются скоростями диффузионного обмена и химической реакции, которые зависят от температурно-временных условий взаимодействия металлов в процессе плавления.

Цель настоящей работы – численное моделирование тепловых процессов, имеющих место при легировании поверхности алюминия титаном методом жидкофазного перемешивания системы пленка/подложка высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

Задача о нахождении температурного поля в определенном диапазоне плотности энергии электронов сводится к решению уравнения теплопроводности [4]. Рассматривается одномерный случай нагрева и охлаждения пластины толщиной  $d$ . При этом объектом физического воздействия является система из массивного образца (подложка) с тонким слоем (пленка) толщиной  $d_1$  на нём. Система координат выбрана так, что ось  $x$  направлена вглубь образца. При  $x = 0$  задан тепловой поток, а на тыльной стороне пластины теплообмен отсутствует. В месте стыковки материалов внутри пластины предполагается равенство температур и тепловых потоков по обе стороны от границы раздела [4]. Для численного

решения поставленной задачи использована разностная сетка с шагом  $\tau$  по времени:  $t_j = j\tau$  и с шагом  $h$  по пространству:  $x_i = ih$ , здесь  $j$  – номер слоя по времени,  $i$  – номер слоя по пространству. Значение температуры определяется в узлах сетки. Используется аппроксимация дифференциального уравнения теплопроводности с первым порядком по времени и со вторым по пространству, при этом была выбрана неявная схема [4]. На основе численного решения уравнения теплопроводности проведено моделирование температурных полей при электронно-пучковой обработке поверхности системы пленка (титан) / подложка (алюминий), образцов титана и алюминия. Расчеты выполнялись для интенсивного электронного пучка с плотностью энергии  $E_s$ , изменяющейся в диапазоне от 5 Дж/см<sup>2</sup> до 40 Дж/см<sup>2</sup> и длительностью импульса 50 мкс. Толщина пленки титана  $d_l = 5 \cdot 10^{-7}$  м, подложки алюминия, а также образцов алюминия и титана  $d = 5 \cdot 10^{-3}$  м, шаг по пространству  $h = 5 \cdot 10^{-8}$  м, время наблюдения 600 мкс, шаг по времени  $\tau = 3$  мкс. Учет плавления и испарения материала проводился из следующих физических соображений [5]. При достижении ячейкой температуры плавления  $T_{пл}$ , ее температура фиксировалась и полагалась равной температуре плавления, а все подводимое тепло, предполагалось, идет на плавление образца до перехода вещества в жидкое состояние. Процессы кристаллизации, испарения и конденсации моделировались аналогичным образом.

Результаты расчетов температурных полей, формирующихся в системе пленка (титан) / подложка (алюминий) и в массивном образце титана, облученных интенсивным электронным пучком, представлены на рис. 1 – рис. 2. Отчетливо видно, что поведение титана, подвергнутого электронно-пучковой обработке, существенным образом зависит от его состояния (массивный образец или пленка на поверхности массивного образца алюминия). А именно, температура плавления поверхности массивного образца титана (рис. 1, кривая 1) достигается при значениях  $E_s = 8$  Дж/см<sup>2</sup>, тогда как у пленки титана, расположенной на алюминии, при существенно больших значениях  $E_s$ , равных 17 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 1, кривая 2). Соответственно этому, время существования двухфазного (жидкая + твердая фазы) (рис. 2, а) и однофазного (жидкость) (рис. 2, б) слоев, а также толщины этих слоев (рис. 2, в, г) при одинаковых значениях  $E_s$  для пленки титана, расположенной на подложке алюминия, значительно меньше, по сравнению с массивным образцом титана.

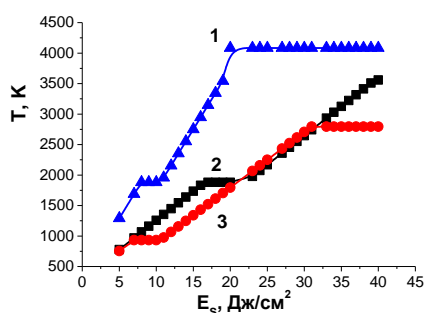


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры прогрева поверхности титана (кривая 1), пленки титана, лежащей на алюминии (кривая 2), и подложки алюминия (кривая 3), облученного электронным пучком, от плотности энергии пучка электронов ( $t_0 = 50$  мкс).

Для системы пленка (титан)/подложка (алюминий) реализуется следующая ситуация. Алюминий начинает плавиться уже при облучении электронным пучком с  $E_s = 7$  Дж/см<sup>2</sup>, пленка титана – при облучении электронным пучком с  $E_s = 17$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 1). Следовательно, к моменту начала плавления

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

пленки титана подложка алюминия находилась в двухфазном состоянии (жидкая + твердая фазы) 90 мкс (рис. 2, а), а в однофазном (жидкая фаза) состоянии 39 мкс (рис. 2, б). Толщина двухфазного (жидкая + твердая фазы) слоя на поверхности подложки алюминия 37 мкм (рис. 3, а), однофазного (жидкая фаза) слоя – 19 мкм (рис. 3, б).

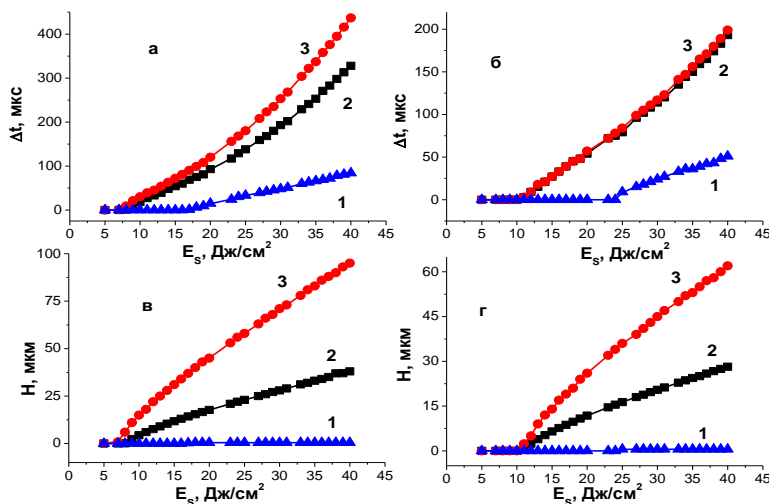


Рис. 2. Зависимость времени существования (а, б) и толщины (в, г) двухфазного (жидкая + твердая фазы) слоя (а, в) и слоя жидкой фазы (б, г) на поверхности алюминия (кривая 3), титана (кривая 2) и пленки титана, лежащей на алюминии (кривая 1), облученных электронным пучком ( $t_0 = 50$  мкс), от плотности энергии пучка с учетом плавления и испарения материала.

Таким образом, результаты моделирования температурного поля позволили выявить пороговые значения параметров пучка электронов (плотность энергии и число импульсов), облучение при которых сопровождается преобразованием структуры поверхностного слоя системы пленка (титан)/подложка (алюминий) в двухфазном (твердая или жидкая фазы) или однофазном (жидкая фазы) состояниях.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 14-29-00091).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование свойств соединений титановых сплавов с алюминиевыми, медными сплавами, и со сталями / В. М. Годин, А. Ф. Якушин, Н. Д. Машков и др. / Промышленные металлы. М : ВИЛС, ОНТИ, 1996. С. 184-190.
2. Рябов В. Р. Сварка алюминия и его сплавов с другими металлами. - Киев: Наук. думка, 1983. - 264 с.
3. Гуревич Л. М. Механизмы структурообразования при взаимодействии титана с расплавом алюминия // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2013. – Т.7, вып. №6 (109). – С.6-12.
4. Кузнецов Г.В., Шеремет М.А. Разностные методы решения задач теплопроводности. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 172 с.
5. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Charter 6 in Book “Materials surface processing by directed energy techniques”. - P. 205-240. Ed. by Y. Pauleau: Elsevier. – 2006. – 763 p.



**ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ТИТАНОМ ПОСРЕДСТВОМ  
ОБЛУЧЕНИЯ СИСТЕМЫ Ti (ПЛЕНКА) / Al (ПОДЛОЖКА) ИНТЕНСИВНЫМ  
ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

М.Е. Рыгина, О.В. Крысина, А.Д. Тересов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: l-7755me@mail.ru

**ALUMINIUM SURFACE ALLOYING THE TITAN BY MEANS OF RADIATION OF Ti SYSTEM  
(FILM) / Al (SUBSTRATE), THE INTENSIVE PULSE ELECTRON BEAM: STRUCTURE AND  
PROPERTIES**

M.E. Rygina, O.V. Krisina, A.D. Teresov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov

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

E-mail: l-7755me@mail.ru

*The mixing of system a film (Ti)/substrate (Al) is carried out by an intensive electron beam. The radiation modes allowing to increase microhardness and reduction in the rate of wear of material are revealed. Physical justification of this phenomenon is given.*

Интерметаллиды сплава алюминий-титан (TiAl, Ti<sub>3</sub>Al, Al<sub>3</sub>Ti) обладают уникальным сочетанием свойств: высокими значениями удельной прочности, жаростойкости, жаропрочности, упругих модулей, сопротивления ползучести, аномальной зависимостью механических свойств от температуры [1]. Предполагается, что сплавы с интерметаллидным упрочнением могут конкурировать с жаропрочными нержавеющими сталями и никелевыми суперсплавами [2]. Существенный недостаток этих сплавов – низкая пластичность и ударная вязкость, которая может быть устранена уменьшением размера зерен, созданием столбчатой структуры и др. Параллельно с созданием объемных сплава с интерметаллидным упрочнением разрабатываются методы синтеза поверхностных сплавов на основе интерметаллидов Ti-Al с целью улучшения свойств конструкционных материалов, в том числе алюминиевых сплавов [3].

Цель работы – анализ структуры и прочностных свойств поверхностного слоя технически чистого алюминия, легированного титаном путем обработки системы пленка (Ti) / подложка (Al) высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

Материалом исследования являлась система пленка (Ti) / подложка (Al). Синтез тонких (0,5 мкм) пленок Ti осуществлялся на специализированной вакуумной установке «ТРИО» в плазме дуговых разрядов низкого давления [4]. Модификацию системы пленка/подложка проводили интенсивными импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» [4]; плотность энергии пучка электронов 10 Дж/см<sup>2</sup> и 15 Дж/см<sup>2</sup>, частота следования импульсов 0,3 с<sup>-1</sup>, число импульсов облучения изменяли в

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

пределах от 3 до 30; длительность воздействия пучка электронов 50 мкс, энергия ускоренных электронов 18 кэВ. Исследования элементного и фазового состава, дефектной структуры поверхности модифицирования проводили методами оптической (NEOFOT-32) и сканирующей электронной (SEM-515 Philips) микроскопии, рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000, съемка осуществлялась в медном отфильтрованном излучении Cu-K $\alpha$ 1; монохроматор CM-3121). Прочностные свойства материала характеризовали микротвердостью (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 0,1 Н). Исследования скорости износа системы пленка/подложка проводилось в геометрии диск-штифт с помощью трибометра (CSEM, Швейцария) при комнатной температуре и влажности. Объем износа материала определялся после проведения профилометрии образовавшегося трека с помощью лазерного оптического профилометра MicroMeasure 3D Station (Stil, Франция).

Трибологические испытания показали, что наилучшие результаты выявляются при облучении системы пленка/подложка электронным пучком с параметрами 15 Дж/см<sup>2</sup>, 3 имп., 50 мкс, 0,3 с<sup>-1</sup> (рис. 1, кривая 1) – скорость изнашивания модифицированного слоя снижается более чем в 7,5 раз (относительно подложки). Анализ микротвердости выявил существенное (более чем в 3 раза) увеличение твердости материала при облучении системы пленка/подложка электронным пучком с параметрами 15 Дж/см<sup>2</sup>, 30 имп., 50 мкс, 0,3 с<sup>-1</sup> (рис. 1, кривая 2). Однако одновременно с высоким значением твердости данный поверхностный сплав демонстрирует снижение износостойкости, что, очевидно, обусловлено особенностями формирующейся структуры системы пленка/подложка.

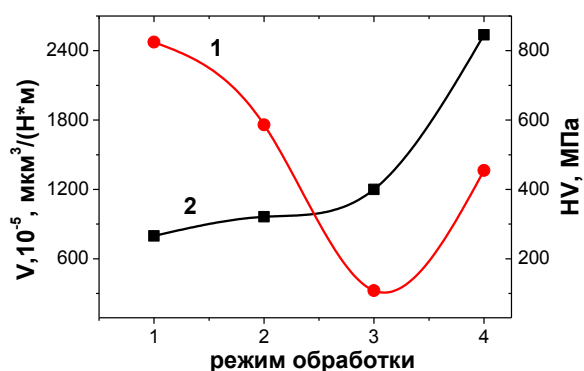


Рис. 1. Скорость изнашивания (кривая 1) и микротвердость (кривая 2) поверхности системы пленка (Ti)/подложка (Al) после различных режимов обработки: 1 – подложка (технически чистый алюминий А7); 2 – 4: система пленка/подложка, обработанная электронным пучком с параметрами 2 – 10 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 10 имп.; 3 – 15 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 3 имп.; 4 – 15 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 30 имп.

Характерные изображения структуры поверхности системы пленка/подложка, облученной интенсивным электронным пучком, приведены на рис. 2. При облучении электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов  $E_s$  10 Дж/см<sup>2</sup> (10 имп.) и 15 Дж/см<sup>2</sup> (3 имп.) пленка титана, нанесенная на поверхность алюминия, сохраняется, однако фрагментируется микротрещинами (рис. 2, а, б). Размеры фрагментов при  $E_s = 15$  Дж/см<sup>2</sup> в (3-4) раза меньше, по сравнению с образцом, облученным при  $E_s = 10$  Дж/см<sup>2</sup>. Объем микротрещин с поперечным размером  $\approx 10$  мкм заполняется расплавом алюминия, т.е. пленка титана вплавляется в поверхность образца алюминия. Параметр кристаллической решетки алюминия при  $E_s = 10$  Дж/см<sup>2</sup>  $a = (0,4041 \pm 0.0001)$  нм, что соответствует параметру решетки

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

чистого алюминия; дополнительно к дифракционным максимумам алюминия и титана на рентгенограммах выявляются дифракционные максимумы фазы  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ; объемная доля интерметаллида  $\approx 20\%$ , титана –  $28\%$ . Облучение при  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$  (3 имп.) приводит к увеличению параметра решетки алюминия до  $a = (0,4050 \pm 0.0001) \text{ нм}$ , что указывает на формирование сплава  $\text{Al-Ti}$ . Объемная доля интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Ti}$  снижается до  $\approx 3\%$ , объемная доля титана практически не изменяется ( $\approx 30\%$ ).

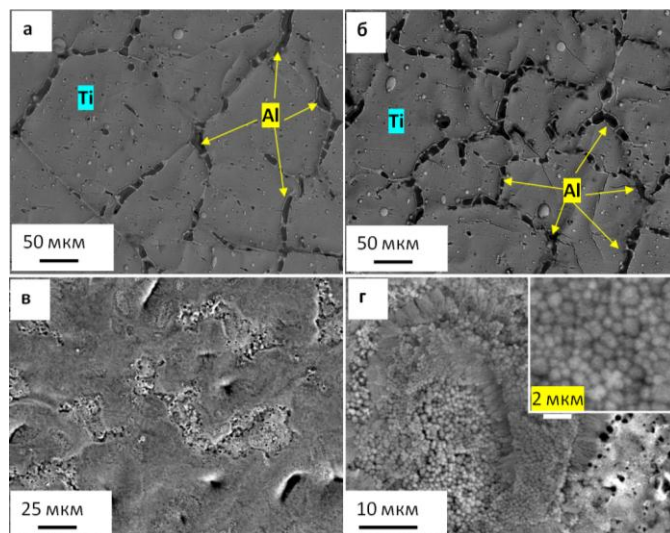


Рис. 2. Структура поверхности системы пленка/подложка, облученной электронным пучком с параметрами а –  $10 \text{ Дж/см}^2$ , 10 имп.; б –  $15 \text{ Дж/см}^2$ , 3 имп.; в, г –  $15 \text{ Дж/см}^2$ , 30 имп.

Увеличение количества импульсов воздействия с 3 до 30 при  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$  приводит к формированию структуры островкового типа (рис. 2, в, г). Основной фазой является твердый раствор на основе алюминия ( $a = (0,4049 \pm 0.0001) \text{ нм}$ ); объемная доля интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Ti} \approx 9\%$ , титана –  $\approx 6\%$ . Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что атомы титана в поверхностном слое распределены неоднородно. Области алюминия с пониженным содержанием титана имеют зеренную структуру с размерами (1 – 1,5) мкм; в областях, обогащенных титаном, размер зерен (0,3-0,5) мкм.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 14-29-00091).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{TiAl}$ : Микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 358 с.
2. Поварова К.Б. Перспективы развития конструкционных сплавов на основе интерметаллидов // Перспективные материалы. – 2007. - №5. – С. 481-489.
3. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура, свойства / Отв. ред. В.П. Кривобоков. – Томск: Изд-во НТЛ, 2013. – 260 с.
4. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой / А.П. Ласковнев [и др.]; под ред. А.П. Ласковнева. – Минск: «Беларус. навука», 2013. – 287 с.

**МИКРОСТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ  
В ОБЛАСТИ УПРУГИХ ДИСТОРСИЙ НАНОДИПОЛЕЙ ЧАСТИЧНЫХ ДИСКЛИНАЦИЙ**

И.И. Суханов, И.А. Дитенберг, Тюменцев А.Н.

Научный руководитель: в.н.с. Ю.П. Пинжин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [suhanii@mail.ru](mailto:suhanii@mail.ru)

**MICROSTRUCTURE AND FEATURES OF LOCAL INTERNAL STRESSES IN THE FIELD  
OF THE ELASTIC DISTORTION NANODIPOLES PARTIAL DISCLINATIONS**

I.I. Suhanov, I.A. Ditenberg, A.N. Tyumentsev

Scientific Supervisor: Yu.P. Pinzhin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: [suhanii@mail.ru](mailto:suhanii@mail.ru)

*In this paper a study of nanodipoles of partial disclinations was conducted in the continuum approximation. The analysis of local internal stresses is realized as a function of nanodipoles size and disclinations power. The energy of disclinations system, including nanodipoles configuration, was estimated. The problem of stability of nanodipoles system was considered. Also the results of electron-microscopic research are presented.*

Объектом исследования и теоретического анализа данной работы являются нанодипольные конфигурации частичных дисклинаций. Особый интерес эти состояния приобрели при описании нанокристаллических структур с высокими (сотни град/мкм) величинами кривизны и переориентации кристаллической решетки. Этот интерес связан с механизмами формирования нанокристаллов, особенностями их пластической деформации и закономерностями их упрочнения. Тем не менее, в настоящее время отсутствует как достаточное количество экспериментальных данных, необходимое для полного понимания природы нанокристаллического состояния вещества, так и эффективные теоретические модели, описывающие поведение дефектной субструктуры дисклинационного типа в многоуровневых системах субмикросталлических (СМК) и нано-материалов.

В работе представлены результаты электронно-микроскопического исследования нанодиполей частичных дисклинаций в области упругих дисторсий в образках никеля (99,998 %) в СМК состоянии. СМК состояние достигнуто методом кручения на наковальнях Бриджмена. Образцы цилиндрической формы с диаметром  $D = 8$  мм и толщиной  $h_0 = 0.8$  мм подвергались деформации кручения под давлением  $P = 4$  Гпа при комнатной температуре и числе оборотов наковальни  $N = 5$ . Толщина образца после деформации  $h = 0.6$  мм. При этом величины сдвиговой ( $\gamma \approx 2\pi NR/h$ ) и истинной логарифмической ( $\epsilon \approx \ln(\gamma)$ ) деформаций, как функций расстояния от оси вращения образца ( $R$ ) достигали значений  $\gamma \approx 200$ ,  $\epsilon \approx 5.3$  при  $R = 4$  мм. Исследуемым сечением являлось сечение, параллельное плоскости наковальни. Исследование проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе СМ-30 с величиной ускоряющего напряжения 300 кВ.

В процессе электронно-микроскопического исследования обнаружено наличие нанополосы переориентации длиной десятки и шириной несколько нанометров с высокими (сотни град/мкм) значениями кривизны кристаллической структуры и высокими градиентами внутренних напряжений. Следует отметить, что нанополосы обрываются в кристалле, и, по сути, являются зонами заторможенных сдвигов и поворотов. Характерные величины угла разориентации составили  $\varphi \approx 0,5^\circ - 2^\circ$ . Данной переориентации кристаллической решетки в области некристаллического сдвига ставится в соответствие нанодиполь частичных дисклинаций с размером плеча  $l = 3-5$  нм и значением вектора Франка (мощности дисклинаций)  $\omega \approx 1^\circ - 2^\circ$  [1-3].

Используя континуальное приближение, произведен анализ характера и величины поля напряжений нанодиполя с параметрами  $l = 3$  нм,  $\omega \approx 1^\circ$  в области упругих дисторсий (рис. 1). Из рисунка видно, что максимальные напряжения и градиенты давления присущи плоскости залегания диполя, причем их значения достигают величин порядка  $P \approx E/50$  и  $\partial P / \partial x \approx 0.02 \text{ нм}^{-1}$ . Также наблюдается быстрое затухание сил при удалении от этой плоскости, это связано с экранировкой полей отдельных дисклинаций. Однако, несмотря на данную сходимость в напряжениях, в случае энергии обнаруживается некоторая расходимость [1]. Также проведен аналогичный анализ полей для квадрупольной системы, в которых экранировка полей напряжений имеет более выраженный характер, что приводит к лучшей по сравнению с диполями сходимости энергий.

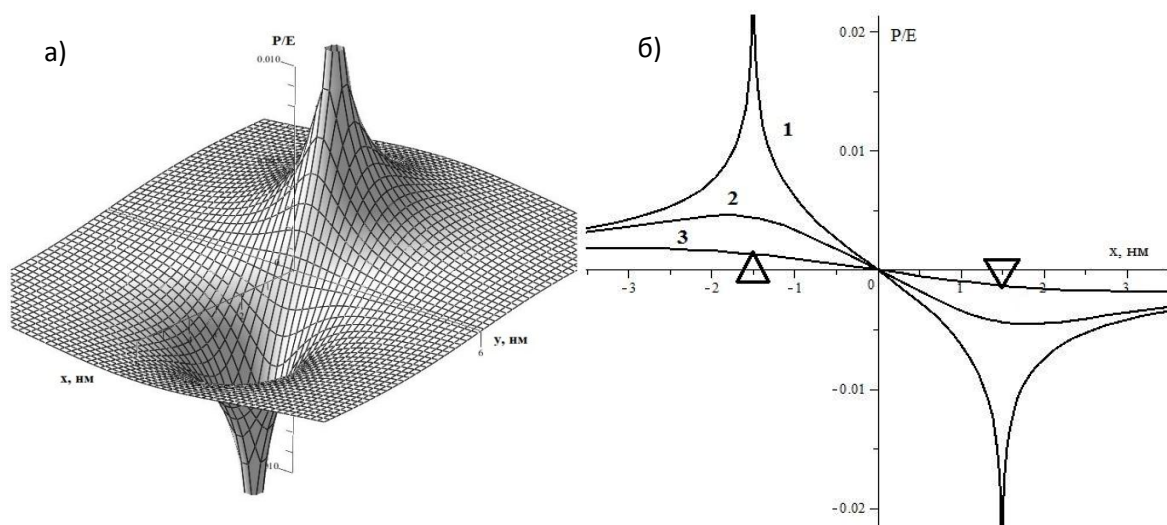


Рис. 1. Характер изменения давления  $P = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$  нанодиполя частичных клиновых дисклинаций с размером плеча  $l = 3$  нм и значением вектора Франка  $\omega \approx 1^\circ$  а) по всей плоскости залегания диполя; б) в избранных сечениях: кр.1-в плоскости залегания диполя; кр.2-на расстоянии 1 нм от нее; кр.3-на расстоянии 3 нм от нее.

Проведен анализ локальных внутренних напряжений и энергий нанодипольной конфигурации в зависимости от размера плеча  $l$  и величины мощности дисклинации  $\omega$ . Показано, что при увеличении  $l$  доля обменного взаимодействия уменьшается и приводит к увеличению напряжения полей и, таким образом, к увеличению энергии дисклинационной системы. При малых значениях  $l$  в континуальной модели зависимость энергии нанодиполя  $E(l)$  имеет квадратичный характер и достаточно хорошо совпадает с анали-

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

тическим выражением для погонной энергии краевой дислокации с вектором Бюргерса  $b \approx l\omega$  (рис. 2). Зависимость полей напряжений нанодиполя от величины мощности дисклинаций имеет более простой линейный характер [1].

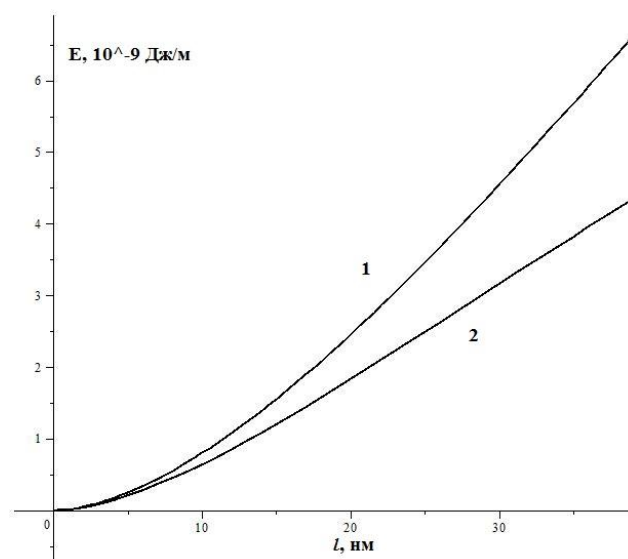


Рис. 2. Графики погонной энергии для краевой дислокации 1 и дипольной конфигурации 2.

Используя эти зависимости, проведен анализ устойчивости нанодипольной конфигурации, который заключался в оценке предельного значения плеча диполя  $l_{пр}$ , при котором упругим взаимодействием между дисклинациями, составляющими диполь, можно пренебречь и, следовательно, имеет место трансформация дипольной системы на две отдельные дисклинации. Этот анализ основан на сравнении полей напряжений и распределения удельной упругой энергии отдельной дисклинации и дипольной дисклинационной системы. Показано, что значение  $l_{пр}$  зависит и имеет порядок размера зерна, в котором находится система дисклинаций.

На основе полученных результатов проведен анализ параметров наноструктурного состояния на характерные значения мощности, размеров диполей и связанных с ними упругими дисторсиями кристаллической решетки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лихачев В.А. Введение в теорию дисклинаций. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1975. – 183 с.
2. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Корзникова Е.А., Корзников А.В., Денисов К.И., Чернов В.М. Нанодиполи частичных дисклинаций как носители некристаллографического сдвига и переориентации кристаллической решетки в нанокристаллах никеля и ванадия // Известия. вузов. Физика. – 2010. – № 12. – С. 67–76.
3. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. Нанодиполи частичных дисклинаций как носители квазивязкой моды деформации и формирования нанокристаллических структур при интенсивной пластической деформации металлов и сплавов // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 3. – № 14. – С. 1–14.
4. Владимиров В.И. Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. – Л.: Изд-во наука, 1986. – 223 с.



**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СИЛУМИНА, ПОДВЕРГНУТОГО ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ  
ОБРАБОТКЕ**

Е.А. Петрикова, А.В. Ткаченко, К.И. Ткаченко

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: tkachenkoav@tpu.ru

**REGULARITIES OF STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION FORMATION OF SURFACE  
LAYER OF SILUMIN SUBJECTED TO ELECTRON-BEAM TREATMENT**

E.A. Petrikova, A.V. Tkachenko, K.I. Tkachenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov

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

E-mail: tkachenkoav@tpu.ru

*It has been shown that electron beam treatment of silumin is accompanied by the formation of multilayer submicro-and nanocrystalline structure and result in increasing the microhardness of the surface layer (towards the core) is ~ 1.5 times up to 2 GPa.*

**Введение**

Эвтектические силумины представляют большой интерес в силу следующих особенностей: отличные литейные свойства, низкий температурный коэффициент линейного расширения, низкая плотность (сравнительно со сталью и медными сплавами), хорошая свариваемость и обрабатываемость резанием, низкая стоимость.

Эвтектические силумины широко используются в различных отраслях промышленности, в частности для производства поршней двигателей внутреннего сгорания и ряда других деталей. Очень часто использование этих сплавов для изготовления полуфабрикатов затруднено из-за формирования в структуре грубых первичных кристаллов кремниевого твёрдого раствора, снижающих технологичность материала при литье и эксплуатационные свойства готовых изделий.

Эффективный способ улучшения служебных характеристик путем модификации рабочих поверхностей и измельчения грубых включений кремния основан на воздействии на материал высокоинтенсивными импульсными электронными пучками микро- и субмиллисекундной длительности [1-3].

Цель настоящей работы – выявление закономерностей формирования структуры и фазового состава поверхностного слоя силумина, подвергнутого электронно-пучковой обработке при различной плотности энергии и длительности импульса электронного пучка.

**Материал и методика исследования**

Объектом исследований являлись образцы силумина эвтектического состава: 12.49 % Si, 2.36 % Mg, 0.6 % Cu, 0.35 % Ni, 0.3 % Fe, ост. Al, (в ат.%). Образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной



5 мм подвергали обработке высокоинтенсивными импульсными электронными пучками на установке «SOLO» (Институт сильноточной электроники СО РАН) и на ускорителе «Геза-1» (ОАО НИИЭФА им. Д.В. Ефремова). По совокупности основных параметров данное оборудование не имеет аналогов не только в России, но и за рубежом. Параметры электронно-пучковой обработки («SOLO»): плотность энергии пучка электронов  $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ , длительность импульса пучка электронов 150 мкс, частота следования импульсов облучения  $f = 0,3 \text{ Гц}$ , количество импульсов облучения  $N = 1, 3, 5, 10 \text{ и } 50$ ; на установке «Геза-1»: плотность энергии пучка электронов –  $10...50 \text{ Дж/см}^2$ , длительность импульса воздействия – 250 мкс; количество импульсов воздействия – 1-5. Механические свойства приповерхностного слоя характеризовали путем построения профиля микротвердости (метод Виккерса, прибор ПМТ-3). Структуру поверхности обработки и поверхностного слоя анализировали на сканирующем электронном микроскопе SEM-515 Philips, оснащенный микроанализатором EDAX ECON IV и просвечивающем электронном микроскопе (ЭМ-125 и JEM-2100F). Фазовый состав изучали методами рентгенофазового анализа (Дрон-7).

### Результаты исследования и их обсуждение

Воздействие высокоэнергетического потока электронов на образцы силумина приводит, в зависимости от плотности поглощенной энергии, к плавлению поверхностного слоя толщиной до 100 мкм (в зависимости от плотности энергии пучка), перемешиванию элементов в расплаве за счет конвекции и последующей кристаллизации в условиях сверхбыстрого охлаждения с образованием структуры дендритной или ячеистой кристаллизации (рис. 1, б), размер кристаллитов которой, изменяющийся в нано- и субмикронном диапазоне, определяется величиной плотности энергии пучка электронов.

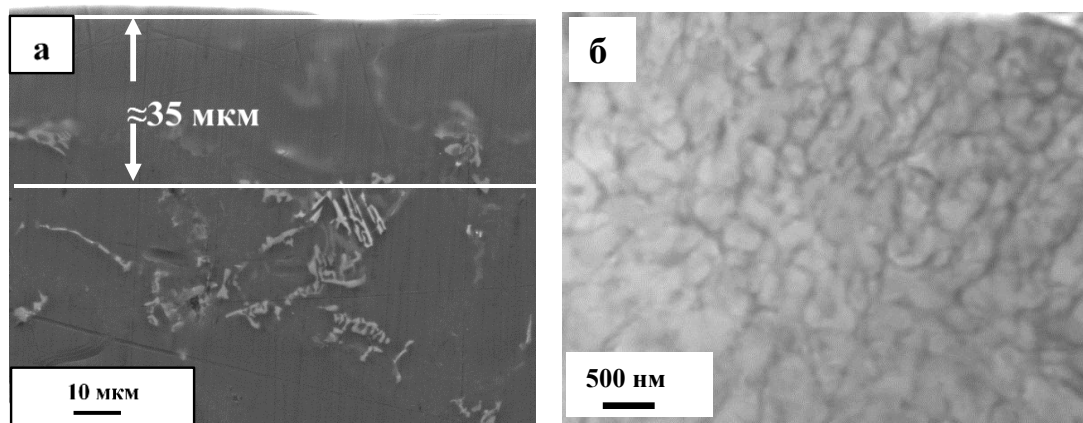
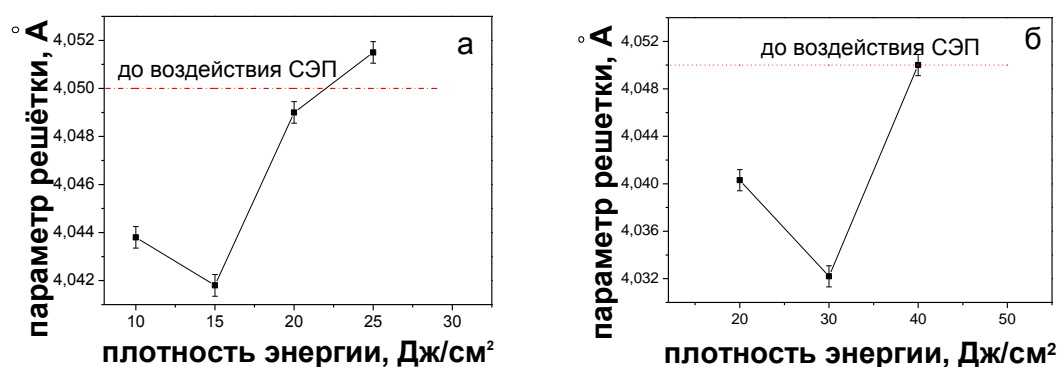


Рис. 1. Структура поперечного шлифа (а) (СЭМ) и поверхности (б) (ПЭМ) силумина, обработанного высокоинтенсивным электронным пучком

Фазовый состав силумина при электронно-пучковой обработке практически не изменяется – основными фазами поверхностного слоя, как показывает рентгенофазовый анализ, являются твердые растворы на основе кристаллических решеток алюминия и кремния. По смещению дифракционной линии (311) Al было выявлено уменьшение параметра кристаллической решетки алюминия при облучении силумина электронным пучком при вариации плотности энергии ( $10...15 \text{ Дж/см}^2$  (на установке СОЛО) и ( $20...30 \text{ Дж/см}^2$  (на установке Геза-1) (рис. 2). Это связано, очевидно, с внедрением атомов кремния в решетку алюминия. Радиус атома кремния меньше радиуса атома алюминия на

0,0054 нм, следовательно, обогащение твердого раствора на основе алюминия атомами кремния будет сопровождаться уменьшением параметра его решетки. При облучении силумина электронным пучком при плотности энергии 20...25 Дж/см<sup>2</sup> (СОЛО) и 40 Дж/см<sup>2</sup> (Геза-1) выявлено увеличение параметра решетки алюминия, что связано с растворением частиц интерметаллидных фаз и обогащением твердого раствора на основе алюминия атомами магния, обладающими большим, по сравнению с алюминием, атомным радиусом.

Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки алюминия от плотности поглощенной



энергии пучка электронов

Формирование многофазной наноразмерной структуры, обогащение кристаллической решетки алюминия атомами кремния и других легирующих элементов, способствует увеличению микротвердости поверхности слоя материала толщиной до 50 мкм в 1,5 раза по отношению к сердцевине образца (до 2 ГПа).

#### Заключение

Проведена обработка поверхности силумина высокоинтенсивным электронным пучком при различной длительности импульса и плотности энергии пучка. Выполнены исследования структуры и фазового состава поверхностного слоя силумина в исходном состоянии и после электронно-пучковой модификации. Продemonстрирована возможность диспергирования структуры силумина и формирование модифицированного слоя с повышенной микротвёрдостью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00091).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание. – М.: МИСИС, 2007. – 283 с.
2. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж. Поута, Г. Фоти и Д. Джекобсона. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.
3. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51. - №5. – С. 60 – 70.

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИНТЕНСИВНЫМ  
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

О.С. Толкачев, А.Р. Шамиева, Е.Е. Кузичкин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ole.ts@mail.ru

**SURFACE MODIFICATION OF THE SINTERED CERAMICS BASED ON YTTRIUM-  
STABILIZED ZIRCONIA INTENSE ELECTRON BEAM: STRUCTURE AND PROPERTIES**

O.C. Tolkachov, A.R. Shamieva, E.E. Kuzichkin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: ole.ts@mail.ru

*Processing performed based ceramic zirconia intense pulsed electron beam. Revealed fragmentation of the surface layer ceramic net microcracks forming grains and subgrain structure, multiple (in  $\approx 2$ -fold) increase in hardness of the modified layer.*

Обработка металлов и сплавов интенсивным импульсным электронным пучком обеспечивает сверхвысокие скорости нагрева (до  $10^6$  град/с) тонкого ( $10^{-7}...10^{-5}$  м) поверхностного слоя материала до температур плавления, формирует предельные по величине градиенты температуры (до  $10^7...10^8$  град/м), обеспечивающие охлаждение приповерхностного слоя за счет теплоотвода в интегрально холодный объем материала со скоростью ( $10^4...10^9$ ) град/с. В поверхностном слое облучаемых материалов создаются условия для образования неравновесных структурно-фазовых состояний, которые характеризуются высоким уровнем дисперсности структуры материала (вплоть до нанокристаллической и даже аморфной) и, соответственно высокими значениями прочностных и трибологических характеристик [1].

Цель работы – анализ структуры и прочностных свойств поверхностного слоя керамики на основе диоксида циркония, обработанной высокоинтенсивным импульсным электронным пучком.

Материалом исследования являлась керамика состава  $ZrO_2+3\% Y_2O_3$ . В процессе изготовления компактов из нанопорошка ( $120\pm 14$  нм) были использованы: ультразвуковая прессовая оснастка, гидравлический пресс WK 18. Спекание компактов проводилось в высокотемпературной муфельной печи P310 (Nabertherm, Германия). Модификацию поверхностного слоя керамики осуществляли интенсивными импульсными электронными пучками на установке «СОЛЮ» [2]; варьировали плотность энергии пучка электронов  $E_s$  (от 5 Дж/см<sup>2</sup> до 20 Дж/см<sup>2</sup>), частоту следования импульсов (от 0,3 с<sup>-1</sup> до 10 с<sup>-1</sup>) и число импульсов облучения (от 1 до 3); длительность воздействия (200 мкс), энергия ускоренных электронов 18 кэВ. Исследования элементного и фазового состава, дефектной структуры поверхностного

слоя керамики проводили методами оптической (NEOFOT-32) и сканирующей электронной (SEM-515 Philips) микроскопии, рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000, съемка осуществлялась в медном отфильтрованном излучении Cu-K $\alpha$ 1; монохроматор CM-3121). Для определения физико-механических свойств керамики использовали динамический ультрамикротвердомер (наноиндентор) Shimadzu DUH-211S (максимальная нагрузка на индентор  $\approx 2$  Н).

Методами наноиндентации проведены исследования механических свойств поверхности облучения. Установлено, что при максимальной нагрузке на индентор физико-механические характеристики поверхностного слоя толщиной  $\approx 3,5$  мкм (максимальная глубина вдавливания индентора) близки к соответствующим характеристиками спеченной керамики; расхождения параметров не превышают 10 %. При динамическом режиме нагружения на индентор был выявлен эффект увеличению твердости тонкого поверхностного слоя. Было установлено, что с ростом плотности энергии пучка электронов твердость поверхности увеличивается и достигает 9700 HV (рис. 1, а, б).

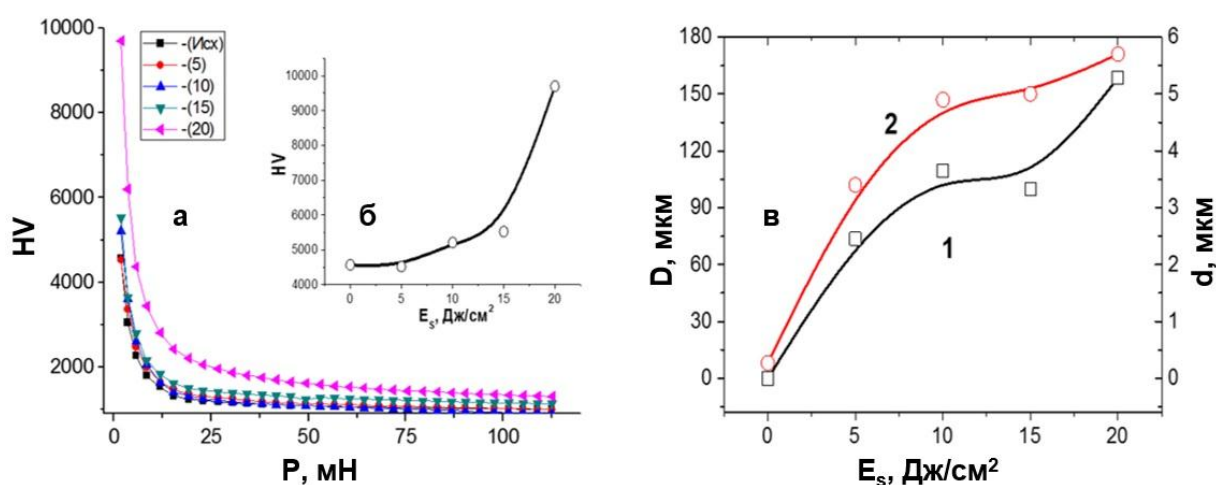


Рис. 1. Зависимость твердости поверхностного слоя керамики на основе диоксида циркония, облученной электронным пучком, от нагрузки на индентор (а); зависимость твердости поверхности (б), зависимость среднего размера фрагментов  $D$  (кривая 1) и зерен  $d$  (кривая 2) (в) от плотности энергии пучка электронов (200 мкс, 3 имп.); на (а) обозначено: Исх – исходное состояние; 5 –  $E_s = 5$  Дж/см<sup>2</sup>; 10 –  $E_s = 10$  Дж/см<sup>2</sup>; 15 –  $E_s = 15$  Дж/см<sup>2</sup>; 20 –  $E_s = 20$  Дж/см<sup>2</sup>.

Проведены исследования структуры поверхности облучения. Показано, что обработка керамики электронным пучком приводит, во-первых, к фрагментации поверхностного слоя сеткой микротрещин (рис. 2, а); во-вторых, к формированию зеренной структуры (рис. 2, б). С ростом плотности энергии пучка электронов средние размеры фрагментов  $D$  и зерен  $d$  увеличиваются (рис. 1, в). При облучении керамики электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 5 Дж/см<sup>2</sup> на поверхности облучения выявляется крапчатая структура, средний размер элементов которой 0,35 мкм, что близко к среднему размеру зерен спеченной керамики (0,27 мкм). Увеличение плотности энергии пучка электронов до (10-15) Дж/см<sup>2</sup> приводит к исчезновению крапчатого контраста на поверхности облучения. Этот факт позволяет заключить, что плавление поверхностного слоя керамики наступает при облучении электронным пучком с плотностью энергии, превышающей 5 Дж/см<sup>2</sup>.



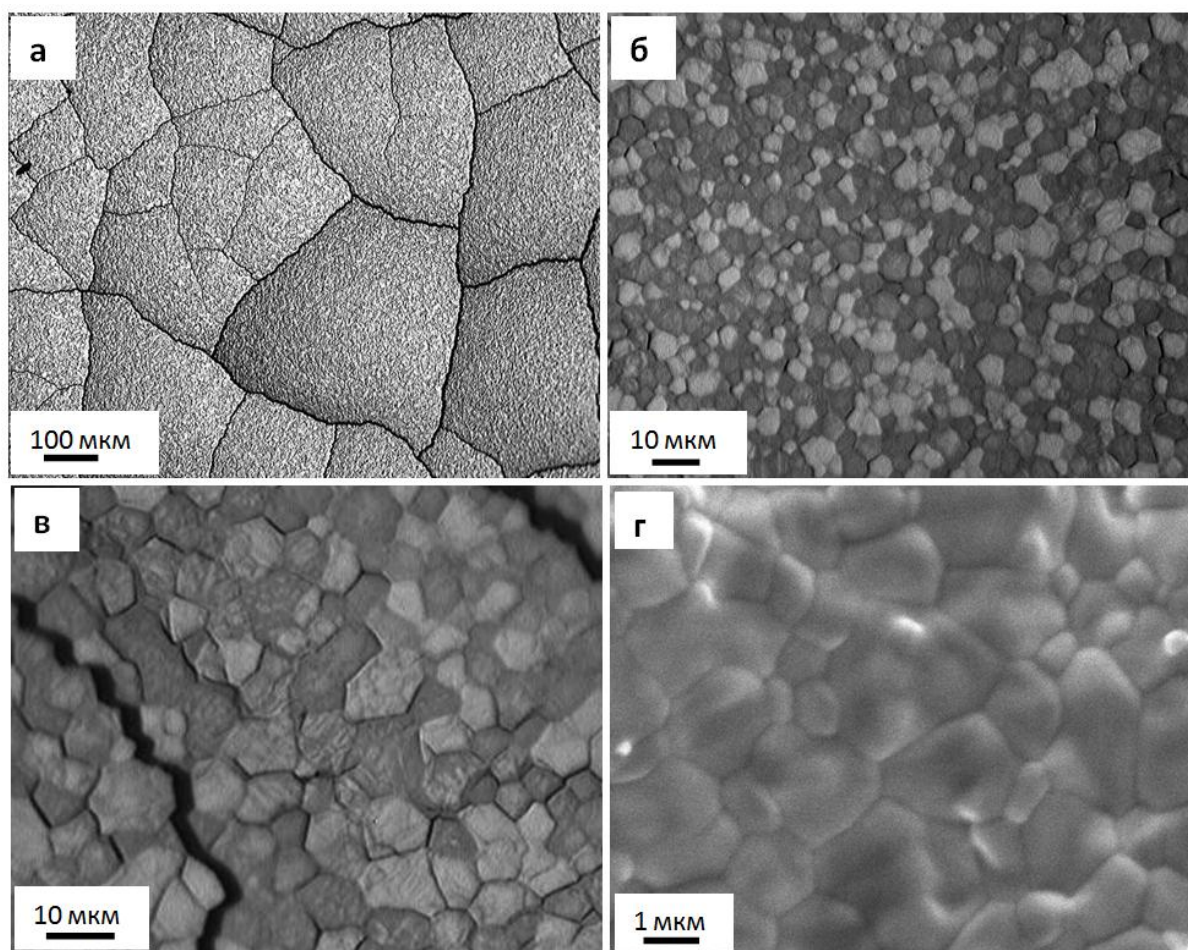


Рис. 2. Структура поверхности керамики, облученной электронным пучком (200 мкс, 20 Дж/см<sup>2</sup>, 3 имп.).

Вновь внутризеренная структура (средний размер субзерен 0,75 мкм) формируется при облучении керамики электронным пучком с плотностью энергии 20 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 2, в, г), что является одной из причин существенного (в  $\approx 2$  раза) увеличения твердости поверхности облучения.

Таким образом, продемонстрирована возможность обработки керамики на основе диоксида циркония интенсивным импульсным электронным пучком. Показано, что плавление и последующая высокоскоростная кристаллизация приводят к фрагментации поверхностного слоя сеткой микротрещин, формированию зеренной и субзеренной структуры, кратному (в  $\approx 2$  раза) увеличению твердости модифицированного слоя.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-08-00416\_а).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Charter 6 in Book "Materials surface processing by directed energy techniques". - P. 205-240. Ed. by Y. Pauleau: Elsevier. – 2006. – 763 p.
2. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. - 2008. - №5. - С. 60-70.

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЕЧЕНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИНТЕНСИВНЫМ  
ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ – АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ**

О.С. Толкачев, О.В. Иванова, И.А. Иконникова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ole.ts@mail.ru

**MODIFICATION THE SURFACE OF THE SINTERED CERAMICS BASED ON YTTRIUM-  
STABILIZED ZIRCONIA INTENSE ELECTRON BEAM - ANALYSIS OF THERMAL  
PROCESSES**

O.C. Tolkachov, O.V. Ivanova, I.A. Ikonnikova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: ole.ts@mail.ru

*Computer simulation of temperature fields formed in the surface treatment of zirconia samples intense electron beam irradiation and identified modes that enable the transformation of the structure of a single-phase (solid or liquid phase) or a two-phase (solid + liquid phase) states.*

Формирование многофазных субмикро- и наноразмерных структур, имеющее место при воздействии концентрированных потоков энергии на поверхность материала, приводит, как правило, к существенному повышению энергии зарождения в поверхностном слое концентраторов напряжения, снижению вероятности образования микро- и макродефектов и, в конечном итоге, предотвращает преждевременное зарождение и распространение с поверхности в основной объем материала хрупких микротрещин, приводящих к его разрушению [1].

Цель настоящей работы – численное моделирование температурных полей, формирующихся при обработке поверхности образцов керамики на основе диоксида циркония высокоинтенсивным электронным пучком.

Задача о нахождении температурного поля в определенном диапазоне плотности энергии электронов сводится к решению уравнения теплопроводности [2]. Рассматривается одномерный случай нагрева и охлаждения пластины толщиной  $d$ . Система координат выбрана так, что ось  $x$  направлена вглубь образца. При  $x = 0$  задан тепловой поток, а на тыльной стороне пластины теплообмен отсутствует. Для численного решения поставленной задачи использована разностная сетка с шагом  $\tau$  по времени:  $t_j = j\tau$  и с переменным шагом  $h$  по пространству:  $x_i = ih$ , здесь  $j$  – номер слоя по времени,  $i$  – номер слоя по пространству. Значение температуры определяется в узлах сетки. Используется аппроксимация дифференциального уравнения теплопроводности с первым порядком по времени и со вторым по

пространству, при этом была выбрана явная схема [2]. На основе численного решения уравнения теплопроводности проведено моделирование температурных полей при электронно-пучковой обработке поверхности образцов диоксида циркония. Расчеты выполнялись для интенсивного электронного пучка с плотностью энергии, изменяющейся в диапазоне от 4 Дж/см<sup>2</sup> до 40 Дж/см<sup>2</sup> и длительностью импульса 50, 100, 150 и 200 мкс. Толщина поверхностного слоя для тепловых расчетов  $d = 5 \cdot 10^{-3}$  м, шаг по пространству от поверхности до центра образца  $h_1 = 5 \cdot 10^{-7}$  м и от центра до основания образца  $h_2 = 45 \cdot 10^{-7}$  м, время наблюдения 1100 мкс, шаг  $\tau = 0.23$  мкс по времени. Учет плавления и испарения материала проводился из следующих физических соображений [3]. При достижении ячейкой температуры плавления  $T_{пл}$ , ее температура фиксировалась и полагалась равной температуре плавления, а все подводимое тепло, предполагалось, идет на плавление образца до перехода вещества в жидкое состояние. Процессы кристаллизации, испарения и конденсации моделировались аналогичным образом.

Результаты расчетов температурного поля, формирующегося в керамике на основе диоксида циркония, представлены на рис. 1 – рис. 3. Анализ результатов показывает, что с уменьшением длительности импульса воздействия пучка электронов двухфазный слой (твердая фаза – жидкость) и слой существования жидкой фазы сокращаются, их формирование сдвигается в область более низких плотностей энергии. Соответственно этому увеличивается двухфазный слой жидкость – пар (рис. 1).

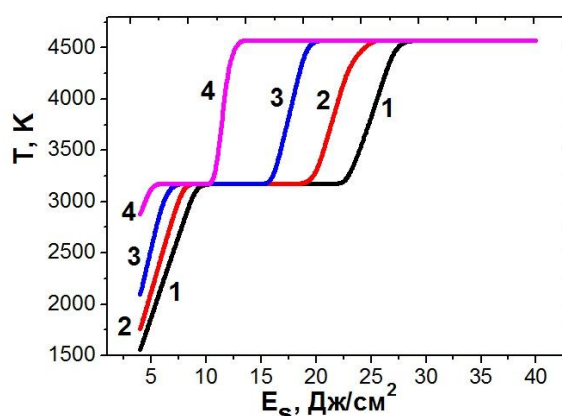


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры прогрева поверхности диоксида циркония, облученного электронным пучком, от плотности энергии пучка для разной длительности импульса воздействия пучка электронов; 1 –  $t_0 = 200$  мкс, 2 –  $t_0 = 150$  мкс, 3 –  $t_0 = 100$  мкс, 4 –  $t_0 = 50$  мкс.

К примеру, формирование двухфазного слоя (твердая фаза + жидкость) при длительности импульса 200 мкс фиксируется при плотности энергии пучка электронов 10 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 2, а, кривая 1), а при длительности импульса 50 мкс – при плотности энергии пучка электронов 5 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 2, а, кривая 2). Формирование на поверхности керамики однофазного (жидкая фаза) слоя фиксируется для длительности импульса пучка электронов  $t_0 = 50$  мкс при плотности энергии  $E_s = 14$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 2, б, кривая 2), а для  $t_0 = 200$  мкс при  $E_s = 25$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 2, б, кривая 1).

Время существования двухфазного (жидкая + твердая фазы) и однофазного (жидкость) слоев существенно увеличивается с ростом плотности энергии и длительности импульса пучка электронов (рис. 3). К примеру, при плотности энергии 25 Дж/см<sup>2</sup> для длительности импульса  $t_0 = 200$  мкс время существования жидкого слоя  $\Delta t = 17$  мкс (рис. 3, б, кривая 1), а для  $t_0 = 50$  мкс  $\Delta t = 71$  мкс (рис. 3, б, кривая 2).



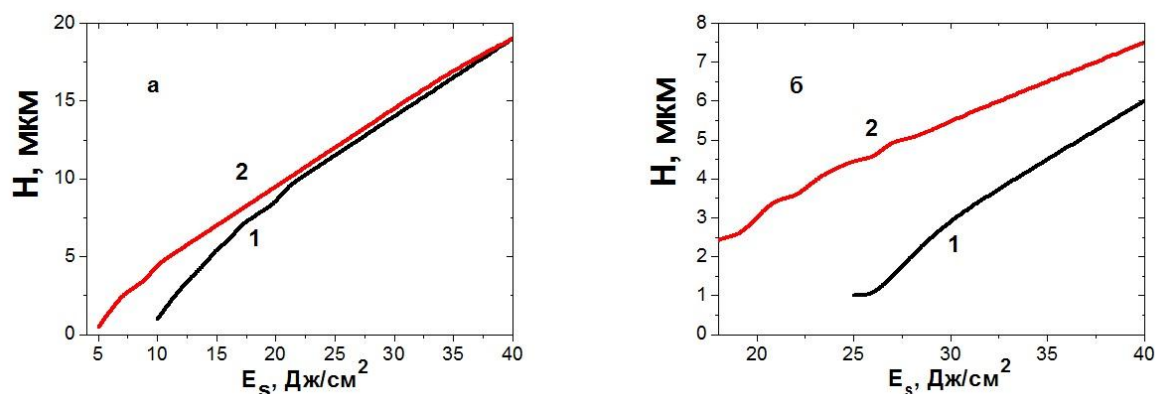


Рис. 2. Зависимость толщины слоя (жидкая + твердая фазы) (а) и жидкой фазы (б) на поверхности диоксида циркония, облученного электронным пучком, от плотности энергии пучка с учетом плавления и испарения материала; 1 –  $t_0 = 200 \mu\text{с}$ , 2 –  $t_0 = 50 \mu\text{с}$ .

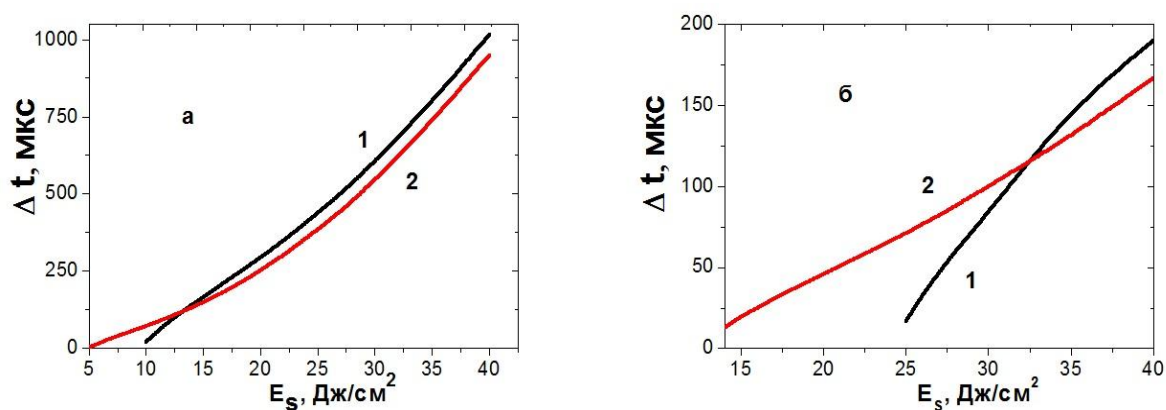


Рис. 3. Зависимость времени существования двухфазного (жидкая + твердая) слоя (а) и слоя жидкой фазы (б) на поверхности диоксида циркония, облученного электронным пучком, от плотности энергии пучка с учетом плавления и испарения материала; 1 –  $t_0 = 200 \mu\text{с}$ , 2 –  $t_0 = 50 \mu\text{с}$ .

Таким образом, результаты моделирования температурного поля позволили выявить пороговые значения параметров пучка электронов (плотность энергии и длительность импульсов), облучение при которых сопровождается преобразованием структуры поверхностного слоя керамики в однофазном (твердая или жидкая фазы) или двухфазном (твердая + жидкая фазы) состояниях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-08-00416\_а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчаренко В.Е., Псахье С.Г., Иванов Ю.Ф., Моховиков А.А. Закономерности формирования и влияние многомасштабных наноразмерных структур на физические свойства поверхностного слоя твердого сплава // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 283-291.
2. Самарский А.А. Введение в численные методы. – М.: Наука, 1997. – 271 с.
3. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Charter 6 in Book “Materials surface processing by directed energy techniques”. – P. 205-240. Ed. by Y. Pauleau: Elsevier. – 2006. – 763 p.

**ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ В КОМПОЗИТАХ С АГЛОМЕРАТАМИ НАНОЧАСТИЦ  
АЛЮМИНИЯ**М.М. Зиновьев, А.В. Трифонова, В.А. Харенков

Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.А.Землянов

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: 3140a@mail.ru

**LASER GENERATION IN COMPOSITES WITH AGGLOMERATES OF NANOPARTICLES OF  
ALUMINUM**M.M. Zinovev, A.V. Trifonova, V.A. Harenkov

Scientific Supervisor: Ph.D. A.A. Zemlyanov

National Research Tomsk State University Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: 3140a@mail.ru

*It has been experimentally shown that the introduction agglomerates of aluminum nanoparticles with a concentration of the order  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  into solution R6G thickness of 20 microns lowers the threshold lasing about two orders of magnitude compared with the threshold of stimulated emission in a layer of clear solution R6G.*

В настоящее время в лазерной физике сформировалось и интенсивно развивается новое направление – random lasing («случайная лазерная генерация в нанодисперсных активных средах»). Основные положения random lasing и их многочисленные практические приложения можно найти в обзоре [1]. Физической причиной развития лазерной генерации в рассеивающих средах с лазерно-активными молекулами является формирование положительной обратной связи в таких композитных средах за счет многократного рассеяния вынужденного вторичного излучения в возбужденной диффузно-рассеивающей активной среде. Работа по повышению эффективности безрезонаторной генерации в таких композитах идет в основном в направлении использования в качестве эффективных рассеивателей плазмонно-резонансных наночастиц, к которым в видимом диапазоне относятся наночастицы серебра и золота, имеющие узкие резонансы в районе длин волн 420 нм для наночастиц серебра и 530 нм для золота. Для расширения спектрального диапазона плазмонно-резонансных свойств наночастиц этих материалов ведется активный поиск в направлении изменения их пространственных конфигураций за счет придания наночастицам формы эллипсов, звездочек, создания оболочечных наночастиц. В своих теоретических и экспериментальных работах [2,3], опираясь на известные электродинамические расчеты [4] и следствия из теории Парселла [5], мы предложили в некотором смысле альтернативный подход – использовать в качестве рассеивателей не одиночные наночастицы, а агломераты из наночастиц, причем не обязательно плазмонно-резонансных. Из электродинамики известно, что вблизи поверхности металлических частиц происходит пространственное перераспределение падающего поля, а именно, возникают локальные поля повышенной плотности мощности (на один-два порядка и более превышающие величину падающего поля). При этом увеличивается число возбужденных молекул и за счет эффекта Парселла увеличивается скорость спонтанных переходов в молекулах, в результате чего за время действия накачки образуется большое число фотонов вынужденного излучения.

В данной работе приводятся результаты измерения спектрально-энергетических характеристик лазерной генерации в тонких слоях растворов родамина 6G (толщина слоя 20 мкм) с агломерированными наночастицами Al, т.к. в метаматериалах обычно используют тонкие слои оптических материалов. Концентрация красителя составляла  $10^{-3}$  моль/л. В эксперименте исследуемые растворы помещались между двумя покровными стеклами и облучались импульсами второй гармоники излучения лазера на АИГ-Nd<sup>3+</sup> ( $\Delta t=6$  нс,  $\lambda=532$  нм). Плавная регулировка энергии накачки осуществлялась с помощью поляризационной призмы Глана-Томпсона. Спектры свечения растворов регистрировались спектрометром AvaSpec-ULS2048L-USB2. Типичная фотография агломерата Al, полученная на электронном микроскопе JESP-II, показана на рис.1.

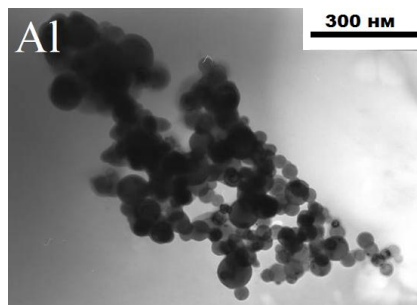


Рис.1. Электронная микрофотография агломерата наночастиц Al

Концентрация частиц в растворе варьировалась от 20% до 0,002% объемных долей, что соответствует диапазону концентраций от  $3 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup> до  $10^6$  см<sup>-3</sup>. По спектрам, полученным при различных концентрациях агломератов, построена зависимость интенсивности излучения генерации в растворах от концентрации частиц при фиксированной величине надпороговой энергии накачки (рис.2, а). Из рисунка видно, что максимальная эффективность генерации достигается при концентрации частиц с объемной долей 0,6 % ( $3 \cdot 10^7$  см<sup>-3</sup>). Эта концентрация была определена как оптимальная. На рис.2, б представлена зависимость интенсивности свечения раствора с концентрацией 0,6% от энергии накачки (кривая 1) и там же зависимость полуширины спектра свечения раствора от энергии накачки (кривая 2).

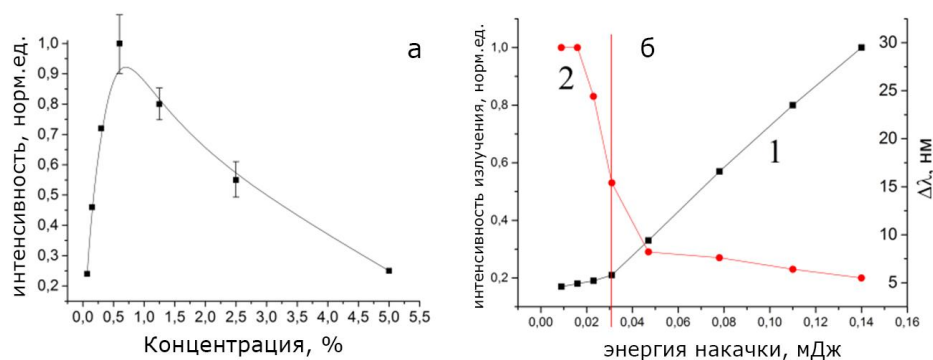


Рис.2. Зависимость интенсивности свечения раствора R6G+Al от концентрации наночастиц алюминия – а; зависимость интенсивности свечения раствора R6G+Al от энергии накачки, при концентрации алюминия 0,6% (черная кривая) и зависимость ширины  $\Delta\lambda$  спектра генерации раствора R6G+Al (красная кривая) при концентрации наночастиц алюминия 0,6% – б

Видно, что в сравнительно небольшой области изменения энергии накачки полуширина спектра быстро уменьшается от 30 нм (спонтанная люминесценция) до 5-7 нм (генерация). При этом кривая

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

интенсивности резко увеличивает угол наклона. Все это свидетельствует о переходе системы в режим генерации. На рис.3 показана зависимость энергии порога генерации от концентрации частиц Al.

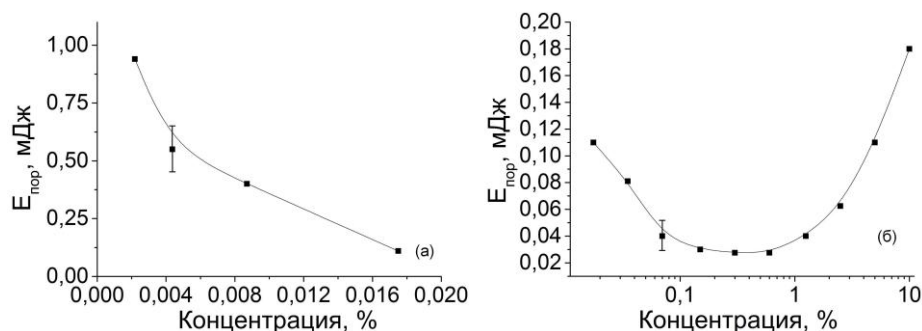


Рис. 3. Зависимость энергии порога генерации раствора R6G+Al от концентрации наночастиц алюминия; 1 – фрагмент кривой в области малых концентраций (0,002% – 0,02%); 2 – фрагмент кривой в области концентраций 0,02% – 10%.

Видно, что существует достаточно большая область изменения концентраций агломератов (объемных долей 0,1–1%), в которой наблюдаются минимальные пороги генерации. Следует отметить, что в пределах этих концентраций частиц пороги генерации уменьшаются в 300 раз по сравнению с порогом генерации в растворе красителя той же толщины 20 мкм без частиц.

Таким образом, из полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

- 1) внедрение агломератов наночастиц алюминия с концентрацией порядка  $10^7 \text{ см}^{-3}$  понижает пороги безрезонаторной лазерной генерации примерно в 300 раз по сравнению с порогом вынужденного излучения в чистом растворе R6G;
- 2) существует достаточно широкая область изменений концентраций агломератов наночастиц алюминия ( $10^7$ – $10^8 \text{ см}^{-3}$ ), в пределах которой реализуются минимальные пороги генерации;
- 3) агломераты наночастиц алюминия могут быть использованы в качестве материала для получения низкороговых лазерных излучателей по механизму random lasing.

Выражаем благодарность Научному фонду Томского государственного университета им. Д.И. Менделеева за оказанную поддержку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramy G.S. El-Dardiry. Sources and gain in photonic random media / 2012. FNWI: Van der Waals-Zeeman Institute. – The Netherlands., 130 p.
2. Булыгин А.Д., Харенков В.А., Землянов Ал.А., Донченко В.А. // Материалы XX Международного Симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Новосибирск, 23-27 июня 2014 г. – С.В193-В196. – Томск: Изд-во ИОА РАН. – 2014. – С. 193-196.
3. Донченко В.А., Землянов А.А., Кривошеев Н.С., Харенков В.А. Влияние локальных полей вблизи агломерированных наночастиц на эффективность суперлюминесценции в растворах органического красителя // Оптика атмосферы и океана. – 2012 – Т.25. – №11. – С.999-1002.
4. Sweatlock L.A., Maier S.A., Atwater H.A. Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles // Physical Review. – 2005. – V. 62. – P. 10265-10287.
5. Климов В.В., Дюклуа М., Летохов В.С. Спонтанное излучение атомов в присутствии нанотел // Квантовая электроника. – 2001. – Т. 31. – № 7. – С. 569-586.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОР- И АЗОТ-ДОПИРОВАННОГО  
ДИОКСИДА ТИТАНА**

Е.Д. Фахрутдинова, А.В. Шабалина

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: elenli@sibmail.com

**STUDY OF OPTICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF COPPER-CONTAINING  
COMPOSITES BASED ON FLUORINE AND NITROGEN DOPED TITANIUM DIOXIDE**

E.D. Fakhrutdinova, A.V. Shabalina

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina st., 36, 634050

E-mail: elenli@sibmail.com

*This work is devoted to a comparative study of copper-containing composites based on fluorine and nitrogen doped titania prepared by two different ways. Photocatalytic activity was evaluated by quantity of the decomposed phenol in solution. It was shown that Cu(Syn.)/F,N-TiO<sub>2</sub> sample has the highest photocatalytic activity, which correlates with the formation of Ti<sup>3+</sup> state under photostimulation.*

На сегодняшний день диоксид титана является одним из востребованных сорбентов и фотокатализаторов. Одним из ограничений использования диоксида титана в фотокаталитических процессах является то, что данный материал активен только после поглощения фотонов с высокой энергией. Сенсibilизация диоксида титана к фотонам низкой энергии (видимое излучение) без потери его активности является одной из главных задач в фотокатализе, решение которой позволит эффективно использовать солнечное излучение в фотокаталитических процессах. Существует несколько способов сенсibilизации диоксида титана к видимому диапазону излучения: допирование катионными и анионными примесями и со-допирование; создание композитов путем введения модификаторов, поглощающих в видимой области спектра, например, оксидов меди или за счет добавления благородных металлов [1]. Ранее нами были синтезированы по золь-гель технологии материалы TiO<sub>2</sub> допированные фтором и азотом, которые по предварительной оценке каталитической активности показали активность в видимом диапазоне выше, чем промышленный образец TiO<sub>2</sub> марки Degussa P25 [2,3]. Для увеличения активности диоксида титана в видимом диапазоне нами предлагается использовать медьсодержащие композиты на основе допированного фтором и азотом диоксида титана.

Медьсодержащие композиты были получены двумя способами: двукратной пропиткой раствором нитрата меди – Cu(Imp.)/F,N-TiO<sub>2</sub>; и введением меди на стадии синтеза носителя - Cu(Syn.)/F,N-TiO<sub>2</sub> [2]. Полученные материалы представляют собой наноструктурированные материалы с размером частиц от 24 нм, где диоксид титана полностью находится в модификации анатаз. Образцы обладают средним значением площади удельной поверхности 40 м<sup>2</sup>/г. По данным РФЭС установлено, что в обоих случаях

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

на поверхности присутствует оксид меди (I). При исследовании оптических свойств, методом спектроскопии диффузного отражения установлено, что полученные композиты обладают более интенсивным поглощением в длинноволновой области, чем исходный материал F,N-TiO<sub>2</sub> [2].

Одним из подходов дающих информацию о дефектах, существующих в твердых телах, является исследование фотоокрашивания [4]. Данная методика исследования предоставляет информацию как уже существующих дефектах, так и о дефектах, возникающих при облучении твердого тела. Для медьсодержащих композитов проводилось исследование образцов после облучения светодиодной лампой (с  $\lambda$  от 400 нм) в течение 1 минуты. После облучения на спектрах диффузного отражения наблюдалось увеличение поглощения в длинноволновой области, такое наведенное поглощение во всех случаях связано с образованием состояния Ti<sup>3+</sup>. Данное состояние образуется в результате захвата электронов у неупорядоченных катионов Ti (IV) или катионов, находящихся в междоузлии. Для оценки разницы в поглощении материалов при фотостимулировании, для удобства на рисунке 1 приведены спектры изменения отражения после облучения.

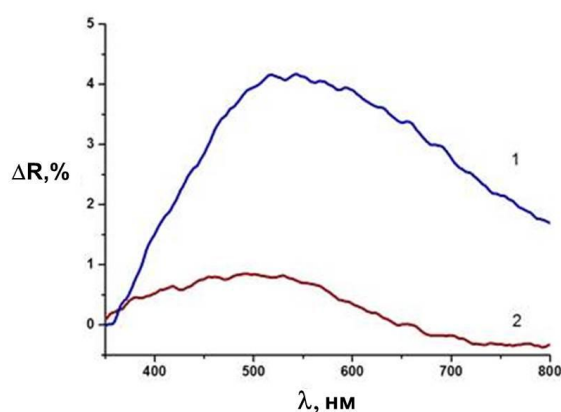


Рис. 1. Изменение спектров отражения после облучения для материалов:

1 - Cu(Syn.)/F,N-TiO<sub>2</sub>, 2 - Cu(Imp.)/F,N-TiO<sub>2</sub>.

Очевидно, что для композита Cu(Syn.)/F,N-TiO<sub>2</sub> количество образовавшегося состояния Ti<sup>3+</sup> выше, чем для композита полученного методом пропитки. Вероятно, такое интенсивное образование состояний Ti<sup>3+</sup> связано с образованием объемных дефектов, при данном способе получения композита, что должно благотворно влиять на фотоактивность данного материала.

Каталитическая активность медьсодержащих композитов на основе фтор- и азот-допированного диоксида титана была исследована на примере фотодегradации раствора фенола. Сравнение каталитической активности синтезированных образцов проводилось с TiO<sub>2</sub> марки Hombifine. Диоксид титана данной марки представляет собой 100% анатаз. В качестве источника излучения использовалась Хе лампа мощностью 1кВт. Так как фенол поглощает излучение в ультрафиолетовой области спектра (270 нм) и может разлагаться при действии данного излучения, для проведения эксперимента был использован светофильтр марки БС-6, который пропускает излучение только от 350 нм.

Следует учитывать, что фотокаталитическая деградация фенола, как и других органических веществ, осуществляется за счет двух этапов: адсорбции молекулы фенола на катализаторе и последующим фотораспадом за счет фотогенерированных носителей заряда. Условия эксперимента, подбирались таким



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

образом, чтобы исключить стадию сорбции. Данные по фотодеградации водного раствора фенола в присутствии полученных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1

*Результаты каталитической активности медьсодержащих материалов  
при фотодеградации водного раствора фенола*

Образец	Разложение фенола, %	n	K, с <sup>-1</sup>
Без катализатора	-	-	-
TiO <sub>2</sub> (Hombifine)	22,4	1	6,3×10 <sup>-3</sup>
F,N-TiO <sub>2</sub>	34,8	1	1,2×10 <sup>-2</sup>
Cu(Syn.)/F,N-TiO <sub>2</sub>	50,4	1	5,5×10 <sup>-2</sup>
Cu(Imp.)/F,N-TiO <sub>2</sub>	42,6	1	2,1×10 <sup>-2</sup>

Определение кинетических параметров процесса проводилось с использованием формально-кинетического подхода. Расчет константы скорости и порядка реакции производился графическим методом с использованием кинетических кривых, построенных по экспериментальным данным.

Из представленной таблицы видно, что фоторазложение фенола в отсутствие катализатора не происходит. При использовании TiO<sub>2</sub> марки Hombifine разложение фенола составляет 22,4 % в то время как разложение фенола на образце F,N-TiO<sub>2</sub> протекает активней - 34,8%. Введение оксида меди (I), вне зависимости от способа, увеличивает фотоактивность TiO<sub>2</sub>. Рассчитанный порядок реакций для всех применяемых образцов близок к единице. Сравнивая, константы скорости протекания данного процесса, следует отметить, что процесс фотодеградации фенола протекает на порядок выше в присутствии F,N-TiO<sub>2</sub> и полученных медьсодержащих композитов, чем в присутствии TiO<sub>2</sub>(Hombifine). Наибольшей активностью в данном процессе обладает материал Cu(Syn.)/F, N-TiO<sub>2</sub>. Таким образом, можно установить корреляцию между интенсивностью образования состояния Ti<sup>3+</sup> и фотокаталитической активностью.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (Проект № 1347 «Исследование структуры и физико-химических свойств наноматериалов»).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meng N. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2007. - V. 11. - P. 401-425.
2. Фахрутдинова Е.Д., Шабалина А.В., Мокроусов Г.М., Саланов А.Н., Ву Дж.Дж. Медьсодержащие фотокатализаторы на основе F-TiO<sub>2</sub> для получения водорода из воды и водно-органических сред // Журнал неорганической химии. - 2014. - Т. 59. - № 4. - С. 1-7.
3. Fakhrutdinova E., Shabalina A., Sudareva E. Synthesis of TiO<sub>2</sub> and F-doping TiO<sub>2</sub> powders via "reverse" hydrolysis of titanium tetraisopropoxide // Advanced Material Research. - 2015. – V. 1085. –P. 95-100.
4. Emeline A.V. Photoinduced formation of defects and nitrogen stabilization of color centers in N-doped titanium dioxide // Journal of Physical Chemistry C. - 2007. - V. 111. - P. 11456-11462.



**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Nb, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОННОГО ЛУЧА**Г.В. Хомякова, А.М. Майрамбекова, И.А. Глухов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев

Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: homyakova.galina.17@yandex.ru

**STUDY OF ALLOYS OF THE Ti-Nb SYSTEM OBTAINED BY HIGH-ENERGY ELECTRON BEAM POWDER METALLURGY**G.V. Khomyakova, A.M. Mairambekova, I.A. Gluhov

Scientific Supervisor: Prof., Dr Yu.P. Sharkeev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

Institute of strength physics and materials science SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634021

E-mail: homyakova.galina.17@yandex.ru

*The present paper is devoted to the study of the Ti-Nb system alloys obtained by high-energy electron beam powder metallurgy. It was shown that the method allows to obtain the Ti-Nb alloys of different elemental composition on the Ti substrate. It was studied the dependence of mechanical properties on the alloy elemental compositions.*

Сплавы системы Ti-Nb определенного состава имеют достаточно низкий модуль упругости, сопоставимый с модулем упругости костной ткани, поэтому такие сплавы являются перспективными материалами для биомедицинских приложений [1]. В то же время получение данных сплавов с однородной структурой является достаточно сложной задачей ввиду того, что ниобий является тугоплавким элементом и компоненты сплава имеют существенное различие в температурах плавления [2]. Цель работы состояла в применении метода порошковой металлургии, используя высокоэнергетический электронный пучок, обладающий высокой проникающей способностью, для получения сплавов системы Ti-Nb на титановой подложке.

В качестве объекта исследований были выбраны образцы в виде наплавки системы Ti-Nb различного элементного состава. Для получения наплавки сплава Ti-Nb использовали титановые подложки из сплава марки ВТ1-0 размерами 50x50x10 мм<sup>3</sup> или 50x100x10 мм<sup>3</sup>. В качестве источника энергии был применен выпущенный в атмосферу электронный пучок с энергией электронов 1,4 МэВ [2]. Выделяемая энергия была достаточна для быстрого нагрева поверхностного слоя до температуры плавления. Поскольку диаметр электронного пучка (~ 1 см) значительно меньше размеров подложки использовали сканирование пучком в пределах подложки (с амплитудой 2,5 см и частотой 50Гц) при ее одновременном перемещении в перпендикулярном направлении со скоростью 1 мм/с. В качестве наплавочного материала использова-

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

ли смесь порошков Nb и Ti, а в качестве флюса – смесь фтористых солей  $\text{CaF}_2$  и LiF. Составы шихты (Таблица 1) изменялись для получения различной концентрации Nb в сплаве и для определения рационального соотношения порошков сплава к флюсам. Помимо этого в образце 4 в шихте отсутствовал порошок титана, что было сделано для исследования возможности получения сплава в таком режиме.

Металлографические исследования проводили на поперечных шлифах на оптическом микроскопе Altami MET – 1 MT. Элементный состав определялся с поверхности образцов со стороны наплавки с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Niton XL3t серии 900. Измерение микротвердости по методу Виккерса проводили на поперечных шлифах на микротвердомере ПМТ – 3 М при нагрузке на индентор 0,1 Н по 3-м параллельным линиям, начинающихся от поверхности образца со стороны наплавки и заканчивающихся на противоположной поверхности подложки. Расстоянием между двумя соседними отпечатками составляло 0,5 мм.

Результаты анализа элементного состава полученных наплавов представлены в таблице 1.

Таблица 1

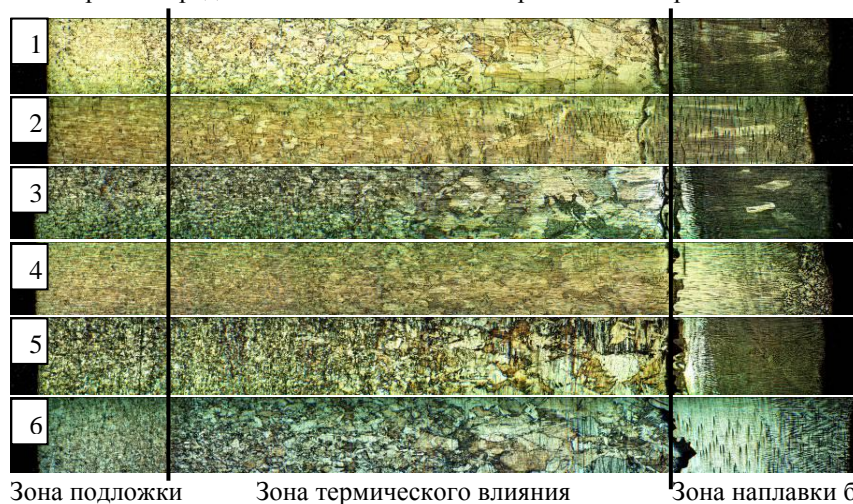
*Соотношение порошков в насыпке и элементный состав полученных сплавов*

Номер образца	Содержание исходных порошков в шихте, мас.%				Содержание элементов в наплавке, мас.%	
	Ti	Nb	$\text{CaF}_2$	LiF	Ti	Nb
1	25	35	30	10	$78,79 \pm 0,38$	$20,79 \pm 0,22$
2	30	20	34	16	$74,14 \pm 0,44$	$25,66 \pm 0,30$
3	38	12	34	16	$79,16 \pm 0,4$	$20,35 \pm 0,23$
4	–	50	33	17	$68,25 \pm 0,5$	$31,51 \pm 0,42$
5	17	50	22	11	$73,26 \pm 0,4$	$26,41 \pm 0,32$

Помимо титана и ниобия содержание других элементов (Fe, N, O, Ta, Hf) было незначительно. Из таблицы 1 видно, что элементный состав получаемых сплавов можно изменять, варьируя соотношение компонентов шихты.

Необходимо отметить, что наилучшая поверхность была у образца 1, где шлак легко удалялся и трещин на поверхности образца не образовывалось. Это связано с составом шихты. Следовательно, для получения сплавов целесообразно использовать соотношение порошков сплава к порошкам флюса 3 к 2, как и в случае образца 1. Образец 4, не содержащий смачивающую компоненту (порошок Ti), также имел хорошую поверхность наплавки. Таким образом, наплавки в виде сплава Ti-Nb можно получить, используя только порошок ниобия совместно с флюсами в шихте.

На рис. 1. представлены оптические изображения поперечных сечений образцов.



*Рис. 1. Структура образцов в поперечном сечении. Номера образцов показаны в левой части рисунка. Границы образовавшихся зон выделены линиями*

На всех образцах можно выделить три зоны. Первая зона – это сплав титан-ниобий. Вторая зона – зона подложки с измененной структурой вследствие термического воздействия в процессе наплавки. Далее расположена зона подложки без структурных изменений. Видно, что для одной наплавки толщины зоны наплавки, зоны термического влияния и зоны подложки без структурных изменений остаются примерно равными независимо от состава шихты.

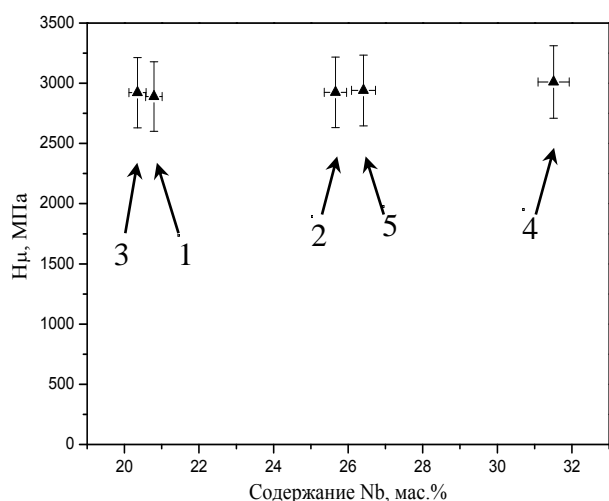


Рис. 2. Средняя микротвердость в зоне наплавки в зависимости от концентрации Nb. Показаны номера образцов согласно таблице 1

Величина микротвердости в зоне наплавки для всех образцов практически не меняется по всей ее толщине. Разброс значений микротвердости составлял не более 10 %, что согласуется с результатами, представленными в [3]. Среднее значение микротвердости в зоне наплавки в зависимости от концентрации ниобия приведено на рис. 2. Видно, что независимо от соотношения титана к ниобию в полученных сплавах и соотношения порошков, образующих сплав (Ti и Nb), к порошкам флюса в шихте микротвердость образцов в исследованном интервале концентрации ниобия (от 20 до 32 мас.% Nb) имеет одинаковое значение.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод высокоэнергетической электронно-лучевой порошковой металлургии позволяет получать сплавы системы Ti-Nb с варьируемым элементным составом в виде наплавки на титановой подложке. Оптимальным соотношением порошков титана и ниобия и флюса в шихте является 3 : 2, что обеспечивает хорошее качество наплавки. Толщина зоны наплавки не зависит от состава шихты. Микротвердость в зоне наплавки составляет  $3000 \pm 300$  МПа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical application // Acta Biomaterialia. – 2012. – №8. – P. 3888-3903.
2. Golkovski M. G., Bataev I. A., Bataev A. A., Ruktuev A. A., Zhuravina T. V., Kuksanov N. K., Salimov R. A., Bataev V. A. Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum. // Material Science and Engineering A. – 2013. – P. 310-317.
3. Глухов И. А., Майрамбекова А. М. Получение биоинертных сплавов системы титан-ниобий методом порошковой металлургии с применением пучка, обладающего высокой проникающей способностью // Современные биоинженерные и ядерно-физические технологии в медицине: сборник материалов Всероссийской молодежной научной конференции. – М.: Прондо, 2014.–. с.379-383.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ И  
ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ**

Е.П. Христунова, Ю.Р. Мухортова, Г.Л. Лобанова

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [eph2@tpu.ru](mailto:eph2@tpu.ru)

**INVESTIGATION SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OXIDES AND HYDROXIDES  
ALUMINUM, OBTAINED BY THE INTERACTION ELECTRO-EXPLOSIVE POWDER  
ALUMINUM WITH WATER**

Ye.P. Khristunova, Yu.R. Muhortova, G.L. Lobanova

Scientific Supervisor: senior researcher, PhD, S.P. Zhuravkov

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

E-mail: [eph2@tpu.ru](mailto:eph2@tpu.ru)

*In the experimental results investigation physico-chemical processes, flowing in the system: «elektro-explosive nanopowder aluminum- distilled water». With the use X-ray diffraction and other methods analysis selected chemical and phase composition products of interaction elektro-explosive nanopowder aluminum with water. With the use transmission electronic microscopy defined appearance entity and surface morphology. Defined the magnitude square of the specific surface area of the obtained products.*

В последнее время внимание исследователей сосредоточено на получении и исследовании свойств различных наноматериалов [1,2], большинство из которых обладают уникальными свойствами, связанными с особенностями их химического, фазового состава, а также с размерами их индивидуальных частиц или агломератов. Особый интерес, среди уже известных наноматериалов, представляют оксиды и гидроксиды алюминия, обладающие, как правило, хорошими сорбционными свойствами. При взаимодействии ЭВП Al с водой гидроксиды образуются в зоне окисления металла. Вследствие того, что гидроксиды обладают очень низкой растворимостью в воде, при интенсивном окислении металла они способны давать сильно пересыщенные растворы. Поэтому получаемые продукты содержат не только кристаллические, но и скрытокристаллические и коллоидные массы. Каким бы путём не образовались гидроксиды, с течением времени, особенно в воздушно-сухой обстановке, они теряют капиллярную и адсорбированную воду с образованием соединений, химически связанных с гидроксидными группами, и даже кристаллически-зернистых масс безводных оксидов, стабилизируя поверхностные свойства продуктов.

Именно поэтому данные соединения алюминия часто используют в различных технологических процессах, связанных с выделением и очисткой целевых химических продуктов или веществ.

Среди природных антиоксидантов заметную нишу занимают терпены и тритерпеноиды, наиболее интересный представитель данного класса соединений, обладающий целым рядом обнаруженных полезных свойств – бетулин. Довольно много бетулина содержится в коре березы. Методика выделения бетулина из березовой коры включает в себя достаточно много стадий, связанных с растворением, экстракцией, очисткой и выделением вещества в твердом виде. На стадии очистки растворов или экстрактов от примесей используется активированный оксид алюминия.

Цель данной работы состоит в исследовании некоторых физико-химических свойств и морфологии осадков, получаемых при взаимодействии электровзрывных нанопорошков алюминия с водой [1], рассматриваемых нами в качестве потенциально эффективного сорбента при проведении очистки и выделении бетулина.

В работе для получения оксогидроксида алюминия ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) использовали электровзрывной нанопорошок (НП) Al, который имел размеры первичных частиц от 20 нм (Рис.1). Первичные частицы объединены в агрегаты с размерами до 500 нм и в агломераты до 5 мкм – со слабой связью между агрегатами. Среднеповерхностный диаметр частиц НП Al составил 110 нм. НП Al был предварительно пассивирован на воздухе, при этом содержание металлического алюминия оставалось не менее 91 % мас. Затем НП Al подвергали взаимодействию с водой с целью получения нановолокон оксогидроксида Al ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) (рис.2). Методика получения нановолокон  $\text{AlO}(\text{OH})$ , используемая в работе, описана в [1].

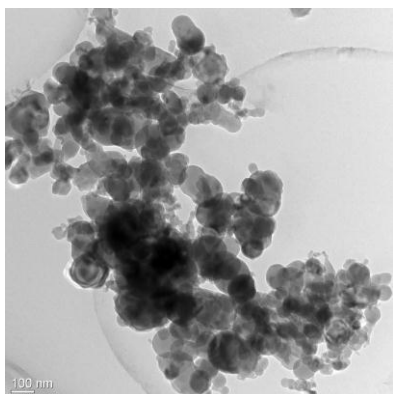


Рис.1. Порошки Al, полученные методом ЭВП в Ar

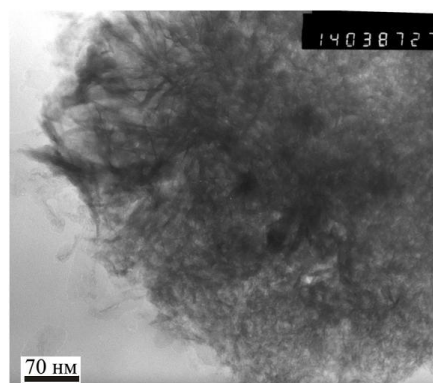


Рис.2. Нановолокна, синтезированные при взаимодействии электровзрывного порошка Al, полученных в среде аргона с водой при нагревании

Фазовый состав и структурные параметры полученных продуктов исследовали с помощью дифрактометра Наноцентра ТПУ Shimadzu XRD-7000 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Анализ фазового состава проведён с использованием баз данных PCPDFWIN.

Определение величины площади удельной поверхности образцов ( $S_{\text{уд}}$ ) и удельного объема пор проводили с помощью прибора «Сорбтометр-М» по методу БЭТ.

Продукты взаимодействия электровзрывных сферических порошков алюминия, полученных в среде аргона и воды, просушенные при температуре 125 °С, имеют волокнистую структуру (рис. 2) с величиной площади удельной поверхности 220 м<sup>2</sup>/г. По данным рентгенофазового анализа образцы состоят из гидроксидных фаз алюминия. Данные РФА, представленные в таблице, свидетельствуют о



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

преобладающем содержании оксигидроксида алюминия ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) по отношению к гидроксиду алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

Таблица

Результаты сравнительного рентгенофазового анализа и измерения величины удельной поверхности образцов.

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание, об. %	Параметры решётки, Å	Размеры ОКР, нм	Величина удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ), м <sup>2</sup> /г
ЭВП $\text{Al}_{\text{Ar}}$ + $\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlO}(\text{OH})$	89,55	$a = 3,6927$ $b = 12,2389$ $c = 2,8601$	10,74	220
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	10,45	$a = 5,0195$ $c = 4,6695$	> 200	

Из литературы известно, что энергия образования аморфного  $\text{AlO}(\text{OH})$  – 1137,63 кДж/моль, а кристаллического  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – 2320,45 кДж/моль [3]. Таким образом, при взаимодействии алюминия с водой вначале образуется неустойчивая фаза, которая, по мере созревания осадка, переходит в устойчивую фазу – гидрагиллит, что вероятно связано с температурными условиями протекания процесса и временем созревания осадков, и требует дополнительного исследования. Взаимодействие электровзрывного металлического порошка  $\text{Al}$  с водой приводит к формированию нановолокнистого продукта в основном состоящего из  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Дальнейшее прокалывание смеси гидроксидов алюминия при температуре 400 °С в течение 4 часов позволяет увеличить величину площади удельной поверхности полученного продукта до 350 м<sup>2</sup>/г. Согласно данным РФА данный продукт состоит в основном из  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, наиболее технологически выгодным способом получения сорбентов, состоящих в основном из оксидных фаз алюминия, является совмещение метода электрического взрыва алюминиевого проводника с последующим термогидролизом полученного нанопорошка алюминия с водой. В условиях эксперимента, получаемый после второй стадии продукт имеет большую площадь удельной поверхности, что делает его перспективным сорбентом для широкого ряда возможных областей применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яворовский Н.А., Савельев Г.Г., Галанов А.И., Шиян Л.Н., Юрмазова Т.А., Лобанова Г.Л. Получение нановолокон оксигидроксидов алюминия из порошков металлического алюминия // Перспективные материалы. - 2008. - № 4. - С. 74-80.
2. Zhuravkov S., Plotnikov E., Martemiyarov D., Yavorovsky N., Hasse U., Zander S. Properties of Silver Nanoparticles Prepared by the Electric Spark Dispersion Method // Advanced Materials Research. - 2014. - V 872. - P. 74-78.
3. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.1/ Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл.ред.) и др.- М.: Сов. Энциклопедия, 1988.- 623 с.

**АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ НА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ**Чан Туан Хоанг, Нгуен Туан Ань

Научный руководитель: доцент, к.х.н Т.А. Юрмазова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: cungbinh9327@gmail.com

**SORPTION OF ORGANIC AND INORGANIC IONS BY IRON-CARBON COMPOSITE MATERIAL**Tran Tuan Hoang, Nguyen Tuan Anh

Scientific Supervisor: T.A Yurmazova

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

E-mail: cungbinh9327@gmail.com

*It was ascertained that composite iron-carbon nanoparticles have negative surface charge,  $\zeta$ -potential value amounts is  $-71\text{mV}$ . It was shown by the example of doxorubicin and coloring agents(methyl blue, eosin) that nanoparticles sorb efficiently the organic substances being in solutions in cationic form. And in this article also investigate the process of selective extraction of non-organic ions from water solutions by iron-carbon sorbent. Sorption isotherms of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ -ions were obtained which were well approximately using Langmuir equation. As a result the conclusions were made possibility of application iron-carbon sorbent in process of water treatment and in quality of magnetic carrier of carrying doxorubicin to cancer cells.*

В настоящее время широкое распространение получили технологии получения композиционных материалов на основе железа, такие как электровзрыв проводников [1] и метод электроискрового диспергирования металлических гранул в различных средах [2-3], например, в углеводородах. Композиционные материалы, полученные по данным технологиям, благодаря своему размеру и составу отличаются высокими сорбционными свойствами, что позволяет использовать их в качестве сорбентов для избирательного извлечения компонентов из растворов, процессах водоочистки, а также магнитоуправляемых носителей лекарственных препаратов в медицине [4-5]. Обзор [2-3] периодических изданий по сорбционным процессам на углеродосодержащих сорбентах показал, что данное направление довольно новое и требует более детального изучения механизма процесса.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование процесса адсорбции органических и неорганических ионов на железоуглеродном сорбенте, полученном методом электроискрового диспергирования железных гранул в гексане.

**Материалы и методы исследования.** Наноразмерный железоуглеродный сорбент (ЖУС) был получен в результате электроискрового диспергирования железных гранул в гексане. Методика импульсного диспергирования, схема установки, геометрия реактора подробно описаны нами в работах [1-3]. Полученную суспензию, состоящую из ЖУС и среды диспергирования гексана, разделяли на фракции с использованием центрифугирования.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Фазовый состав образцов изучали с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK $\alpha$ -излучение).

Площадь удельной поверхности образцов определяли согласно методу тепловой десорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности Sorbi-3M.

В качестве органических адсорбатов использовали следующие соединения:

$C_{27}H_{29}NO_{11} \times HCl \rightarrow [C_{27}H_{29}NO_{11}]H^+ + Cl^-$  - гидрохлорид доксорубина (противоопухолевый препарат);

$C_{16}H_{18}ClN_3S \times HCl \rightarrow [C_{16}H_{18}ClN_3S]H^+ + Cl^-$  - метиленовый голубой, катионный краситель;

$Na_2[C_{20}H_6O_5Br_4] \rightarrow 2Na^+ + [C_{20}H_6O_5Br_4]^{2-}$  - эозин, анионный краситель.

В качестве неорганических адсорбатов использовали следующие ионы:  $Ni^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $H_2AsO_4^-$ . Сорбцию ионов проводили в статическом режиме на ЖУС. при 20 °С. При достижении сорбционного равновесия через сутки, раствор отделяли от сорбента центрифугированием при 20000 об/мин. и определяли равновесные концентрации адсорбатов. Оптическую плотность измеряли на КФК-3. Изменение концентрации органических молекул определяли по изменению оптической плотности в максимумах полос поглощения для: доксорубина-490нм, для метиленового голубого-587нм для эозина-490нм. Концентрацию ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $As^{5+}$  определяли методом фотоколориметрии с соответствующими реактивами:  $Ni^{2+}$  с диметилглиоксимом ( $\lambda=440$  нм),  $Cr^{6+}$  с дифенилкарбазидом ( $\lambda=540$  нм),  $As^{5+}$  с молибдатом аммония ( $\lambda=690$  нм). Значение заряда поверхности ( $\zeta$ -потенциал) определяли на анализаторе Zetasizer Nano ZS. Для определения активных центров поверхности (ЖУС) методом потенциометрического титрования была исследована адсорбция  $H^+$  и  $OH^-$ .

**Результаты исследования и их обсуждение.** Методом РФА определено, что полученный ЖУС является многофазным композиционным материалом, включающим в свой состав фазы  $\alpha$ -Fe (33 об. %), FeC (9,6 об. %) и  $Fe_3C$  (54 об. %). Кроме того, по данным электронно-дифракционного анализа на поверхности частиц имеется фаза гексагонального графита. Площадь удельной поверхности составляет 55 м<sup>2</sup>/г.

На рис.1. приведены изотермы сорбции доксорубина и метиленового голубого, анионный эозин не сорбируется на ЖУС. Это может говорить о том, что активные центры на ЖУС заряжены отрицательно.

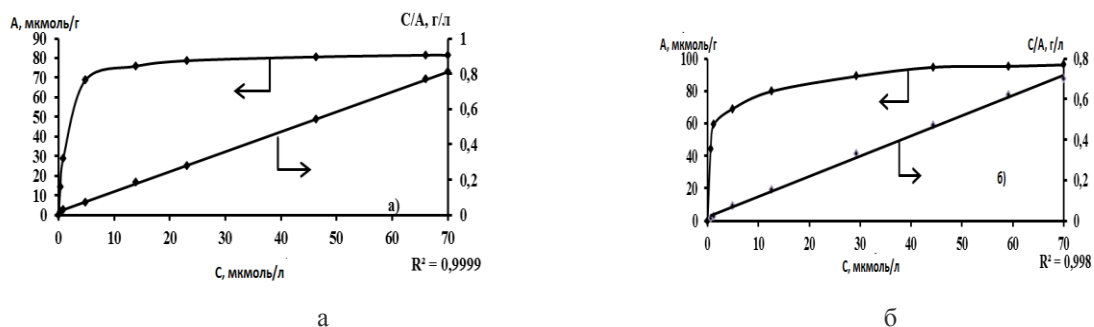


Рис. 1. Изотермы адсорбции: а) доксорубина; б) метиленового голубого

На рис. 2 представлены изотермы сорбции ионов  $Ni^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $H_2AsO_4^-$  на ЖУС. Все изотермы сорбции: доксорубина, метиленового голубого,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $H_2AsO_4^-$  на ЖУС описываются уравнением Лэнгмюра, следовательно, адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах,

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата- образуется мономолекулярный слой.

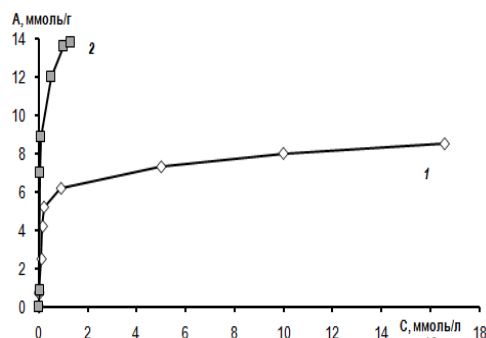
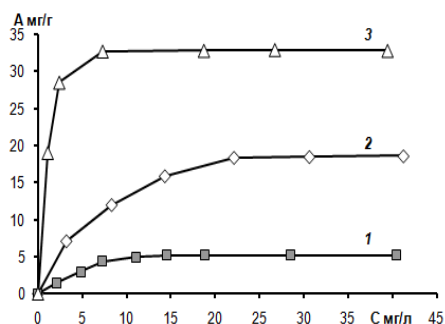


Рис. 3. Изотерма адсорбции ионов 1 –  $\text{OH}^-$ ,  
2 –  $\text{H}^+$  на ЖУС

Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов 1 –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  
2 –  $\text{Ni}^{2+}$ , 3 –  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  на ЖУС



Из полученных изотерм были определены значения максимальной сорбционной емкости, с учётом удельной поверхности ЖУС равный  $55\text{ г/м}^2$ , результаты приведены в табл 1.

Для определения активных центров поверхности была исследована адсорбция  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на ЖУС. Изотермы сорбции ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , полученные методом потенциометрического титрования представлены на рис. 3. Из табл.1. видно, что число адсорбированных частиц  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  на два порядка выше числа адсорбированных частиц доксорубина и метиленового голубого. Полученные значения можно объяснить тем, что ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  свободно сорбируются на доступные активные центры поверхности сорбента, тогда как в случае с крупными органическими молекулами существует возможность их экранирования.

Таблица 1

Сорбционные характеристики и заряд поверхности железоуглеродных наночастиц

Адсорбат	ЖУС	доксорубин	МГ	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$\text{H}^+$	$\text{OH}^-$
$A_{\text{max}}$ , молекул/ $\text{м}^2$	-	$0,9 \cdot 10^{18}$	$1,1^{18}$	$3,5 \cdot 10^{18}$	$0,54 \cdot 10^{18}$	$4,8 \cdot 10^{18}$	$1,5 \cdot 10^{20}$	$0,9 \cdot 10^{20}$
$\zeta$ -потенциал, мВ	-71	+22	+35	-	-	-	-	-

Для подтверждения электростатической природы механизма адсорбции были проведены эксперименты по изучению изменения потенциала поверхности с адсорбированными органическими ионами. При достижении максимального значения адсорбции для всех систем происходит изменение не только величины, но и знака  $\zeta$ -потенциала табл. 1. Вся совокупность данных свидетельствует об определяющей роли заряда поверхности в адсорбции, так как на отрицательно заряженной поверхности

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

адсорбируются только катионные формы органических молекул. Это говорит о специфическом характере адсорбции.

Полученные экспериментальные данные по адсорбции на ЖУС говорят о возможности использования данного сорбента для доставки лекарств к органу мишени и в процессах водоочистки.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Галанов А.И., ЮрмазоваТ.А., МитькинаВ.А, СавельевГ.Г. Магнитные наночастицы, получаемые электроимпульсным методом, их физико-химические свойства и взаимодействие с доксорубицином и плазмой крови // Перспективные материалы. - 2010. - № 4. - С. 49-55.
2. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурных материалов // Успехи химии. - 2007. - Т. 75. - № 5. - С. 474-500.
3. ДаниленкоН.Б., ГалановА.И., Корнев Я.И. Применение импульсных электрических разрядов для получения наноматериалов и их использование для очистки воды //Нанотехника.-2006.-№4(8).-С.81-91
4. Беликов В.Г., Курегян А.Г. Получение продуктов взаимодействия магнетита с лекарственными веществами // Химико-фармацевтический журнал. - 2004. - Т. 38. - № 3. - С. 35-38.
5. 5. Arruebo M., Galan M., Navascues N., Tellez C., Marquina C., Ricardo Ibarra M., Santamaria J. Development of magnetic nanostuctured silica-based materials as potential vectors for drug-delivery application // Chemical Materials. - 2006. - V. 18. - P. 1911-1919.

**FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF HYBRID NANOSTRUCTURE  
BIOCOMPOSITES BASED ON OXIDE NANOTUBES**R.V. Chernozem

Scientific Supervisor: PhD R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: [bigbbro@yandex.ru](mailto:bigbbro@yandex.ru) <mailto:ivanov@tpu.ru>**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ  
БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ НАНОТРУБОК**Р.В. Чернозем

Научный руководитель: к.ф.-м.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [bigbbro@yandex.ru](mailto:bigbbro@yandex.ru) <mailto:ivanov@tpu.ru>

*В данной работе приведен обзор научных трудов, по получению титановых оксидных нанотрубок. В таблице представлены наиболее часто используемые электролиты, значения напряжений и времени проведения процесса электрохимического анодирования, а также соответствующие им размеры оксидных нанотрубок. Описано влияние напряжения и времени на процесс получения нанотрубок. По результатам данной работы был сделан вывод, что наноструктурные оксидные нанотрубки могут использоваться в качестве системы доставки лекарств.*

The process of implantation and rehabilitation may take many months or years in the case of rejection of the implant. Titanium is widely used for biomedical applications due to its good mechanical properties, high corrosion resistance, and high biocompatibility. Various methods for surface modifications are being utilized to support the osseointegration of an orthopaedic implant. Some of these follow a purely mechanical approach, e.g. by increasing the surface roughness by sand-blasting, which has in the case of femoral shafts been found to be advantageous for the integration of the implant into adjacent bone tissue. A more sophisticated approach to surface structuring on the nanometer scale is the electrochemical treatment in fluoride containing electrolytes, which results in the formation of arrayed vertical titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanotubes. If these structures occur in appropriate dimensions, they may enable the adherence of mesenchymal stem cells and support growth and regeneration of bone tissue. Furthermore, the increased surface area of these tube formations can be loaded with bioactive or medical agents and hence serve as in situ drug delivery systems, which have significant advantages as compared with systemic medical treatment [1].

The relevance of this work is to analyze the existing scientific publications on the synthesis of hybrid biomaterials based on oxide nanotubes and experiments with hydroxyapatite coating on the surface of the nanotubes. However, there is not enough information on the subject now and all information is in English.

The aim of this work is to review the progress of different researchers and use their experience in the fabrication of hybrid nanostructured biomaterials based on oxide nanotubes, with a view to synthesize and study the properties of oxide nanotubes in the future.

The most common method of obtaining oxide nanotubes is electrochemical anodization. Anodizing system includes a bath filled with an aqueous electrolyte solution, in which two electrodes are held: a cathode and an oxidized sample - the anode.

The application of anodic oxidation of Ti in a fluoride containing electrolyte enhances the natural passive layer of Ti, while fluoride ions etch channels into the oxide. Appropriate anodization conditions lead to the formation of nanotubes with widely controllable dimensions by self-organization [1].

Table 1 shows the results of oxide nanotubes fabrication process adopted from various publications. In all experiments, the anode material was titanium and the cathode material was different [2-7]. Only some publications revealed the effect of distance between the electrodes on the prepared nanotubes properties.

Table 1

*The experimental results obtained under different conditions and electrolytes [2-7]*

№	Electrolytes	The experimental parameters		Dimensions nanotubes		
		Voltage, V	Time, h	Diameter, nm	Wall thickness, nm	Length, $\mu\text{m}$
1	3% $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ + 0.3% $\text{NH}_4\text{F}$ + $\text{H}_2\text{O}$	20	0.5	30.0 $\pm$ 7.5	10.5 $\pm$ 3.8	1.3 $\pm$ 0.2
		80	0.5	128.3 $\pm$ 12.4	23.4 $\pm$ 0.9	8.0 $\pm$ 0.1
2	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ + 1% $\text{NH}_4\text{F}$ + $\text{H}_2\text{O}$	50	3	145.0 $\pm$ 5.0	15.0 $\pm$ 2.0	—
3	$\text{H}_2\text{O}$ + 0.5% wt HF	20	0.5	100.0	15.0	0.250
4	1m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0.5% wt $\text{NH}_4\text{F}$ + $\text{H}_2\text{O}$	20	—	100.0	—	2.5
5	$\text{NaF}$ + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ + $\text{H}_2\text{SO}_4$	20	0.25	45.0 $\pm$ 1.0	12.0 $\pm$ 2.0	0.234 $\pm$ 0.006
			0.5	43.0 $\pm$ 8.0	12.0 $\pm$ 2.0	0.245 $\pm$ 0.014
			2	58.0 $\pm$ 12.0	16.0 $\pm$ 2.0	0.65 $\pm$ 0.02
			4	50.0 $\pm$ 9.0	15.0 $\pm$ 2.0	0.625 $\pm$ 0.023
6	1m $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0.5m HF	20	1	100.0	19.0	1.0

Figure 1 shows scanning electron microscope (SEM) images of self-organized porous titanium oxide formed to a thickness of approximately 2.5  $\mu\text{m}$  in 1m  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  electrolyte containing 0.5 wt. %  $\text{NH}_4\text{F}$ . From the SEM images it is evident that the self-organized regular porous structure consist of pore arrays with a uniform pore diameter of approximately 100 nm and an average spacing of 150 nm. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis revealed that the porous layer shown in Figure 1 consist of approximately 62  $\pm$  5 atom % of oxygen and 38  $\pm$  5 atom % titanium [2].

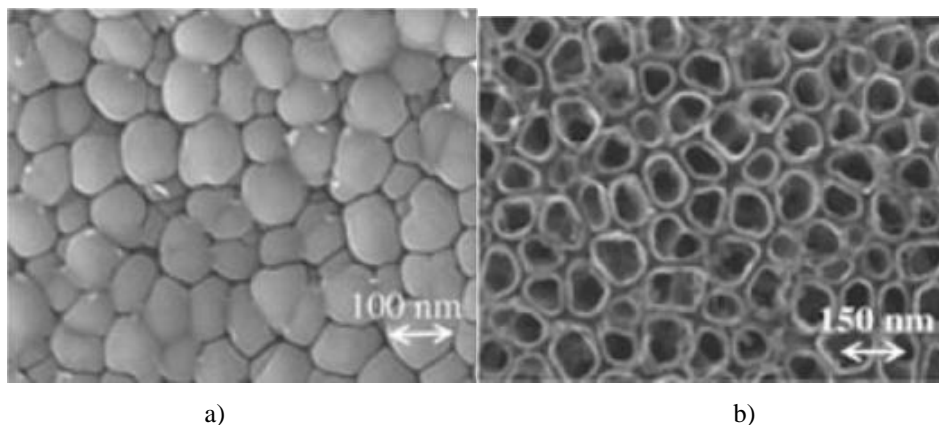


Fig. 1. SEM images of titanium oxide nanotubes. The top and bottom views of a 2,5 nm thick self-organized porous layer. The titanium sample was anodized up to 20 V [2].

Table 1 shows that if the voltage and the electrolyte are constant, increasing the time leads to increase of the geometrical parameters of nanotubes to a maximum value. In addition, if the time and the electrolyte are constant, increase in the voltage leads to increase dimensions of nanotubes.

In conclusion, the dimensions of nanotubes will depend on the voltage, time, electrolyte composition, distance between the electrodes. Due to anodizing nanotubes usually reveal an amorphous structure. For a purpose of obtaining the crystal structure the nanotube are thermally annealed at a temperature of 450-550 °C for 1-3 hours [1-7].

The results of this work will help to obtain oxide nanotubes with desired dimensions, which will be coated with a film of hydroxyapatite by RF-magnetron sputtering. At the moment any research on the use of this method for hydroxyapatite film deposition has not been conducted.

### REFERENCES

1. Moseke C., Hage F., Vorndran E., Gbureck U. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays deposited on Ti substrate by anodic oxidation and their potential as a long-term drug delivery system for antimicrobial agents // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258. – P. 5399-5404.
2. Seung-Han Oh, Finones R., Daraio C., Chen L., Jin S. Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26. – P. 4948-4943.
3. Mutreja, Kumar D., Boyd A.R. and Meenan B.J. Titanium nanotube porosity controls dissolution rate of sputter deposited calcium phosphate (CaP) thin film coating // *The Royal Society of Chemistry*. – 2013. – Vol. 3. – P. 11263-11273.
4. Jiang Y., Zheng B., Du J., Liu G., Guo Y., Xiao D.. Electrophoresis deposition of Ag nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode for hydrogen peroxide sensing // *Talanta*. – 2013. – Vol. 112. – P. 129-135.
5. Macak J., Tsuchiya H., Schmuki P. High-Aspect-Ratio TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodization of Titanium // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44. – P. 2100-2102.
6. Feng B., Chu X., Chen J., Wang J., Lu X., Wneg J. Hydroxyapatite coating on titanium surface with titania nanotube layer and its bond strength to substrate // *Journal of Porous Mater.* – 2010. – Vol. 17. – P. 453-458.
7. Crawford G.A., Chawla N., Das K., Bose S., Banddyopadhyay A. Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium substrate // *Acta Biomaterialia*. – 2007. – Vol. 3. – P. 359-367.
8. Epple M. Biomaterials and biomineralization/ Translated from the German edited by V.F. Pichugin, Y.P. Sharkeeva, I.A. Khlusova – Tomsk: «Wind», 2007. – 137 p.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ**Е.А. Чудинова, М.А. Сурменева, И.Ю. Грубова

Научный руководитель: к.ф.-м.н., с.н.с., Р.А. Сурменев

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

E-mail: e\_chudinova93@mail.ru

**INVESTIGATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES CALCIUM PHOSPHATE COATING AFTER PULSED ELECTRON BEAM TREATMENT**E.A. Chudinova, M.A. Surmeneva, I. Yu. Grubova

Scientific Supervisor: PhD R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30

E-mail: e\_chudinova93@mail.ru

*This article is devoted to the study of physical and mechanical properties of thin coatings based on hydroxyapatite after treatment by a pulsed electron beam. As a result of studies, it has been noted that the sample R3 has the value of ratio  $Ca / P = 1,64$ , also it corresponds to the optimal value of nanohardness  $(12,4 \pm 2,2)$  GPa, that corresponds to the indicators required for implant materials. Varying the parameters one can also harden the coating by thermal impact on coating that took place in mode R2.*

Развитие биомедицины очень актуально в современной имплантологии. С помощью различного рода имплантатов появилась возможность восстановления и замены поврежденных органов и частей тела [1]. В качестве материала для имплантатов чаще всего используют титан с нанесением биосовместимых кальций-фосфатных покрытий, в частности, гидроксиапатита (ГА) с химической формулой  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Для формирования покрытия на имплантатах с заданными свойствами пользуется успехом метод ВЧ-магнетронного распыления [2]. Улучшения эксплуатационных характеристик имплантатов достигают с помощью методов модифицирования концентрированными потоками энергии. Целью данной работы является обработка импульсным электронным пучком (ИЭП) поверхности титановых образцов с покрытием на основе ГА, сформированным методом ВЧ-магнетронного распыления, и исследование их физико-механические свойств.

В качестве материала подложки был использован технически чистый титан марки ВТ 1-0. Нанесение покрытия осуществлялось на установке с магнетронным источником COMDEL (13,56 МГц) при мощности 500 Вт, давлении аргона 0,4 Па в течение 8 часов. Материалом мишени для распыления служил механохимически синтезированный порошок ГА. Образцы были подвергнуты обработке ИЭП с помощью установки «СОЛО» (ИСЭ СО РАН, г. Томск), режимы обработки ( $E_s$  –плотность энергии,  $f$  –частота следования,  $N$  –число и  $t$  –длительность импульсов) представлены в таблице 1. Исследование элементного



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

состава выполнено с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (EDS analysis system Genesis 4000, S-UTW-Si(Li)detector). Измерение механических характеристик осуществлялось с использованием нанотвердомера «NANO HardnessTester NHT-S-AX-000X». Исследования проводились при нагрузке 3 мН. Фазовый состав был исследован на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S в режиме скользящего пучка.

Для сравнительной оценки влияния параметров обработки ИЭП режимы данного эксперимента были подобраны таким образом, чтобы для каждого из образцов один параметр варьировался, остальные – оставались фиксированными. В таблице 1 представлены результаты элементного анализа поверхности образцов. Все образцы Ti содержат на поверхности элементы покрытия, однако, после обработки ИЭП (R2-R5) их соотношение претерпело значительные изменения.

Таблица 1

Элементный состав образцов

Элемент Режимы	Ca, ат (%)	P, ат (%)	O, ат (%)	C, ат (%)	Ti, ат (%)	Ca/P
R1 Контроль	29,96	17,73	40,38	10,68	1,24	1,69
R2 $E_s=0,1$ Дж/см <sup>2</sup> ; $f=5$ Гц; $N=50$ ; $t=50$ мкс	16,91	10,62	36,31	7,75	28,40	1,59
R3 $E_s=0,1$ Дж/см <sup>2</sup> ; $f=5$ Гц; $N=150$ ; $t=50$ мкс	23,02	14,02	39,82	10,12	13,02	1,64
R4 $E_s=3$ Дж/см <sup>2</sup> ; $f=0.3$ Гц; $N=3$ ; $t=50$ мкс	16,15	10,12	30,00	11,66	32,07	1,60
R5 $E_s=8$ Дж/см <sup>2</sup> ; $f=0.3$ Гц; $N=3$ ; $t=50$ мкс	27,42	12,46	44,03	8,44	7,65	2,2

Содержание Ca, P и Ti в образцах R2 и R4 при различных плотностях энергии приблизительно в равных долях, отношение Ca/P близко к значению, характерному для стехиометрического ГА (1,67). Для режимов R2 – R3 содержание элементов покрытия на поверхности уменьшается незначительно. В случае режимов R4 и R5 происходит увеличение отношения Ca/P. Данный факт может свидетельствовать об испарении фосфатов с поверхности покрытия.

Рентгенограммы системы «титан-ГА покрытие» до и после обработки ИЭП представлены на рисунке 1. Интенсивность рефлексов ГА уменьшается после обработки в режимах R2-R4, в случае режима R5 рефлексы

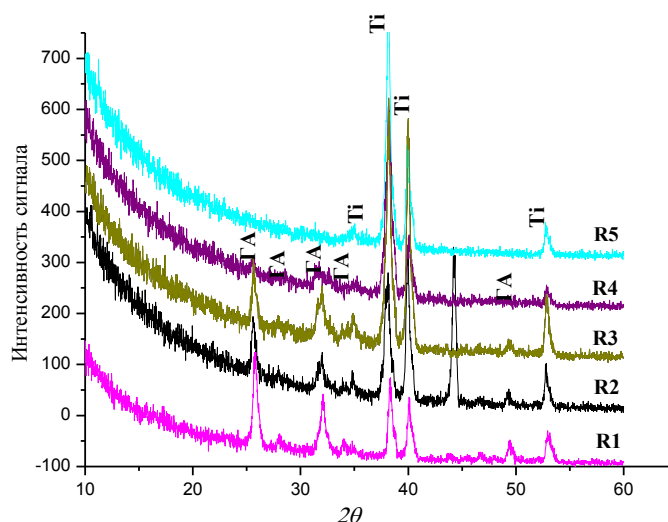


Рис. 1. Рентгенограммы системы «титан-ГА покрытие» до (R1) и после обработки ИЭП в режимах R2-R5.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

ГА отсутствуют. В случае покрытия до обработки в диапазоне углов  $2\Theta$  30 - 33° наблюдается гало. После обработки в режимах R2-R4 наблюдаются отдельные рефлексы, которые свидетельствуют о том, что решетка ГА становится более упорядоченной. Данные, полученные в ходе исследования механических характеристик поверхности для нагрузки 3 мН, представлены в таблице 2.

Таблица 2

*Результаты исследования механических характеристик поверхности и ее профиля*

Номер режима	$h_c$ , нм	$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$H/E$	$H^3/E^2$ , ГПа
R1	$70 \pm 2$	$13,0 \pm 0,3$	$150 \pm 12$	0,088	$0,9 \times 10^{-1}$
R2	$60 \pm 6$	$38,8 \pm 9,9$	$220 \pm 17$	0,179	$12,4 \times 10^{-1}$
R3	$70 \pm 4$	$12,4 \pm 2,2$	$120 \pm 9$	0,103	$1,3 \times 10^{-1}$
R4	$70 \pm 11$	$11,2 \pm 2,8$	$130 \pm 30$	0,087	$0,8 \times 10^{-1}$
R5	$130 \pm 60$	$5,2 \pm 4,9$	$120 \pm 50$	0,044	$0,1 \times 10^{-1}$

Из таблицы видно, что после обработки в режиме R3 нанотвердость остается практически неизменной. Для обработки покрытия в режиме R2 наблюдается значительное увеличение нанотвердости. Согласно РФА в этом режиме происходит упорядочение структуры ГА. В режиме R2 отношение Са/Р меньше стехиометрического, что говорит о присутствии аморфной составляющей, которая концентрируется по границам кристаллитов. Данный факт приводит к увеличению значения нанотвердости. В случае режима R5 значения нанотвердости значительно ниже. Наибольшими значениями индекса пластичности  $H/E$  и параметра  $H^3/E^2$ , оценивающего сопротивление материала пластической деформации, обладает поверхность обработанная в режиме R2.

Таким образом, варьируя параметры облучения ИЭП, можно изменять соотношения элементов и получать композит с более упорядоченной структурой ГА. При низкой плотности энергии  $E_s$  с помощью термического воздействия на покрытие можно повысить значение нанотвердости до  $38,8 \pm 9,9$  ГПа, при этом улучшить характеристики  $H/E$  и  $H^3/E^2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-08-08652 А и 14-08-31027 мол\_а. Авторы выражают благодарность М.С. Сыртанову, А.Д. Тересову, Н.Н. Ковалю, О.С. Корневой, И.А. Шулепову.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эппле М. Биоматериалы и биоминерализация. Томск: Изд-во Ветер.– 2007.– 165 с.
2. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Хлусов И.А., Пичугин В.Ф., Конищев М.Е., Эппле М. Кальцийфосфатные покрытия, созданные методом ВЧ-магнетронного распыления гидроксипатита: остеогенный потенциал *in vitro* и *in vivo*. Известия Томского политехнического университета. –2010. – Т. 317. – № 2 – с.101-106.
3. Федосов С.А., Пешек Л. Определение механических свойств материалов микроиндентированием: Современные зарубежные методики. М.: Физический факультет МГУ. – 2004. – 100 с.

**СТРУКТУРА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНА,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КОНТАКТНОЙ СВАРКИ**А.В. Чумаевский<sup>1</sup>, А.А. Клопотов<sup>1,2</sup>, С.Ф. Гнусов<sup>3</sup>Научный руководитель: профессор, д.т.н., В.А. Клименов<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003<sup>2</sup>Томский государственный университет, Российская федерация, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050<sup>3</sup> Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tch7av@gmail.com

**STRUCTURE OF WELDED CONNECTION NANOSTRUCTURED TITANIUM OBTAINED BY  
CONTACT WELDING**A.V. Chumaevskii<sup>1</sup>, A.A. Klopotov<sup>1,2</sup>, S.F. Gnysov<sup>3</sup>Supervisor: Prof., Dr., V.A. Klimenov<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003<sup>2</sup>Tomsk state university, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050<sup>3</sup> Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: tch7av@gmail.com

*The paper presents the research of the weld structure of two Ti specimens of the type VT6 having nano- and submicrocrystalline structures. Electrical contact welding is used to obtain welds. The acicular structure is formed in the weld area. Two types of defects are detected, namely micropores and microcracks.*

**Введение**

Широкое применение титана и его сплавов в аэрокосмической технике, ядерной энергетике других отраслях как функциональных материалов обусловлено сочетанием комплексом уникальных физико-механических свойств (высокая прочность и пластичность при малой плотности, коррозионная стойкость во многих агрессивных средах и других свойств). Новые перспективы открываются для высокопрочных сплавов на основе титана, обладающих необходимым комплексом функциональных свойств при формировании в этих материалах ультрамелкозернистой (УМЗ – субмикро- и/или нанокристаллической структуры) методами интенсивной пластической деформации. Особенностью субмикрокристаллической микроструктуры титана является присутствие большого числа экстинкционных контуров, свидетельствующие о высоком уровне внутренних напряжений, возникающих в образцах в результате интенсивной пластической деформации. Существуют различные методы получения ультрамелкозернистой структуры титановых сплавов [1-4]. Термическая стабильность в таком состоянии сплавов имеет верхнее пороговое значение. Так, например микроструктура прутков субмикрокристаллического титана, полученных комбинированным методом ас-прессованием с последующей многоходовой прокаткой, термостабильна до температуры 350°C [5]. В этой связи актуальными являются работы, направленные на изучение изменения микроструктуры в области сварного шва ультрамелкозернистых титановых сплавов после применения различных видов сварки (лазерной, электроннолучевой, электроконтактной и др.). Кроме того, важными являются разработки технологий различными видами сварки по установлению влияний различных технологических факторов на прочность получаемых сварных соединений, особенно в условиях усталостного воздействия.



Целью данной работы являлось изучение изменения микроструктуры и характера распределения микротвердости в зоне шва при электроконтактной сварке нано- и субмикрокристаллических образцов титанового сплава ВТ6.

#### Материал и методика эксперимента

Исследования макро- и микроструктуры зоны сварного шва (ЗСШ), зоны термического влияния (ЗТВ) и основного металла выполнены с помощью оптического микроскопа OlympusGX51 (снимки приведены на рис. 1), Распределения микротвердости по высоте и ширине швов — с помощью прибора МПТ-3М.

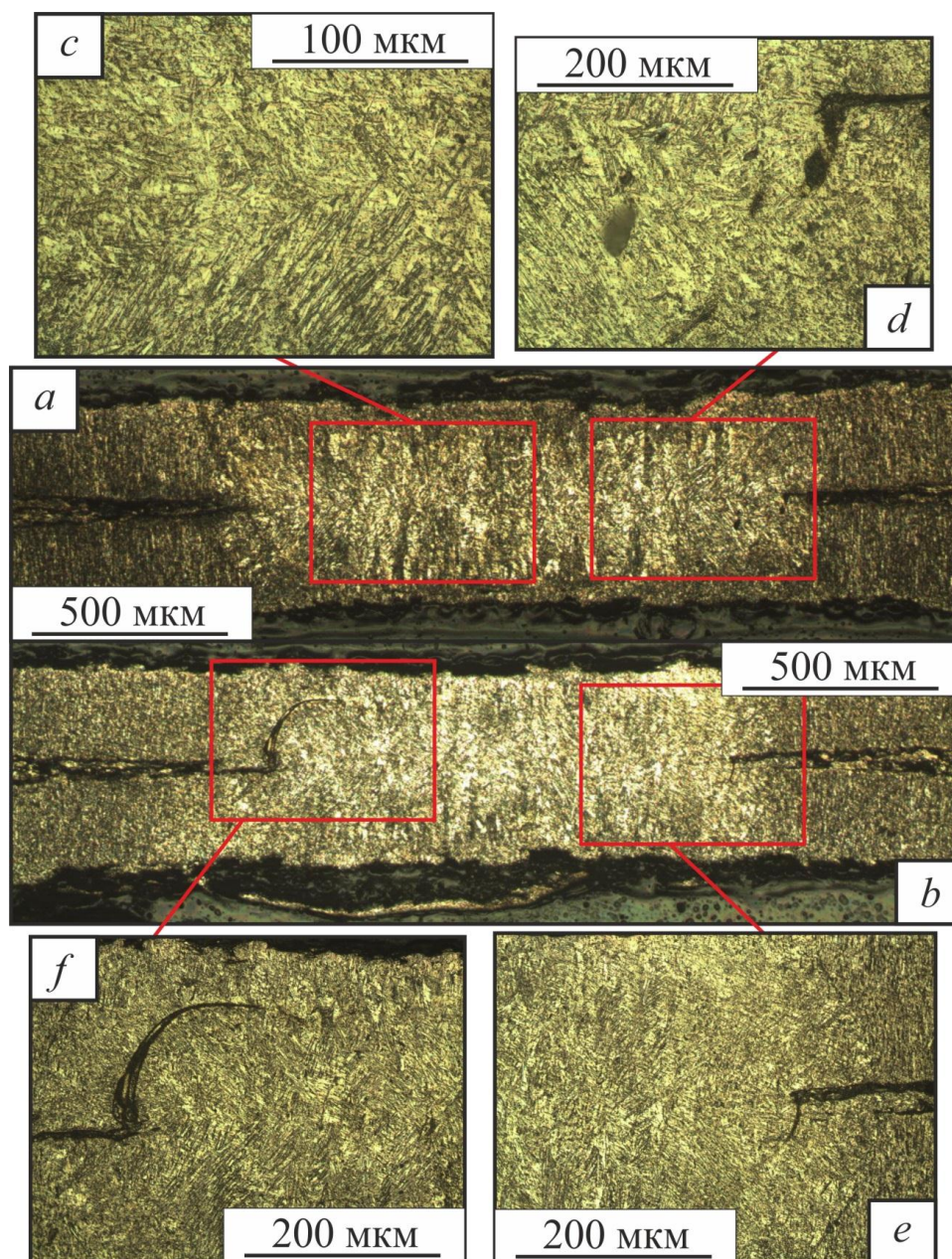


Рис. 1. Снимок поперечного сечения исследованных образцов (a,b), структура металла в центральной области (c), поры в зоне контакта (d), несплошности по краям контакта (f,e)

Ультрамелкозернистое состояние титанового сплава ВТ6 было получено при помощи интенсивной пластической деформации на универсальной испытательной машине INSTRON методом *авс* —

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

прессования в интервале температур  $(0,40 \div 0,35) \times T_{\text{пл}}$  ( $T_{\text{пл}}$  – температура плавления титана равна 1933 К) [1].

**Результаты и обсуждение**

Проведенные исследования структуры сварных соединений методом оптической металлографии показали, что исходная зеренная структура образцов в зоне сварки претерпевает значительные изменения (рис. 1, *a,b*). Структура металла в зоне сварки имеет игольчатое строение, что свидетельствует о быстром охлаждении и, в следствии, появлению закалочных эффектов (рис. 1, *c*).

По краям зоны сварки в ряде случаев наблюдаются дефекты, представленные на рис. 1, *d,e,f*. Дефекты разделяются на поры (рис. 1, *d*), и микротрещины (рис. 1, *f,e*) различного размера. Наличие дефектов предположительно связано с присутствием окислов на поверхностях пластин до сварки, в результате чего происходит не полное перемешивание в граничном слое материала пластин и образование микротрещин.

Также существенно важным является наличие на поверхностях пластин после электроэрозионной резки микрорельефа, который представлен мелкими раковинами, что обуславливает наличие пор внутри металла при сварке.

**Заключение**

Таким образом, в результате исследований структуры металла в зоне сварки образцов сплава ВТ6 в исходном наноструктурированном состоянии обнаружено существенное количество дефектов в приграничной области и неравномерность структуры в области сварки. Такое положение должно оказывать существенное влияние на разрушение сварного шва, что будет исследовано в ходе дальнейшей работы.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке работ по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации и государственного задания в сфере научной деятельности (проект №11.351.2014/К).*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 198 с.
2. Толбанова Л.О. Методы получения наноматериалов. Курс лекций. - Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2010. - 79 с.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007. - 398 с.
4. Витязь П.А., Солцев К.А. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий. – Минск: Беларус. Навука. – 2011. – 283 с.
5. Потеев А.И., Табаченко А.Н., Савостиков В.М. Дударев Е.Ф., Клименов В.А., и др. Моделирование процессов получения наноструктурированного состояния на титановых сплавах // Сборник трудов «Наноматериалы и технологии». Улан-Удэ: БГУ. – 2014. – С. 255-261.

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ  $\text{CeO}_2$**

А.В. Шабалина И.Н. Лапин

Научный руководитель: к.ф.м.н. В.А. Светличный

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [shabalinaav@gmail.com](mailto:shabalinaav@gmail.com)

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  $\text{CeO}_2$  NANOPARTICLES**

A.V. Shabalina, I.N. Lapin

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svelichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [shabalinaav@gmail.com](mailto:shabalinaav@gmail.com)

*Cerium oxide nanoparticles were synthesized by laser ablation of metal cerium target for the first time. The structure of the nanoparticles was confirmed by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. Morphology and size characteristics were studied. It was shown that the surface of  $\text{CeO}_2$  particles is covered by a significant amount of carbon.*

Оксид церия  $\text{CeO}_2$  является уникальным материалом с широкой областью практического применения. Порошки и коллоидные растворы наночастиц (НЧ) оксида церия перспективны в качестве носителей в катализе и компонентов солнцезащитных средств. В катализе оксид церия перспективный носитель для систем с палладием для процессов низкотемпературного окисления СО [1]. Не менее перспективен этот материал для защиты от ультрафиолета, имея пик поглощения в области 300 нм  $\text{CeO}_2$  сильно поглощает УФ-Б и коротковолновую часть УФ-А. Но  $\text{CeO}_2$  гораздо менее токсичен, чем широко применяемые оксиды титана и цинка, которые являются фотокатализаторами и могут быть опасны для кожи [2].

Для указанных приложений важно, чтобы оксид церия не имел посторонних примесей, которые появляются, например, при химическом синтезе, а так же возможность модифицирования частиц. Одним из перспективных способов получения таких частиц является метод лазерной абляции объемных мишеней в жидкости. Цель настоящего исследования – синтез наночастиц оксида церия методом лазерной абляции мишени металлического церия в различных растворителях и изучение состава, структуры и свойств полученных нанопорошков.

Коллоидные растворы были получены лазерной абляцией металлической мишени церия (99,9 %) в двух растворителях – дистиллированной воде и этаноле. Экспериментальная установка и методика получения описаны в [3]. Далее дисперсии сушились на воздухе при температуре ~ 50 °С.

Относительно низкая температура плавления церия – 797 °С сочетается с очень малой температуропроводностью – 0,079 см<sup>2</sup>/с (для сравнения 0,408 см<sup>2</sup>/с для Zn), что должно приводить к низкому порогу абляции и высокой продуктивности. В электрохимическом ряду активности металлов Се находится рядом с щелочными металлами и имеет электрохимический потенциал –2,336 В (для сравнения у Zn –0,763 В), поэтому поверхность церия быстро окисляется, особенно в воде и образуется значительный слой оксида. В свою очередь температура плавления оксидов церия  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  более



2000 °С. Таким образом, лазерное излучение взаимодействует с поверхностью не чистого оксида церия, а со сложной системой метал/оксиды, что осложняет оценку эффективности абляции. А растворенный в жидкости углекислый газ, а так же молекулы органических растворителей при разложении во время абляции так же могут дополнительно загрязнять поверхность мишени молекулами углерода и изменять динамику процесса абляции. Тем не менее эффективность процесса абляции Се, установленная экспериментально, достаточно высока, особенно в водных растворах.

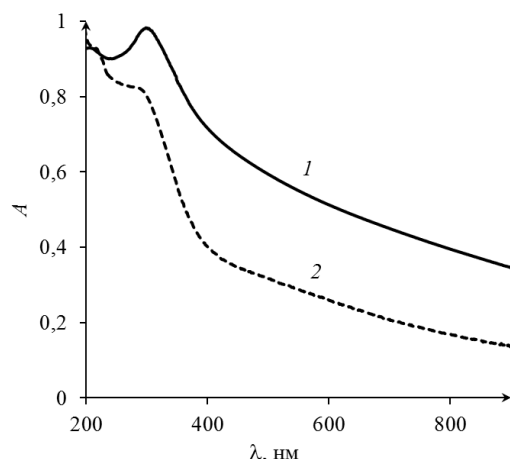
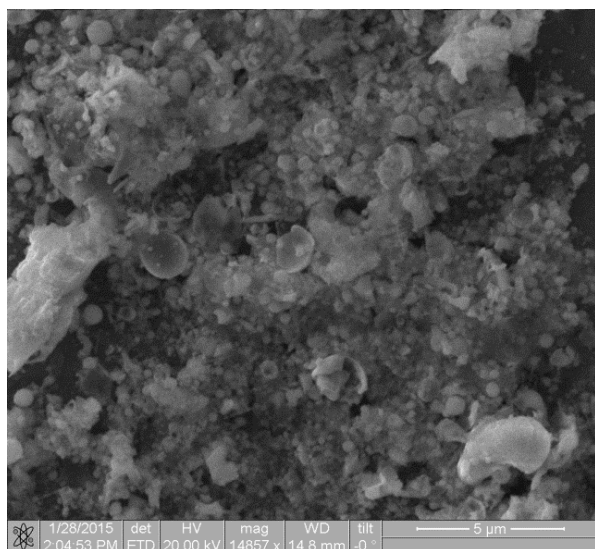


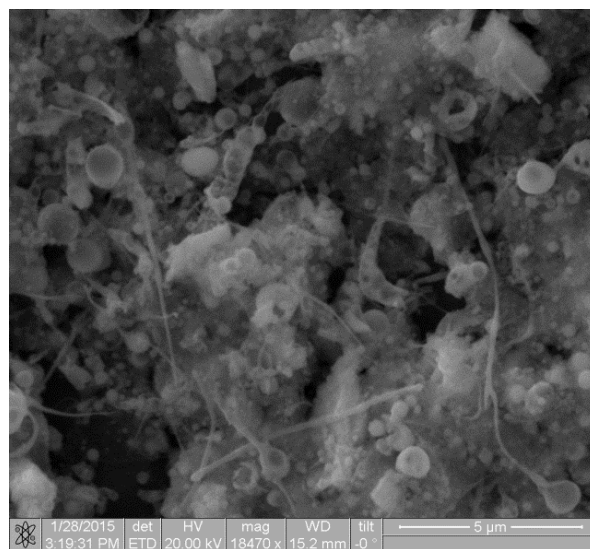
Рис. 1. Спектры поглощения водной (1) и спиртовой (2) дисперсии НЧ.

На рис. 1 приведены спектры поглощения коллоидных растворов, полученных при абляции мишени металлического Се в воде (кривая 1) и этаноле (кривая 2). В спектрах обоих коллоидов виден характерный максимум экситонного поглощения оксида церия в области 300 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии, синтезированные в обоих растворителях НЧ имеют бимодальное распределение с максимумами около 5 нм для мелких частиц и 20 нм (спирт) и 25 нм (вода) для крупных частиц. Анализ фаз по картинам микродифракции электронов кроме наличия оксидных фаз показал наличие остатков металлической фазы. В

свою очередь данные рентгеновской дифракции порошков НЧ показали наличие только одной фазы – кубического оксида церия (флюоритная структура) пространственная группа Fm-3m (согласно базе данных PDF4, Card # 04-006-2393). На рис. 2 приведены СЭМ фотографии порошков.



а



б

Рис. 2. СЭМ-фото порошков оксида церия, полученных при сушке дисперсий, синтезированных лазерной абляцией металлических мишеней церия в воде (а) и спирте (б).

Из рис. 2а видно, что наряду с большим числом мелких сферических частиц в образце, полученном при абляции в воде, присутствуют более крупные частицы, полые сферы и их обломки. В образце,



полученном при абляции в спирте, дополнительно присутствуют нитевидные структуры, которые начинаются у сферических частиц. Так же в обоих случаях наблюдаются куски материала без формы, состоящие, по-видимому, из агломератов мелких оксидных частиц. Отметим, что НЧ  $\text{CeO}_2$  при абляции металлического церия в жидкости получены впервые. В литературе имеются данные только о получении наночастиц  $\text{CeO}_2$  при абляции дисперсии оксида микронных размеров [4].

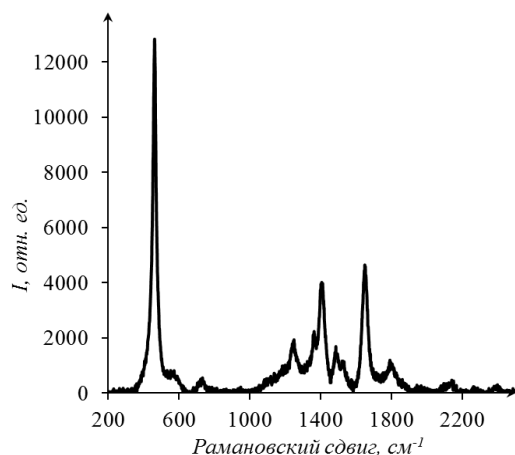


Рис. 3. Рамановские спектры порошка НЧ оксида церия, полученных при лазерной абляции в воде.

Спектры рамановского рассеяния (рис. 3) так же подтверждаю образование оксида  $\text{CeO}_2$ . В частности наблюдается характерный интенсивный пик в области 465 нм ( $F_{2g}$  симметрия). Кроме этого, наблюдается серия менее интенсивных полос в области 1200-1800  $\text{см}^{-1}$  регионе, которые соответствуют частотам обертонов [5].

Так же необходимо отметить достаточно большое количество углерода, который, вероятно, помимо процесса абляции, садится на активную поверхность частиц при сушке дисперсии. Присутствие углерода отмечено, как при качественном EDX микроанализе, так и определено количественно при рентгенофлуоресцентном

анализе, причем его содержание для образцов, полученных из водных и спиртовых дисперсий достаточно близко.

*Работа выполнена при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gulyaev R.V., Slavinskaya E.M., Novopashin S.A., Smovzh D.V., Zaikovskii A.V., Osadchii D., Bulavchenko O.A., Korenev S.V., Boronin A.I. Highly active  $\text{PdCeO}_x$  composite catalysts for low-temperature CO oxidation, prepared by plasma-arc synthesis // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 147. – P. 132-143.
2. Zholobak N.M., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Shaporev A.S., Polezhaeva O.S., Baranchikov A.Ye., Spivaka N.Ya., Tretyakov Yu.D. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // *J. Photochem. Photobiol. B*. – 2011. – V. 102. – P. 32-38.
3. Светличный В.А., Лапин И.Н. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлического Zn в воде и этаноле // *Известия ВУЗов. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № 5 – С. 86-91.
4. Takeda Y., Mafuné F. Formation of wide bandgap cerium oxide nanoparticles by laser ablation in aqueous solution // *Chemical Physics Letters*. – 2014. – V. 599. – P. 110-115.
5. Wang W., Howe J.Y., Li Y., Qiu X., Joy D.C., Paranthaman M.P., Doktyczde M.J., Gwa B. A surfactant and template-free route for synthesizing ceria nanocrystals with tunable morphologies // *Journal of Material Chemistry*. – 2010. – V. 20. – P. 7776-7781.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В.С. Шадрин<sup>2,3</sup>, А.И. Кондратенко<sup>1</sup>, Е.С. Дедова<sup>1,3</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

<sup>1</sup> Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050<sup>2</sup> Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050<sup>3</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: [vshadrin91@gmail.com](mailto:vshadrin91@gmail.com)

## SYNTHESIS OF ZIRCONIUM TUNGSTATE AND ZIRCONIUM TUNGSTATE BASED COMPOSITES

V.S. Shadrin, A.I. Kondratenko, E.S. Dedova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

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

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

E-mail: [vshadrin91@gmail.com](mailto:vshadrin91@gmail.com)

**Annotation.** *Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> metal matrix composites were produced by uniaxial cold pressing and sintering the mixtures of commercially pure aluminum and zirconium tungstate powders. Composites demonstrated an about 25% increase in mechanical properties compared to pure aluminum.*

Материалы с отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР) привлекают внимание исследователей, так как открывают новые возможности в технологии композиционных материалов. Среди таких материалов вольфрамат циркония является наиболее перспективным, так как обладает значительным коэффициентом теплового расширения,  $\alpha = -8,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , при температурах от -272 до 770 °С. Вольфрамат циркония широко используется в качестве компенсатора теплового расширения в производстве композиционных материалов с контролируемым коэффициентом теплового расширения. С другой стороны, сплавы на основе алюминия в настоящее время являются одними из наиболее широко используемых конструкционных материалов. Повышение их механических свойств (прочности, твердости) посредством дисперсного упрочнения наноразмерными частицами с особыми свойствами является актуальной задачей современного материаловедения. Введение вольфрамата циркония в качестве упрочняющей добавки, наряду с дисперсным упрочнением, позволит реализовать в материале упрочнение за счет несовпадения теплового расширения матрицы и наполнителя. Введение частиц ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в металлическую матрицу способно приводить к возникновению значительных напряжений сжатия в их окрестности, величина которых может достигать 2 ГПа.

Целью настоящей работы являлось получение вольфрамата циркония, исследование особенностей структуры и фазовых превращений, а также получение металломатричных композитов Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, исследование их структуры и механических свойств.

Синтез вольфрамата циркония проводили гидротермальным методом, основанным на низкотемпературном разложении прекурсора ZrW<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH<sub>1,5</sub>Cl<sub>0,5</sub>)2H<sub>2</sub>O [1, 2]. Данный метод позволяет получать порошки с малым размером частиц и высокой степенью гомогенности. Высокотемпературные *in situ* рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования показали, что нагрев прекурсора до 600 °С сопровождался аморфизацией вещества с последующим образованием кристаллической кубической модификации вольфрамата циркония. Результаты растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ, ПЭМ) показали, что порошок, синтезированный при 600 °С был представлен в виде вытянутых частиц с блочной структурой, рисунки 1, 2. Данные частицы состояли из сросшихся зерен, средний поперечный размер которых составил 50 нм, длина блока – 200 нм.

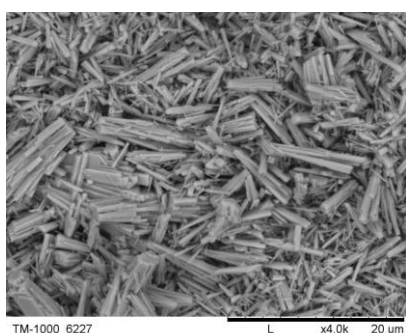


Рис. 1. РЭМ изображение ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

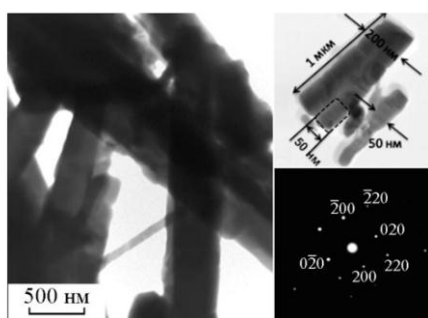


Рис. 2. ПЭМ изображение  
ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Значения параметра решетки вольфрамата циркония уменьшались с повышением температуры от 25 до 750 °С, что свидетельствует об отрицательном коэффициенте теплового расширения. Изменение значения КТР при температуре 200±20 °С с -9,4·10<sup>-6</sup> до -3,8·10<sup>-6</sup> C<sup>-1</sup> соответствует фазовому переходу α – β.

В качестве исходных компонентов для создания металломатричных композитов Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> использовали порошок алюминия (т.ч.) и порошок вольфрамата циркония, полученный отжигом прекурсора ZrW<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH<sub>1,5</sub>Cl<sub>0,5</sub>)·2H<sub>2</sub>O с выдержкой в течение 1 часа при температуре 570 °С. Количество добавки ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в исходной порошковой смеси составляло 0; 0,1; 0,5, 1, 5 и 10 масс.%. Для изучения свойств материалов производилось прессование образцов на механическом прессе с последующим спеканием при температуре 600 °С в течение 1 часа.

На РЭМ изображениях полированной поверхности Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> с различным содержанием вольфрамата циркония видно, что структура полученного материала неоднородная – с ростом вводимой добавки на поверхности наблюдались белые включения. Средний размер частиц включений изменялся от 0,5 мкм до 1 мкм с повышением весовой доли ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> с 0,1 до 10 %.

Рентгенограммы Al – ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и чистого алюминия представлены на рисунке 3. Увеличение содержания вольфрамата циркония выше 1 масс. % привело к формированию пиков, соответствующих кубической модификации вольфрамата циркония. С ростом количества добавки значения параметра решетки ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> уменьшались с 9,1243 Å до 9,1163 Å при содержании вольфрамата циркония 5 и 10 масс.%, соответственно. Значение параметра решетки чистого алюминия составило 4,0496 Å. Введение

10 масс.% вольфрамата циркония привело к увеличению параметра решетки до 4,0565 Å. Параметр решетки фазы алюминия увеличен на 0,2 %, что может быть обусловлено двумя факторами: микролегированием матрицы вследствие взаимодействия при получении материалов и наличием остаточных механических напряжений. Если предположить, что причиной разницы значений параметров являются остаточные механические напряжения, то, например, в модели линейно-напряженного состояния можно оценить их величину и вид: напряжения сжатия, равные 260 МПа.

Зависимости механических характеристик от содержания добавки представлены на рисунках 4 и 5. Максимальные значения микротвердости и предела прочности (280 МПа и 170 МПа, соответственно) демонстрировал композит, содержащий 0,5 масс. %  $ZrW_2O_8$ . Дальнейшее увеличение содержания вольфрамата циркония способствовало резкому уменьшению величины механических характеристик. Вероятно, снижение механических свойств связано с ростом пористости в материале, который обусловлен увеличением содержания вольфрамата циркония в металлической матрице.

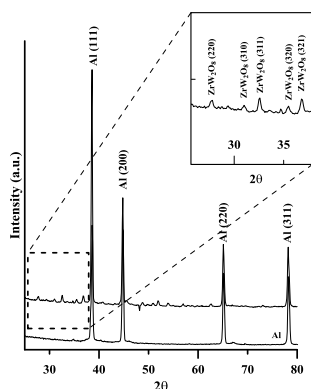


Рис.3. Рентгенограммы чистого Al и композитов Al –  $ZrW_2O_8$

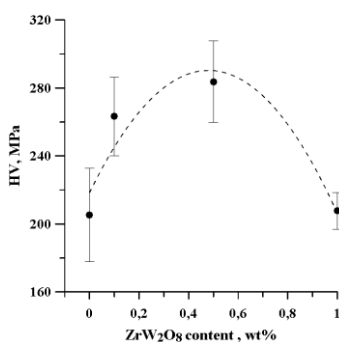


Рис. 4. Зависимость твердости по Виккерсу от количества  $ZrW_2O_8$

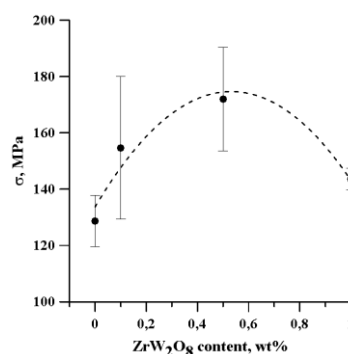


Рис.5. Зависимость предела прочности от количества  $ZrW_2O_8$

Таким образом, экспериментально установлено, что введение дисперсных частиц вольфрамата циркония приводит к повышению механических свойств алюминия. Возрастание механических характеристик может быть связано с реализацией механизма упрочнения, основанного на действии внутренних сжимающих напряжений, возникающих в материале вследствие несовпадения коэффициентов теплового расширения алюминия и вольфрамата циркония. Содержание добавки 0,5 масс.% соответствовало наилучшим показателям механических характеристик (HV = 280 МПа,  $\sigma$  = 170 МПа). Дальнейшее увеличение содержания добавки привело к снижению механических характеристик вследствие возрастания пористости материалов.

Работа выполнена в рамках соглашения с Минобрнауки 14.575.21.0040 (RFMEFI57514X0040)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gubanov A.I., Dedova E.S., Plyusnin P.E. Some peculiarities of zirconium tungstate synthesis by thermal decomposition of hydrothermal precursors // *Thermochimica Acta*. – 2014. – 597. – Pp. 19–26.
2. Dedova E.S., Kulkov S.N., Pedrasa F. Properties of formation mechanism of the hydrothermally – synthesized  $ZrW_2O_8$  // *AIP Conf. Proc.* – 2014. – 1623. – Pp. 99–102.

**ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ  
ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**Ю.Л. Шаненкова, И.И. Шаненков

Научные руководители: профессор, д.т.н. А.А. Сивков, доцент, к.т.н А.С. Сайгаш

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: julia\_kolganova@mail.ru

**STUDY OF ULTRADISPERSED COPPER OXIDES OBTAINED BY PLASMODYNAMIC  
METHOD**Yu.L. Shanenkova, I.I. Shanenkov

Scientific Supervisors: Prof., Dr. A.A. Sivkov, PhD A.S. Saigash

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave. 30, 634050

E-mail: julia\_kolganova@mail.ru

*The synthesis of copper oxides has a great importance due to the fact these materials are widely used in superconductors manufacturing. It's known that properties of materials in nanodispersed conditions are improved. In this article, an analysis of ultradispersed plasmodynamic synthesis product obtained using coaxial magnetoplasma accelerator with copper electrodes was carried out. The obtained powder was analyzed by X-ray diffractometer Shimadzu XRD 7000 using the temperature consoles Anton Paar TTK450. Using this analysis such phases as copper Cu, copper oxide (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , copper oxide (II)  $\text{CuO}$ , and copper hydroxide hydrate  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  were identified in the product. By gradually heating, the powder to the temperature of 800 °C the phase change was observed. The mass of copper oxide increased up to 96% and copper hydroxide hydrate.*

Широкое распространение оксид меди получил благодаря своим уникальным свойствам. Особенностью данного материала является то, что он является полупроводником р-типа с узкой запрещенной зоной, используется в качестве основы для некоторых высокотемпературных сверхпроводников, а также является материалом, обладающим гигантским магнитным сопротивлением [1-2]. Наноструктурированный оксид меди обладает превосходными физическими и химическими свойствами, в отличие от простого оксида меди. Получение оксида меди, достаточно чистого с относительно узким распределением по размерам частиц, представляющего собой монокристаллиты, в настоящее время остается актуальной проблемой. Одним из возможных вариантов ее решения является плазмодинамический метод [3].

Плазмодинамический метод базируется на использовании сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа с медными электродами [4]. Прямой плазмодинамический синтез осуществляется в гиперскоростной струе электроразрядной эрозионной плазмы. Импульсное электропитание КМПУ осуществляется от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторной батареи до  $C=28,8$  мФ, заряженной до напряжения  $U_{зар}=2\div4$  кВ. В ходе работы ускорителя в разрядной струе постоянно накапливается и вовлекается в течение масса эродированного материала, которая выносится из ускорительного канала и взаимодействуя с кислородом



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

(предварительно закаченным в камеру-реактор) происходит синтез получаемого продукта. После осаждения материала в камере, происходит сбор синтезированного продукта. Полученный порошок исследовался на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000.

Данные рентгеновской дифрактометрии синтезированного продукта представлены на рисунке 1. С целью проведения сравнительного анализа XRD-картины а и б сняты при использовании температурной приставки Anton Paar TTK450. По дифрактограмме исходного порошка (рисунок 1а) в программе рентгеноструктурного анализа PowderCell 2.4 обнаружены следующие структурные модели таких кристаллических фаз: Cu – 7,0 % (Space Group (SG) Fm-3m (225), cubic); Cu<sub>2</sub>O – 25,0 % (SG Pn-3m (224), cubic); CuO – 48 % (SG C2/c (15), monoclinic); Cu(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 20 % (SG P\*, -1, anorthic). По соотношению процентов массы материалов, доминирующей фазой является CuO<sub>cubic</sub>.

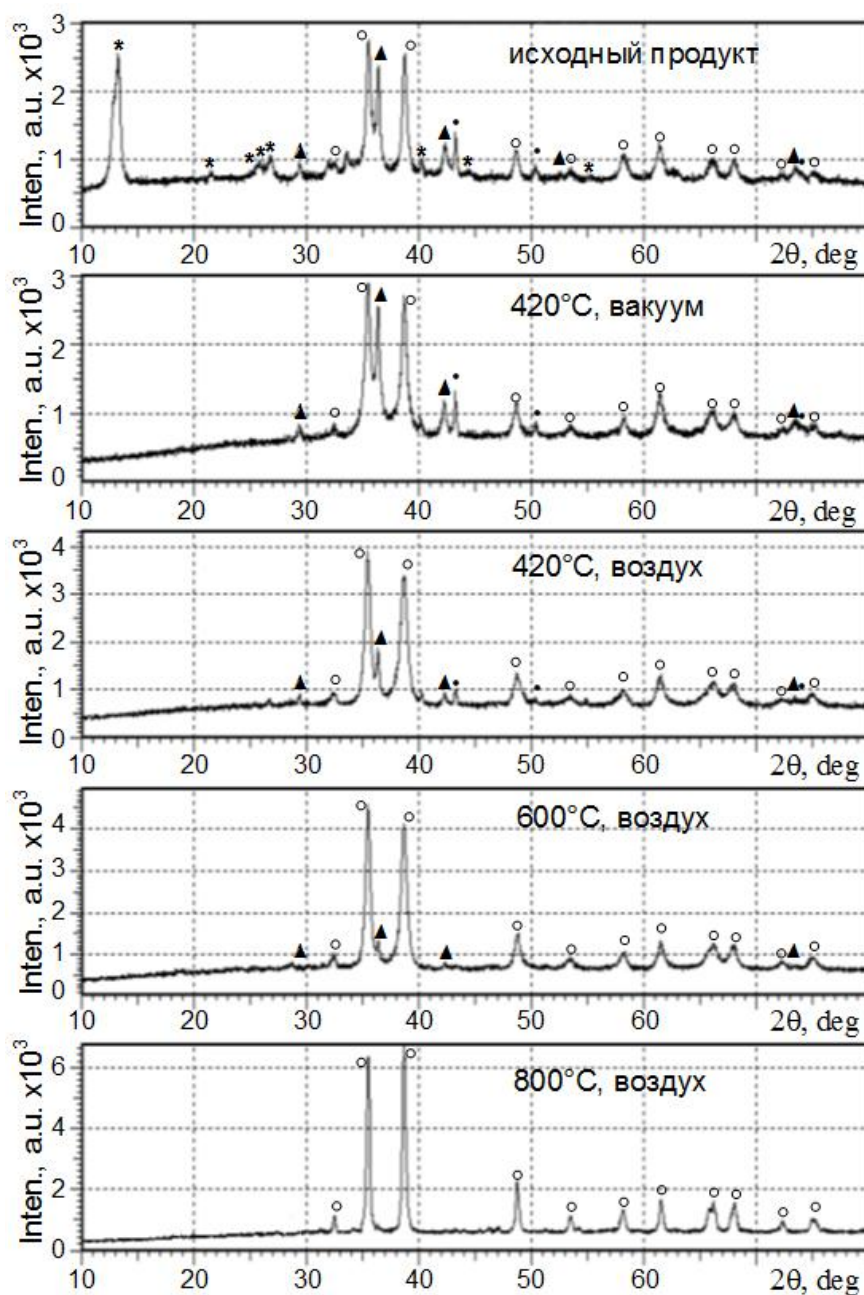


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированного материала

● Cu; ▲ Cu<sub>2</sub>O; ○ CuO; \* Cu(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Следующим этапом исследования полученного продукта синтеза – нагрев исходного материала. XRD-картина порошка, нагретого в вакууме до 420 °С со скоростью 25 °С/мин с выдержкой 70 мин, представлена на рисунке 1б. По дифрактограмме однозначно видно исчезновение сильного отражения ( $2\theta \approx 16^\circ$ ) и остальных рефлексов, соответствующих гидратированному гидроксиду меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При нагреве данный материал разлагается на оксид меди  $\text{CuO}$  и воду  $\text{H}_2\text{O}$ , которая испаряется, обеспечивая необратимость процесса. Благодаря этому процентное содержание оксида меди  $\text{CuO}$  повышается до 86,0 %, судя по изменению соотношения интенсивности когерентных рефлексов оставшихся фаз. Полное исчезновение  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  происходит в результате термообработки исходного материала при 420 °С, но отожжённого не в вакууме, а в воздушной атмосфере, как это видно на рисунке 1в. Более того, сравнение дифрактограмм материала после отжига показывает заметное снижение интенсивности рефлексов на кристаллической меди и на оксиде меди (IV) в случае термообработки в воздухе. Возможно это связано с тем, что эти фазы окисляются до оксида меди (II)  $\text{CuO}$ . В связи с этим была произведена термообработка исходного продукта в атмосферной печи Nabertherm со скоростью нагрева 80 °С/мин до 600 и 800 °С с выдержкой в течение 30 мин (рисунок 1г и 1д). XRD-картина полученного материала характеризуется практически полным исчезновением отражений на кристаллической меди и последовательном снижении интенсивности отражений на  $\text{Cu}_2\text{O}$  до уровня «следов». Обращает на себя внимание еще один важный факт, заключающийся в существенном уменьшении уширений сильнейших рефлексов  $\text{CuO}$ . Это говорит о протекании в температурном диапазоне ~400÷800 °С процесса рекристаллизации, роста ОКР и соответственно размеров кристаллитов этой фазы. Такого типа XRD-картина практически двухфазной системы дает возможность проведения адекватного структурного анализа с помощью программ PowderCell. Результаты расчета показали увеличение массового содержания  $\text{CuO}$  до 96,0 %. Содержание сопутствующих фаз  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  оценивается на уровне «следов» соответственно около 3,0 и 1,0 %.

На основании вышеизложенного можно заключить, что плазмодинамический метод позволяет осуществлять синтез ультрадисперсного продукта, основой кристаллической фазой которого является оксид меди  $\text{CuO}$ . В атмосферных условиях был получен ультрадисперсный порошок с содержанием следующих кристаллических фаз  $\text{Cu}$  – 7,0 %;  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 25,0 %;  $\text{CuO}$  – 48,0 %;  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 20 %. Установлено, что при температуре отжига исходного продукта до 800 °С обеспечивается получение ультрадисперсного продукта, состоящего из кристаллитов кубического оксида меди (II)  $\text{CuO}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ananth A., Dharaneedharan S., Heo M.-S., Mok Y.S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 262. – P. 179-188.
2. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H. CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // Prog. Mater Sci. – 2014. – Vol. 60 – P. 208-337.
3. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Колганова Ю.Л. Влияние свойств медного покрытия на алюминиевой контактной поверхности на переходное сопротивление // Электротехника. – 2013. – № 8. – С. 11-14.
4. Пат.137443 РФ Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Сайгаш А.С., Колганова Ю.Л. Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6 с.



**ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В СИСТЕМАХ С  
ГАЗООБРАЗНЫМ И ТВЕРДЫМ ПРЕКУРСОРОМ**

И.И. Шаненков, Ю.Л. Шаненкова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: Swordi@list.ru

**THE PLASMA DYNAMIC SYTHESIS OF ALUMINUM NITRIDE IN SISTEMS WITH GASEOUS  
AND SOLID PRECURSORS**

I.I. Shanenkov, Yu.L. Shanenkova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

E-mail: Swordi@list.ru

*Aluminum nitride is prospective material due to its high thermal conductivity. This paper shows the results of obtaining of aluminum nitride by plasma dynamic method in systems with gaseous (nitrogen  $N_2$ ) and solid (melamine  $C_3N_6H_6$ ) precursors. Synthesized products were investigated using XRD and TEM analyses. According to TEM products predominantly consist of well-crystallized single crystals of aluminum nitride with particle size 60-120 nm and small amount of aluminum particles. The results of XRD show that using of solid precursors is more preferable in the area of obtaining AlN phase but the product has a lot of impurities.*

Нитрид алюминия был впервые синтезирован в 1877 году, однако лишь в конце 20 века привлек к себе повышенное внимание ученых в связи с рядом своих уникальных свойств. Высокая теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения, термическая стабильность, низкая диэлектрическая постоянная, нетоксичность, высокая механическая прочность делают его одним из наиболее важных материалов для изготовления керамики [1-3]. На сегодняшний день существует множество различных способов получения данного материала [4]. Известно, что плазменные методы синтеза имеют такие преимущества, как быстрая скорость протекания реакции из-за высокой температуры плазмы ( $\sim 10^4$  К), возможность получения ультрадисперсных монокристаллических продуктов из-за высокой скорости охлаждения ( $> 10^6$  К/с) и возможность использования прекурсоров, не требующих предварительной подготовки [5]. В работе рассматривается получение порошков ультрадисперсного нитрида алюминия плазмодинамическим методом в системах на основе коаксиального плазмодинамического ускорителя (КМПУ) с использованием газообразного и твердого прекурсоров.

Плазмодинамический метод базируется на использовании сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозионного типа. Электропитание КМПУ осуществляется от емкостного накопителя энергии, энергетические параметры которого могут варьироваться (зарядная емкость до 28,8 мФ, зарядное напряжение до 5,0 кВ). В качестве материала центрального электрода и электрода-ствола был выбран алюминий, исходя из условий проведения эксперимента. В качестве

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

прекурсоров использовались газообразный азот ( $N_2$ ), который закачивался в рабочую камеру-реактор при нормальных условиях, и твердый (меламин  $C_3N_6H_6$ ), который перед экспериментом предварительно закладывался в канал формирования плазменной структуры. В результате были синтезированы порошки, которые без какой-либо предварительной обработки анализировались методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000S и просвечивающей электронной микроскопии (TEM) на просвечивающем микроскопе Philips CM12.

В результате проведенных экспериментов были синтезированы образцы массой 3,7 г (система с газообразным азотом) и 1,125 г (с меламином). Стоит отметить, что такое различие в массах обусловлено большой электроэрозией центрального электрода в первом случае, что обуславливает большое содержание фазы алюминия в конечном продукте (рисунок 1). Столь малое содержание фазы нитрида алюминия можно объяснить низкой реакционной способностью чистого газообразного азота, энергия связи в молекулах которого значительно превышает энергию связи молекул азота в меламине. В результате использования твердого прекурсора видно значительное увеличение выхода фазы нитрида алюминия. Однако из-за высоких диэлектрических свойств меламина не удалось произвести полную возгонку прекурсора, в связи с чем, следы материала наблюдались и в продукте, и на дифрактограмме. Вместе с этим увеличивается и количество примесных фаз, таких как меламин и карбид алюминия, который образуется при взаимодействии алюминия с углеродом, присутствующим в прекурсор.

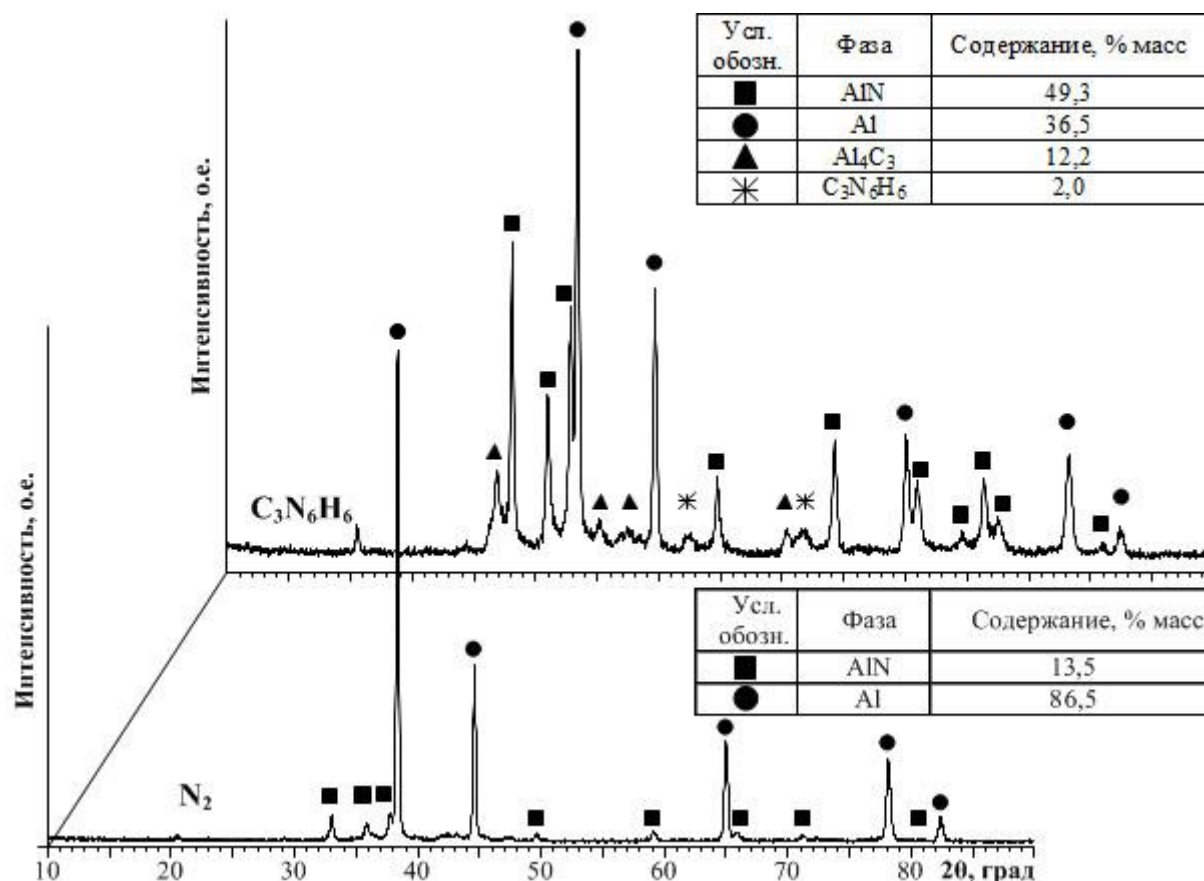


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза в системе с азотом  $N_2$  и меламином  $C_3N_6H_6$

Результаты просвечивающей электронной микроскопии для синтезированных образцов приведены на рисунках 2 и 3. Как видно из светлопольных изображений продукты состоят из хорошо закристаллизованных монокристаллов с размерами приблизительно 60-120 нм. Данные монокристаллы

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

при смещении апертурной диафрагмы в область рефлексов нитрида алюминия дают яркое и заметное свечение на темнопольных снимках, что позволяет судить о том, что данные монокристаллы представляют собой частицы нитрида алюминия. Тем не менее в продуктах встречаются крупные частицы, судя по всему, принадлежащие фазе алюминия.

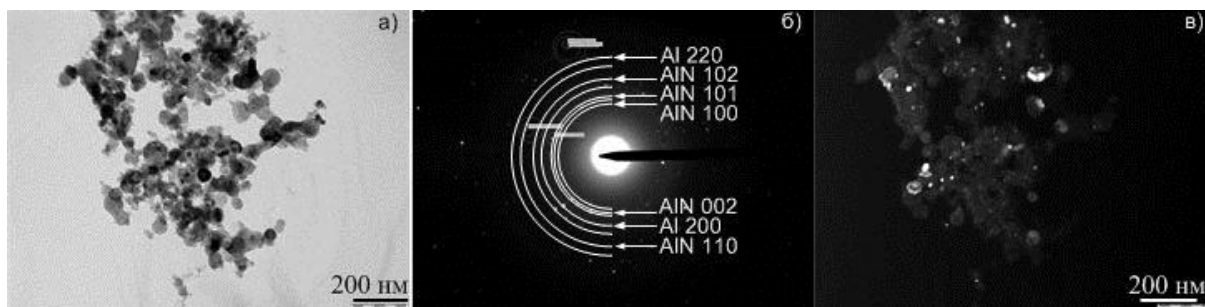


Рис. 2. ТЕМ-снимки продукта в системе с азотом  $N_2$ : а) светлопольный; б) SAED; в) темнопольный

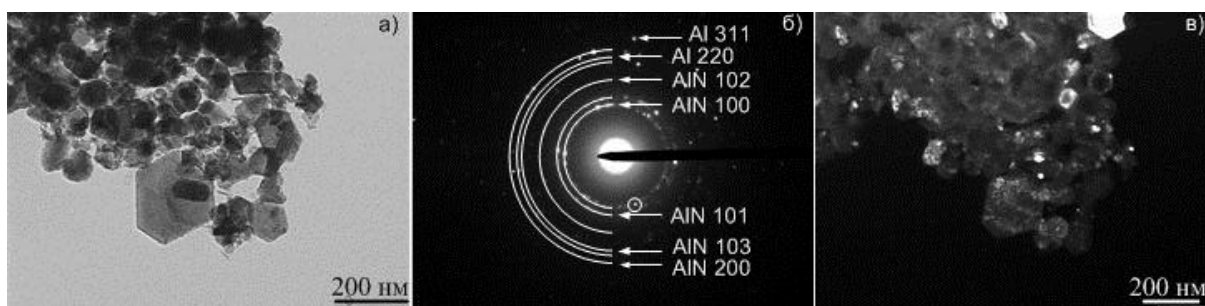


Рис. 3. ТЕМ-снимки продукта в системе с меламинам  $C_3N_6H_6$ : а) светлопольный; б) SAED; в) темнопольный

На основании вышеизложенного можно заключить, что плазмодинамический метод позволяет осуществлять синтез и получение ультрадисперсного нитрида алюминия в системах с использованием газообразного и твердого прекурсоров. Использование меламина позволяет увеличить выход необходимой фазы до ~ 50%, однако в продукте появляются дополнительные примеси. Синтезированные порошки состоят из хорошо закристаллизованных монокристаллов нитрида алюминия со средним размером частиц от 60 до 120 нм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guojun Y., Guangde C., Huiming L. Solid-state metasythesis and characterization of AlN nanocrystals // International Journal of refractory Metals and Hard Materials. – 2008. – № 26. – С. 5–8.
2. Wang J., Wang W., Ding P., Yang Y., Fang L., Esteve J. Synthesis of cubic aluminum nitride by carbothermal nitridation reaction // Diamond and Related Materials. – 1999. – № 8. – С. 1342–1344.
3. Wang H.L., Lv H.M., Chen G.D., Ye H.G. Synthesis of hexagonal AlN microbelts at low temperature // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – № 477. – С. 580–582.
4. Gao Z., Wan Y., Xiong G., Guo R., Luo H. Synthesis of aluminum nitride nanoparticles by a facile urea glass route and influence of urea/metal molar ratio // Applied Surface Science. – 2013. – № 280. – С. 42–49.
5. Kim K.-I., Choi S.-C., Kim J.-H., Cho W.-S., Hwang K.-T., Han K.-S. Synthesis and characterization of high-purity aluminum nitride nanopowder by RF induction thermal plasma // Ceramics International. – 2014. – № 40. – С. 8117–8123.

**СИНТЕЗ ПОЛОЖИТЕЛЬНО И ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ  
СЕРЕБРА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ИМПЛАНТАТА**

А.А. Шаронова, М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев

Научный руководитель: с.н.с, к.ф.-м.н.. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: rsurmenev@mail.ru

**SYNTHESIS OF POSITIVELY AND NEGATIVELY CHARGED SILVER NANOPARTICLES**

A.A. Sharonova, M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev

Scientific Supervisor: senior researcher, associate professor, R.A. Surmenev

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

E-mail: rsurmenev@mail.ru

*By the recovery method in aqueous solutions were synthesized three types of particles: PVP-coated nanoparticles with size  $70 \pm 20$  nm, and negative charge  $-20$  mV, PEI-coated nanoparticles with sizes  $50 \pm 20$  nm and positive charge  $+55$  mV. According to SEM results, all the particles have a spherical shape.*

Серебро, как антибактериальный агент, остается в центре внимания и по сей день. В медицинской отрасли оно находит применение своих свойств как в ионной, так и в форме наночастиц (НЧ) [1]. Шагнувшие далеко вперед нанотехнологии позволяют создавать НЧ серебра различных форм и размеров [2], удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи, и в свою очередь позволяет найти индивидуальный подход в решении конкретно поставленной задачи для медицины.

К настоящему моменту известно большое множество химических и физических методов создания НЧ. Так, примерами химических методов являются золь-гель синтез [3], синтез в мицеллах [2], химическое осаждение [4]. В свою очередь физическими методами формирования НЧ являются [5]: конденсация в инертном газе, дуговой разряд, ионное распыление, лазерная абляция, лазерный и струйный пиролиз, лазерный метод генерации НЧ в молекулярных пучках, плазменные методы.

В данной работе представлен метод синтеза НЧ серебра в водных растворах [6], где восстановление ионов нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) до НЧ происходит в присутствии глюкозы, а стабилизирующей составляющей является полимер поливинилпирролидон (PVP–polyvinylpyrrolidone) или полиэтиленимин (PEI–polyethyleneimine). Схему синтеза отрицательно (PVP) и положительно (PEI) заряженных НЧ можно представить следующим образом: 1) 2 гр глюкозы и 1 гр PEI/PVP растворяют в 40 мл дистиллированной воды и нагревают до  $90^\circ\text{C}$ ; 2) 0,5 гр  $\text{AgNO}_3$  растворяют в 1 мл дистиллированной воды и добавляют в нагретый раствор, восстановление проходит при  $90^\circ\text{C}$  в течении 1 часа с последующим охлаждением до комнатной температуры; 3) Промывание НЧ проводится 3 раза в течении 20 мин со скоростью 20 000 об/мин в случае использования PVP и 30 мин со скоростью 30 000 об/мин в случае использования PEI.

Описание морфологии и параметров НЧ было проведено методами динамического рассеяния света (DLS–Dynamic light scattering), анализа треков НЧ (NTA–Nanoparticle tracking analysis) и сканирующей



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

электронной микроскопии (SEM–Scanning electron microscope). Результаты исследования серебряных НЧ, расположенных методом капли (капля 120 мкл осаждается на рабочую поверхность и высушивается при 55,5°C), представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

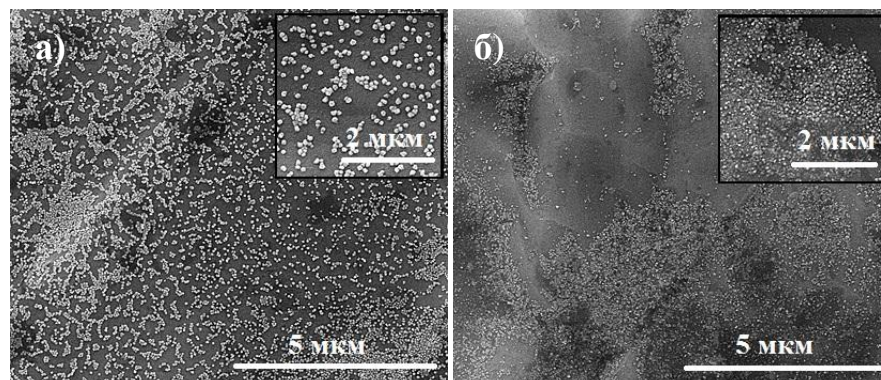


Рис. 1. SEM изображение характера размещения серебряных НЧ на поверхности чистого титана методом капли (120 мкл), стабилизированных а) PVP, б) PEI

Таблица 1

Свойства НЧ серебра стабилизированных PEI и PVP полимером

Полимер	Диаметр, нм			PDI	Z-потенциал, мВ
	NTA	DLS	SEM		
PVP	115	110	70	0,195	-20
PEI	30	110	50	0,404	+55

Из таблицы 1 видно, что отрицательно заряженные частицы (-20 мВ) имеют размер 70 нм и индекс полидисперсности (PDI–polydispersity index) равный 0,195, что означает формирование номодисперсной системы с умеренным распределением частиц по размеру, без агломератов. Значение PDI, для положительно заряженных НЧ, выше и может быть связано с избытком полимера в рабочем растворе. Результаты SEM, приведенные на рисунке 1, показывают формирование НЧ сферической формы в обоих случаях. Размещение НЧ серебра методом капли имеет равномерное распределение, не содержит излишков полимера в случае использования отрицательно заряженных НЧ. Положительно заряженные НЧ покрывают поверхность титановой подложки частично, с образованием областей высокой концентрации НЧ и областей чистой титановой подложки. Следовательно, в случае необходимости функционализации поверхности антибактериальным агентом, частицы, стабилизированные PVP полимером, являются наиболее перспективными.

С целью установления структурных параметров НЧ серебра с PVP было проведено исследование методом рентгеноструктурного анализа. Поскольку главные линии титана и серебра перекрываются, частицы размещали методом капли как на титановой, так и на кремниевой подложках. Результаты исследования представлены на рисунке 2.

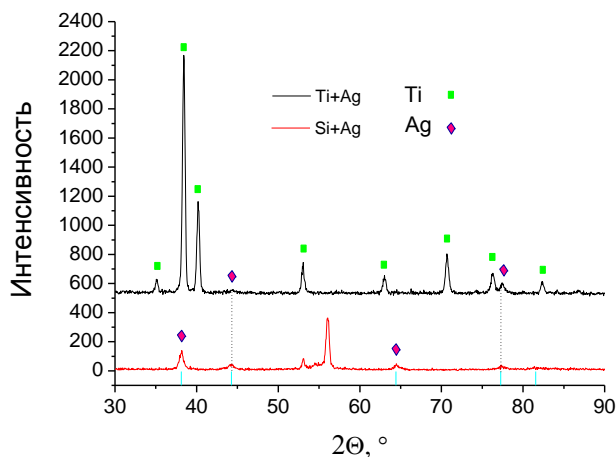


Рис. 2. Рентгенограммы НЧ серебра сформированных методом капли (120 мкл) на титановой и кремниевой подложках

На рентгенограмме, рисунок 2, явно видны пики серебра, в случае титановой подложки они детектируются при углах  $2\theta$   $44^\circ$  и  $77^\circ$ , в то время как на кремниевой подложке пики серебра определены при углах  $2\theta$   $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $64^\circ$  и  $77^\circ$ . Размер области когерентного рассеяния (ОКР) НЧ серебра составляет 13-14 нм.

Следовательно, методом химического восстановления были синтезированы, в течение 60 минут, с использованием PVP НЧ серебра размером  $70 \pm 20$  нм, с зарядом -20 мВ ( $PDI=0,195$ ), а также PEI НЧ размером  $50 \pm 20$  нм, с зарядом +55 мВ ( $PDI=0,404$ ). Размер НЧ определяли, как методом СЭМ, так и методами DLS и NTA, z-потенциал и степень дисперсности системы определялись методом DLS. Исследования рентгеноструктурного анализа показали присутствие рефлексов серебра как на титановой, так и кремниевой подложках, с ОКР порядка 13-14 нм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernousova S., Eppe M. Silver as antibacterial agent: ion, nanoparticle, and metal // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013. - V. 52. - Issue 6. - P.1636–1653.
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 3. – № 77. – С. 242–268.
3. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. – СПб.: ООО «Техномедиа» / Издательство «Элмор», 2008. – 255 с.
4. Подлегаева Л.Н., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Исследование условий получения наночастиц серебра и золота при химическом осаждении // *Ползуновский вестник*. – 2008. – № 3. – С. 96–98.
5. Rao C.N.R., Thomas P.J., Kulkarni G.U. *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*. – Springer-Verlag, Berlin / Springer Series in Materials Science 95. – 2007. – 180 p.
6. Vishnyakova E.A., Saikova S.V., Zharkov S.M., Likhatsky M.N., Mihlinc Yu.L. Silver Nanoparticles Formation by Glucose Reduction in Aqueous Solutions // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2009. – Т. 2. – № 1. – С. 48–55.

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА  
УЛЬТРАЗВУКОВЫХ АЭРОЗОЛЕЙ**Н.В. Шатрова, А.Г. Юдин

Научный руководитель: доцент, к.т.н., Э.Л. Дзидзигури

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, Москва

Ленинский проспект, д. 4, 119991

E-mail: shatrova@misis.ru

**SYNTHESIS OF NANOSIZED SPHERICAL COBALT POWDER BY ULTRASONIC SPRAY  
PYROLYSIS**N.V. Shatrova, A.G. Yudin

Scientific Supervisor: PhD, E.L. Dzidziguri

National University of Science and Technology "MISIS", Russia, Moscow, Leninskiy ave., 4 4119049

E-mail: shatrova@misis.ru

*The ultrasonic spray pyrolysis (USP) of aqueous solutions of cobalt nitrate followed by thermal reduction of received cobalt oxide in hydrogen atmosphere has been used to prepare nanosized powders of cobalt. Particle-size distribution, morphology and such magnetic properties as coercitivity, saturation magnetization and residual magnetization were studied. Impact of receiving conditions on properties of cobalt nanosized powders was found out.*

Методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей из 10 % раствора нитрата кобальта при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С были получены образцы оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Методом термического восстановления в токе  $\text{H}_2$  при температуре 300 °С с выдержкой 60 минут и с последующей пассивацией в токе  $\text{N}_2$  технической чистоты оксид кобальта был восстановлен до металлического кобальта. Для исследования влияния температуры восстановления на свойства наноразмерного кобальта выбрана температура пиролиза 1000 °С [1]. Выбранный оксид был восстановлен при температурах 220, 240, 250, 270, 300 и 350 °С с выдержкой от 60 до 115 мин, согласно результатам термогравиметрии  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Результаты электронно-микроскопических исследований нанопорошков показали, что наноструктурированный оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  состоит из агрегатов сферической формы размером от сотен нанометров до нескольких микрометров. После восстановления при 300 °С в материале наблюдается образование рыхлых агломератов из частиц мелкой фракции. Температура пиролиза на размер частиц после восстановления практически не влияет.

В то же время, при повышении температуры восстановления средний арифметический диаметр  $D_{\text{ср}}$ , частиц увеличивается (рис. 1 а, б, в) от 47 до 127 нм, средний объемный диаметр  $D_{\text{об}}$  – от 49 до 134 нм, а средний взвешенный объемный диаметр  $\sum d^4 / \sum d^3$  – от 53 до 147 нм (таб. 1). Небольшие различия между вышеуказанными диаметрами свидетельствуют о слабой полидисперсности материалов. Средний диаметр областей когерентного рассеяния  $D_{\text{окр}}$  [2] для всех образцов находится в диапазоне от 56 до 91



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

нм, что для образцов восстановленных при 220 и 240 °С, сопоставимо с размером частиц, а для образцов, восстановленных при температурах 250, 270, 300 и 350 °С, составляет 2, 2, 3 и 5 ОКР на наночастицу соответственно.

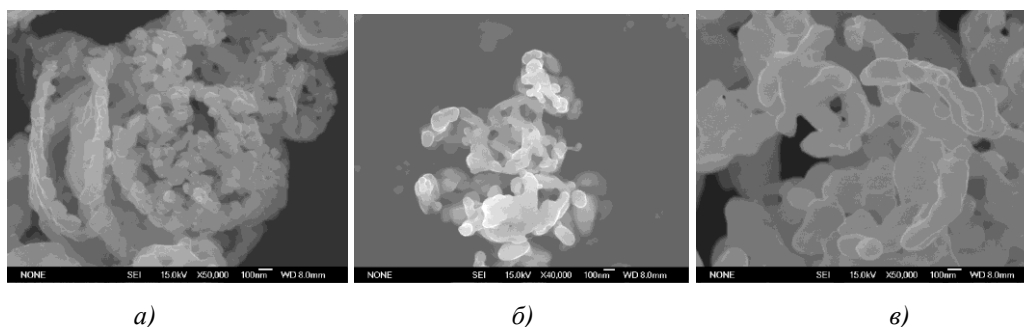


Рис.1. СЭМ-изображения наноразмерного порошка Co восстановленного из  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученного при 1000 °С, а) 270, б) 300 и в) 350 °С

Таблица 1

Характеристики наноразмерных порошков кобальта, полученного при разных условиях

$T_{\text{получ}}$ (ПУЗА)	$T_{\text{восст}}$	Фазовый состав	$D_{\text{ср}}$ , нм	$D_{\text{об}}$ , нм	$\sum d^4 / \sum d^3$ , нм	$D_{\text{окр}}$ , нм	$H_c$ , Э	$M_r$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$M_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$M_r/M_s$
700	300	$\alpha$ , $\beta$	96	100	113	91	273	24	141	0,17
800		$\alpha$ , $\beta$ , CoO	95	100	110	76	263,1	22,3	105,9	0,21
900		$\alpha$ , $\beta$	83	87	94	60	305	29,7	178,3	0,17
1000		$\alpha$ , $\beta$ , CoO	101	106	117,5	76	257	22	167	0,13
1100		$\alpha$ , $\beta$	94	98	105	77	295	26	159,3	0,16
1000	220	$\alpha$	47	49	53	56	На исследовании			
	240	$\alpha$ , CoO	50	52	58	49				
	250	$\alpha$ , CoO	57	60	66	45				
	270	$\alpha$ , CoO	59	62	67	50				
	350	$\alpha$ , $\beta$	127	134	147	77				

По результатам рентгенофазового анализа нанопорошков обнаружено, что преобладающей фазой для всех образцов является  $\alpha$ -Co с ГПУ-решеткой (рис. 2 а). Так же на некоторых дифрактограммах идентифицируются пики  $\beta$ -Co (ГЦК-решетка), характерные для более высоких температур восстановления, и пики CoO, свидетельствующие о не полном восстановлении порошка при данных условиях (таб. 1). Следует обратить внимание на образец, восстановленный при 350 °С, у которого наблюдается ярко выраженные пики  $\beta$ -Co, хотя для объемного кобальта  $\alpha \rightarrow \beta$  переход наблюдается при 422 °С.

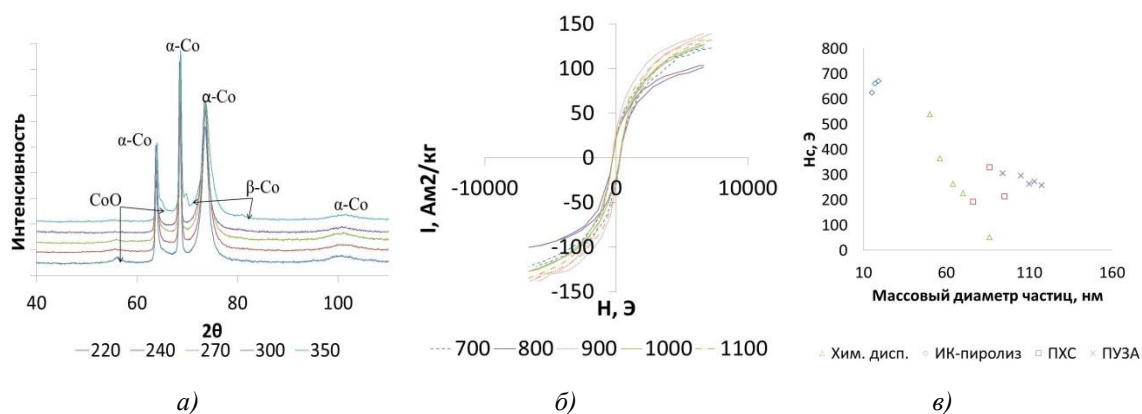


Рис.2. а) рентгенограммы наноразмерных порошков Co, восстановленных при разных температурах из  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , полученного при температуре 1000 °С; б) зависимость  $H_c$  и  $M_s$  от температуры получения порошка Co методом ПУЗА; в) Сравнение значений  $H_c$  наноразмерных частиц Co, полученных различными методами

Магнитные характеристики [3] нанопорошков Co представлены в табл. 1. С ростом размера частиц значения коэрцитивной силы  $H_c$  уменьшаются. Температура пиролиза не оказывает существенного влияния на  $H_c$  и намагниченность насыщения  $M_s$  восстановленного наноразмерного порошка кобальта. Значения  $M_r$  и  $M_r/M_s$  для всех образцов близки, что также свидетельствует об отсутствии влияния температуры пиролиза на магнитные свойства восстановленных образцов. Петли гистерезиса у образцов, полученных при разных температурах пиролиза с последующим восстановлением при 300 °С, имеют ферромагнитный характер (рис. 2, б). Зависимость значений коэрцитивной силы от массового диаметра частиц, в том числе для наночастиц, полученных методом ПУЗА с последующим восстановлением, приводятся на рисунке 2, в [4].

Температура пиролиза не оказывает существенного влияния на дисперсность, морфологию и магнитные свойства восстановленного нанопорошка кобальта, в то время как с ростом температуры восстановления наблюдается увеличение размера наночастиц и областей когерентного рассеяния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gurmen S., Stopic S., Friedrich B. Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis // Materials Research Bulletin. – 2006. – Vol. 41. – P. 1882-1890
2. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллитов. Теоретические и практические аспекты методов. Ч. 1 // Материаловедение. – 1998. – № 4. – С. 2-9.
3. Perov N., Radkovskaya A. A vibrating Sample Anisometer, Proceeding of 1 and 2 Dimensional Magnetic Measurements and testing // Austria, Vienna Magnetic Group report. – 2001. – Vol.20. – P. 104-108.
4. Дзидзигури Э.Л., Карпачёва Г.П., Перов Н.С., Самохин А.В., Шатрова Н.В. Влияние способа получения на свойства нанопорошков кобальта // Изв. Томского политех. Уни-та. – 2014. – Т. 324. – С. 7-15.

**«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»  
СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР ОКСИДА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ  
ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ**

А.Г. Юдин, Н.В. Шатрова, Б.Б. Хайдаров

Научный руководитель: к.т.н. Д.В. Кузнецов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Россия г. Москва

Ленинский проспект, 4, 119049

E-mail: yudin@misis.ru

**SYNTHESIS OF HOLLOW NANOSTRUCTURED NICKEL OXIDE MICROSPHERES BY  
THERMAL DECOMPOSITION METHOD**

A.G. Yudin, N.V. Shatrova, B.B. Haydarov

Scientific Supervisor: Dr. D.V. Kuznetsov

National university of Science and Technology «MISIS», Leninsky prospect, 4, 119049

E-mail: yudin@misis.ru

*Modern scientific technologies allows to obtain nanostructured materials. Some of methods provide quantity (mass, volume) of material and some provide quality (dispersion particle size distribution, agglomeration) and the aim of the study to find collaboration between these two points. Spray pyrolysis could be one of the solutions. This method based on thermal drying and thermal decomposition of aerosol droplet of initial alt solution. Aerosol droplet formation provides by ultrasonic generator. This study shows the influence of temperature in reaction zone on structural characteristics of material.*

Благодаря особым свойствам, возникающим в результате проявления размерного эффекта и развитой удельной поверхности, наноматериалы позволяют повысить КПД работы материала [1]. В связи с этим встает вопрос о методах синтеза материала и контроле структурных характеристик материалов в процессе синтеза. Наноструктурный порошок *Ni* перспективен в качестве катализатора для гидрирования и дегидрирования углеводородов [2, 3]. Каталитическое гидрирование включает большую группу реакций присоединения водорода по ненасыщенным связям C=C, C=O, C≡N, C≡C и т. д., а также реакции гидрогенолиза (разрыва и восстановления) связей C–C, C–O, C–S и др. [4, 5]. Важной является реакция гидрирования CO [5 - 7].

Метод получения наноструктурных частиц основан на термическом разложении капель аэрозоля раствора соли. В стакан с 10 % по массе раствором соли погружаются ультразвуковые генераторы высокой частоты. В результате ультразвуковой обработки раствора формируется аэрозоль. Дисперсность капель аэрозоля составляет порядка 0,5 – 7 мкм. Аэрозоль затягивается в реактор печи (рисунок 1). Внутри реактора происходит высыхание капли до формирования частицы соли. Далее происходит разложение соли до оксида металла и оксида кислотного остатка.

При детальном исследовании полученных образцов методами электронной микроскопии установлено, что порошок состоит из однородных полых сферических частиц диаметром порядка 0,5 – 5 мкм, при этом, надо отметить отсутствие крупных агломератов в образцах (рисунок 2).

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

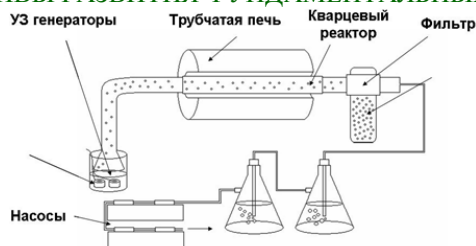
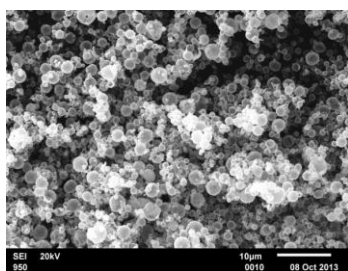
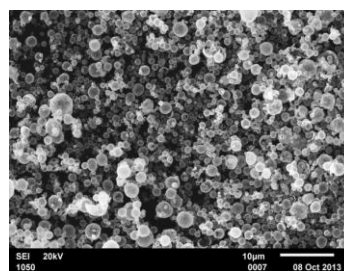


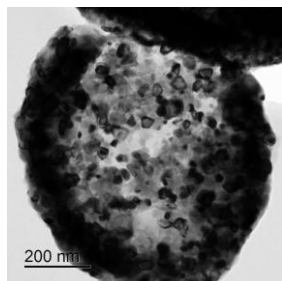
Рисунок 1 – Схема установки спрей пироллиза



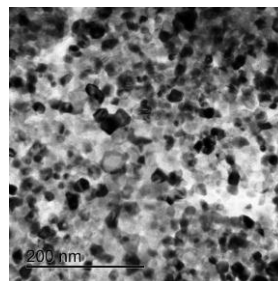
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2 – Микрофотографии образцов оксида никеля: а), б) СЭМ-изображения, в), г) ПЭМ-изображения

На микрофотографиях видно, что стенки микросфер, полученных методом пироллиза аэрозолей, также состоят из отдельных частиц. Размер этих частиц составляет порядка 10 – 50 нм.

В интервале температур 750 °С – 950 °С диаметр частиц составляет порядка 10 нм и практически не зависит от температуры. При температурах свыше 950 °С начинается рост частиц. В интервале температур 950 – 1100 °С происходит увеличение диаметра частиц с 30 до 50 нм.

Результаты термогравиметрических исследований представлены в таблице 1

Таблица 1

Результаты термогравиметрических исследований образцов оксида никеля

Термогравиметрический параметр	Значение параметра для образца						
	NiO 750	NiO 800	NiO 850	NiO 900	NiO 950	NiO 1050	NiO 1100
Количество влаги, %	12,5	5	5	2,5	12,5	8	6,5
Содержание соли, %	22,5	27,5	20	25	2,5	2	1,5
Суммарная потеря массы, %	35	32,5	25	27,5	15	10	7

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Результаты термогравиметрических исследований показывают, что при нагреве образца до 150 °С происходит удаление адсорбированной воды из структуры нанопорошка. При дальнейшем нагреве происходит разложение остаточной соли в интервале температур 350 – 400 °С. В образцах, полученных при температурах выше 900 °С разложение соли не наблюдается. Содержание влаги, в образцах полученных до 900 °С, уменьшается с 12,5 до 2,5 %, однако в образце NiO 950 снова возрастает.

Исследовался фазовый состав исходных образцов оксида никеля и прокаленные в течение 0,5 и 2 часов при температуре 700 °С, с целью удаления остаточной соли и оценки роста частиц оксида никеля. РФА показал, что во всех образцах присутствует фаза оксида никеля. В образцах, полученных при температурах ниже 950 °С, наблюдаются следы остаточной соли. Размер ОКР в исходных образцах увеличивается при увеличении температуры с 10 нм до 30 нм. Прокаленные образцы состоят из фазы оксида никеля. Прокаливание образцов приводит к увеличению ОКР до размеров порядка 50 – 80 нм.

Величина  $S_{уд}$  (таблица 2) уменьшается с увеличением температуры пиролиза. Расчет среднего размера частиц возможен только для образцов, полученных при температурах свыше 950 °С.

Таблица 2

*Удельная поверхность и средний размер частиц образцов оксида никеля*

Размерная характеристика	NiO 750	NiO 800	NiO 850	NiO 900	NiO 950	NiO 1050	NiO 1100
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	30±3	11±1	24±2	22±2	25±2	15±1	14±1
Средний размер частиц, расчет по БЭТ, нм	-	-	-	-	35±3	59±3	64±3

Расчет среднего размера частиц возможен только для образцов, полученных при температурах выше 950 °С, так как содержание соли в данных образцах мало и не влияет на удельную поверхность, в образцах, полученных при температурах ниже 950 °С, присутствует значительное количество соли нитрата никеля, что значительно затрудняет расчет.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. Учебное пособие. – М.: МИСиС, 2003 – 27 с.
2. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. – М.: Наука, 1966. – 173 с.
3. Овчинников В.И., Ручинский В.Р. Производство капролактама. – М.: Химия, 1977. – 321.
4. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазов Г.Н., Спиридонов Ф.М.; Неорганическая химия: в 3-х т.: т. 3., книга 1. Химия переходных элементов / Под ред. Ю.Д. Третьякова; Академия. – М., 2007. – 427 с.
5. Навалихина М.Д., Крылов О.В. Гетерогенные катализаторы гидрирования // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – № 7.
6. Арутюнян Н.С., Аришева Е.Л., Янова Л.И., Захарова И.И., Меламуд Н.Л.; Технология переработки жиров – М.: Агропромиздат, 1985. - 131 с.
7. Хилл А. Мир материалов и технологий. Наноструктурные материалы. – М.: Техносфера, 2009. – 131 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК АППРЕТИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ  
МИКРОСФЕР  $Al_2O_3$  НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИКОНОВОГО ГЕРМЕТИКА**Т.И. Юдинцева, И.А. Ильиных

Научный руководитель: к.т.н. Д.В. Кузнецов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 4, 119049

E-mail: yudintsevastoma@gmail.com

**STUDY EFFECT OF MODIFIED MICROSPHERES  $Al_2O_3$  ADDITIVES ON THERMAL  
PROPERTIES OF SILICONE SEALANT**T.I. Yudintseva, I.A. Ilinykh

Scientific Supervisor: Dr. D.V. Kuznetsov

National University of Science and Technology «MISIS», Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4, 119049

E-mail: yudintsevastoma@gmail.com

*The present work is studying the effect of additives nanostructured microspheres of aluminum oxide on the thermal conductivity of silicone sealant.  $Al_2O_3$  microspheres were prepared by ultrasonic spray pyrolysis. The resulting microspheres have a size of 0.5 - 5 microns, and composed of nanoparticles with sizes of 10 - 20 nm. Also the microspheres been modified Na.D.D.S. and Emulsogen LCN 287 coupling agents. Then 5% w. of modified and unmodified microspheres introduced into tetraethoxysilane (TEOS), and then the resulting dispersion was added to the other components of the sealant. The thermal conductivity of the sealant with the addition of  $Al_2O_3$  increased by 10%, with the addition of  $Al_2O_3$  modified by 14%.*

Современные герметики – незаменимый строительный материал, широко применяемый для заделки швов и стыков.

Один из самых востребованных видов герметиков это термостойкий герметик. Для термоприборов нужен исключительно огнестойкий состав, способный выдержать большие температуры. Помимо этого он должен обладать и рядом других свойств [1, 2].

Целью данного исследования является изучение влияния наноструктурных добавок на теплофизические свойства модельного герметика. В качестве модельного герметика был выбран герметик на силиконовой основе. Силиконовые герметики обладают комплексом уникальных свойств: стойкость к УФ-излучению; устойчивость к погодным условиям, температурным перепадам и практически любым агрессивным средам; отличная адгезия к большинству видов строительных материалов даже без использования грунтовок; морозо- и термостойкость ( $-50^{\circ}$  –  $+200^{\circ}C$ ); широкий интервал температур применения (нанесения) от  $-30^{\circ}$  до  $+60^{\circ}C$ .

В качестве добавки использовался порошок  $Al_2O_3$ . Он представляет собой наноструктурные микросферы 0,5 – 5 мкм, полученные методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей, состоящие из наночастиц размером 10 – 20 нм, как показано на микрофотографиях, полученных на сканирующем



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (рис. 1а, 1б) и на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 (рис. 1в).

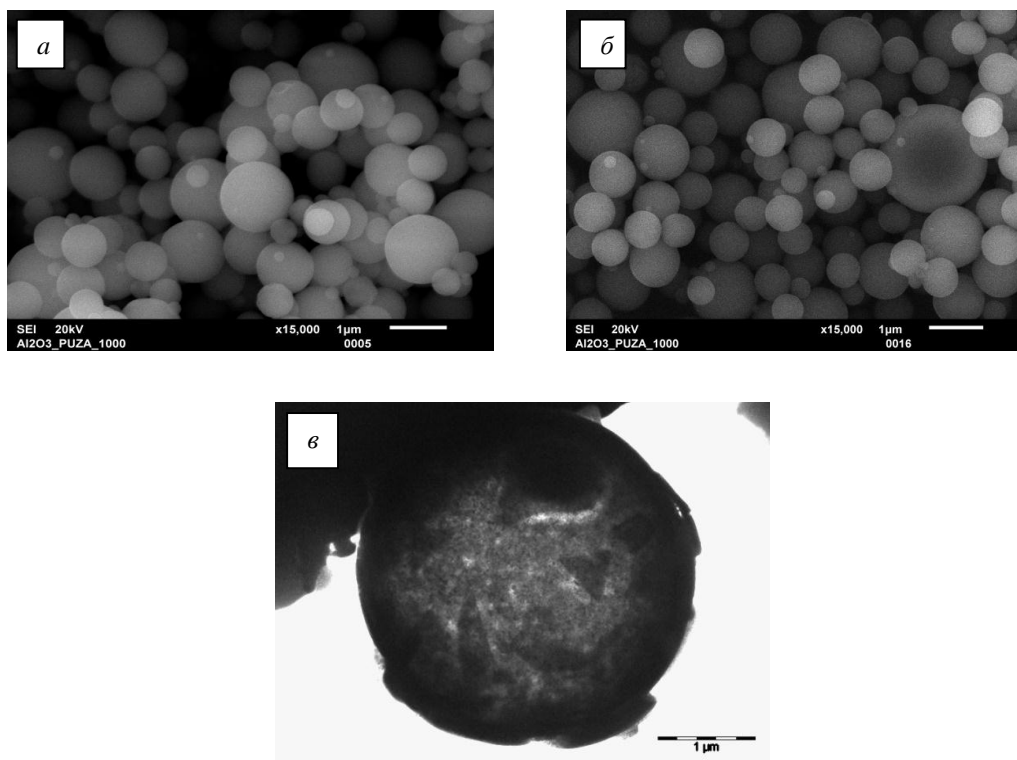


Рис. 1. Микрофотографии наноструктурных микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

а), б) СЭМ, в) ПЭМ

Часть микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  аппретировалась 1 % весовым следующих ПАВ.Лаурилсульфат натрия, или додецилсульфат натрия ( $\text{Na.D.D.S.}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ )— натриевая соль лаурилсерной кислоты, анионоактивное поверхностно-активное вещество.

Emulsogen LCN 287 неионогенный эмульгатор для промышленного применения. Он используется для водных красок и покрытий в качестве диспергирующего агента и стабилизатора для улучшения совместимости с пигментами полимеров.

После аппретирования микросферы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были исследованы на анализаторе размеров частиц и молекул Zetasizer Nano ZS Malvern. Измерения проводились сразу после обработки дисперсии ультразвуком и через 24 часа после. На основании полученных данных, представленных в таблице 1, для дальнейшей работы был выбран ПАВ  $\text{Na.D.D.S.}$ . В дисперсии микросфер, обработанных этим ПАВ, наблюдался наименьший рост агломератов.

Исходным сырьем для изготовления образцов термостойкого герметика, модифицированного наноструктурными микросферами оксида алюминия, являлись:

- Каучук синтетический низкомолекулярный СКТН-Г,
- Тетраэтоксисилан (ТЭОС, катализатор),
- Оксид цинка (БЦОМ),
- Диэтиламинометилтриэтоксисилан (АДЭ-3, катализатор),

– Наноструктурные микросферы оксида алюминия.

Таблица 1

*Результаты измерения размеров частиц на Zetasizer Nano ZS Malvern*

Образец	Размер частиц, нм	
	После использования УЗ	После 24 часов
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$1594 \pm 80$	$1988 \pm 99$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na.D.D.S.}$	$1698 \pm 85$	$1720 \pm 86$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Emulsogen LCN 287}$	$1721 \pm 86$	$1875 \pm 94$

Наноструктурные микросферы оксида алюминия вводились в тетраэтоксисилан (ТЭОС), затем полученная дисперсия добавлялась к остальным компонентам герметика.

Исследования теплопроводности наноструктурных микросфер  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проводились на приборе LFA447 Nanoflash. Экспериментально определяемой характеристикой тепловых свойств материала является его температуропроводность  $\alpha$ ; теплопроводность  $\lambda$  и удельная теплоемкость  $C_p$  определяются на основе данных по температуропроводности. Измерение температуропроводности основано на методе вспышки. Данный метод удовлетворяет требованиям ГОСТ 8.140-82 и ГОСТ 8.141-75.

В результате проведенных исследований были установлены следующие теплофизические характеристики наноструктурных микросфер оксида алюминия:

- теплоемкость ( $C_p$ );
- теплопроводность ( $\lambda$ );
- температуропроводность.

Измерения каждого образца проводились по 15 раз, далее выводилось среднее значение. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

*Результаты измерения теплопроводности LFA447 Nanoflash*

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\alpha$ , мм <sup>2</sup> /сек	$C_p$ , Дж/г*К	$\lambda$ , Вт/м*К
Герметик	1,45	0,33	1,75	0,82
Герметик + $\text{Al}_2\text{O}_3$	1,297	0,453	1,54	0,9
Герметик + $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na.D.D.S.}$	1,297	0,466	1,54	0,93

Теплопроводность герметика с добавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выросла на 10 %, при добавлении модифицированного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на 14 %, это связано с более однородным распределением частиц в объеме герметика.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tan K.T. Effects of ultraviolet radiation, temperature and moisture on aging of coatings and sealants // Polymer Degradation and Stability – 2010. – V. 95(9). – P. 1551-1556
2. Giovanni González-Pérez Modification of silicone sealant to improve gamma radiation resistance, by addition of protective agents // Radiation Physics and Chemistry – 2013. – V. 90. – P. 98-103

## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ

Е.Н. Юнда<sup>1</sup>, А.Ю. Годымчук<sup>1,2</sup>, Д.В. Кузнецов<sup>2</sup>

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук

<sup>1</sup> Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 4, 119049E-mail: [eny@tpu.ru](mailto:eny@tpu.ru)

## ELECTROKINETIC ANALYSIS OF NANOPARTICLE SUSPENSIONS

E.N. Yunda<sup>1</sup>, A.Yu. Godymchuk<sup>1,2</sup>, D.V. Kuznetsov<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: A.Yu. Godymchuk

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050<sup>2</sup>National University of Science and Technology «MISIS», Russia, Moscow, Leninsky ave., 4, 119049E-mail: [eny@tpu.ru](mailto:eny@tpu.ru)

*The relevance of the work is associated with the need to accumulate data on electrokinetic stability of nanoparticles in solutions used in ecotoxicology. In this work the impact of electroexplosive nanopowder composition (Al, Ni, Zn), the composition of the dispersion medium (HEPES, surface water), and ultrasonic treatment on  $\zeta$ -potential value was studied using dynamic light scattering technique. It has been shown that negatively charged particles (-16.7...-8.7 mV) changed their charge from negative to positive (11.1...20.5 mV) after ultrasonic treatment in surface water. In HEPES buffer solution the composition of the powder surface is of high importance:  $\zeta$ -potential value was 26.3 – 20.6 – 0.4 mV for Al, Ni and Zn nanopowders, respectively.*

Увеличение производства нанопорошков обуславливает неизбежный контакт наночастиц с окружающей средой и организмом человека. Таким образом, актуальным становится вопрос о потенциальной токсичности наночастиц и разработке методик тестирования наноматериалов [1].

В нанотоксикологии первостепенной задачей является приготовление суспензий со стабильными электрокинетическими свойствами. При этом заряд частиц в суспензии значительно зависит от состава нанопорошка, состава раствора и способа пробоподготовки. Несмотря на то, что агрегативная устойчивость суспензий наноразмерных частиц широко исследуется разными авторами [2-3], большое разнообразие производимых нанопорошков и недостаток сведений о физико-химических превращениях наночастиц при попадании в биологические среды не позволяют прогнозировать поведение наночастиц в окружающей среде.

В настоящей работе стабильность суспензий оценивали по изменению электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала) на границе раздела «наночастица-раствор». **Целью работы** являлось определить изменение  $\zeta$ -потенциала электровзрывных нанопорошков цинка, никеля и алюминия в модельных биологических растворах разного состава, приготовленных с использованием предварительной ультразвуковой обработки и без нее.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные нанопорошки цинка (Zn), никеля (Ni) и алюминия (Al), полученные методом электрического взрыва проводника со средним размером 90-150 нм (ЭВП, ООО «Передовые порошковые технологии», <http://www.nanosized-powders.com/>).

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Нанопорошки были получены в атмосфере аргона с 10% содержанием водорода под давлением 0,15 МПа и емкости аккумулятора 24 кВ, диаметр и длина проволоки – 0,3 и 75 мм, соответственно. Завершающей стадией приготовления нанопорошков методом ЭВП является пассивация наночастиц, при которой на поверхности образуется тонкая пленка оксида металла.

В работе готовили суспензии с концентрацией 0,1 г/л на основе буферного раствора HEPES ( $10^{-2}$ М, 2-[4-(2-гидроксоэтил)-1-пиперазинил] этансульфоновая кислота, pH = 6,0) и модельного раствора пресной воды (Surface water – SW,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 29,38 мг/л,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 12,33 мг/л,  $\text{NaHCO}_3$  – 6,48 мг/л, KCl – 0,58 мг/л, pH = 6,0), широко используемых в биохимических и экотоксикологических исследованиях [4-5]. pH растворов доводили с помощью кислотно-основного титрования, используя 2 %-ные растворы NaOH и  $\text{HNO}_3$ .

Величину  $\zeta$ -потенциала наночастиц определяли с помощью анализатора частиц Zetasizer Nano (Malvern, США), в основе работы которого лежит метод динамического рассеяния света. Прибор содержит 4 мВт He-Ne-лазер, работающий на длине волны 633 нм. Измерения проводили при температуре 21°C в течение 1 часа, объем пробы – 1 мл, каждое измерение проводили не менее трех раз.

Согласно полученным экспериментальным данным электрокинетическая стабильность суспензий зависит от состава раствора, состава нанопорошка, использования ультразвуковой обработки, а также неоднозначно меняется во времени. Поскольку  $\zeta$ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость суспензий возрастает с увеличением его абсолютной величины [6]. Так, электрокинетическая стабильность суспензий возрастала в ряду «SW - SW+УЗ - HEPES» для наночастиц Ni и Al и «SW – HEPES – SW+УЗ» – для наночастиц Zn (табл.).

Таблица

*Изменение  $\zeta$ -потенциала наночастиц цинка, никеля и алюминия в суспензиях на основе буферного раствора HEPES, пресной воды SW и пресной воды с предварительной 2-минутной обработкой суспензий ультразвуком (SW+УЗ)*

Время	$\zeta$ -потенциал частиц в суспензии, мВ								
	Наночастицы Zn			Наночастицы Ni			Наночастицы Al		
	SW	SW+УЗ	HEPES	SW	SW+УЗ	HEPES	SW	SW+УЗ	HEPES
1 мин	-15±3	18±3	4±8	-2±4	15±2	20±7	12±3	22±3	31±7
15 мин	-17±3	16±2	4±8	-9±2	11±2	20±7	-11±3	21±2	27±7
30 мин	-16±3	15±3	3±6	-10±3	10±2	20±7	-12±3	19±2	27±9
60 мин	-15±4	15±3	1±7	-11±3	9±2	21±7	-16±2	18±2	26±11

**Электрокинетическая стабильность наночастиц в пресной воде.** В SW-суспензиях на знак заряда частицы большое оказывает влияние УЗ обработка (в течение 2 минут непосредственно перед проведением эксперимента). Без УЗ-обработки  $\zeta$ -потенциал частиц варьируется в диапазоне -18...-10 мВ. После УЗ-воздействия происходит полная смена знака  $\zeta$ -потенциала, а в случае с НЧ Ni и Al увеличивается абсолютное значение. Вероятнее всего, это объясняется тем, что в результате постоянного трения частиц друг о друга, жидких слоев о частицы, жидких слоев друг о друга происходит накопление избыточного заряда на поверхности частиц и агрегатов что было продемонстрировано на оксидных наночастицах разными авторами [7-8].

Для экотоксикологических испытаний сведения о заряде частиц при выдерживании в клеточных средах имеют немаловажное значение, т.к. электростатический механизм взаимодействия

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

разнозаряженных частиц и поверхности цитоплазматической мембраны может как способствовать так и препятствовать миграции наночастиц внутрь клетки. В связи с этим использование ультразвуковой обработки может напрямую влиять на механизм и пути миграции частиц, а следовательно усиливать или ослаблять их токсичность.

**Электрокинетическая стабильность наночастиц в буфере HEPES.** Полученные экспериментальные результаты в настоящей работе показывают, что эффективность добавления ПАВ сильно зависит от природы поверхности исследуемых наночастиц. Экспериментально показано, что наночастицы Zn в HEPES-суспензии не смогут сохранять высокую агрегационную устойчивость в силу очень малого заряда:  $\zeta$ -потенциал в диапазоне 0,4...3,8 мВ. По всей видимости, на поверхности Zn в выбранных условиях адсорбция выбранной кислоты не эффективна. В то же время  $\zeta$ -потенциал частиц Ni и Al в HEPES-суспензии достигает в течение 30 мин достаточно высоких значений, 19,8 и 26,9 мВ, соответственно, что свидетельствует об эффективной адсорбции молекул HEPES. Поэтому можно предположить, что агрегативная устойчивость суспензий увеличится не только за счет электростатического отталкивания частиц, но и за счет механического барьера.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 15-03-06528.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nel A., Xia T., Mädler L., Li N. Toxic Potential of Materials at the Nanolevel // Science. – 2006. – Vol. 311. – P. 622-627.
2. Chekli L., Zhao Y.X., Tijing L.D., Phuntsho S., Donner E., Lombi E., Gao B.Y., Shon H.K. Aggregation behaviour of engineered nanoparticles in natural waters: Characterising aggregate structure using on-line laser light scattering // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – Vol. 284. – P. 190–200.
3. Markus A.A., Parsons J.R., Roex E.W.M., de Voogt P., Laane R.W.P.M. Modeling aggregation and sedimentation of nanoparticles in the aquatic environment // Science of The Total Environment. – 2015. – Vol. 506-507. – P. 323-329.
4. Good N.E., Winget G., Winter W., Connolly T.N., Izawa S., Singh R.M.M. Hydrogen Ion Buffers for Biochemical Research // Biochemistry. – 1966. – Vol. 5(2). – P. 467–477.
5. Series on testing and assessment, number 87: Report of the ring test and statistical analysis of performance of the guidance on transformation/dissolution of metals and metals compounds in aqueous media (transformation/dissolution protocol). – OECD. – 2008. – 106 p.
6. Курс коллоидной химии/ Под ред. С.С. Воюцкий – М.: Химия, 1975. – 512 с.
7. Siddiqui S.W., Unwin P.J., Xu Z., Kresta S.M.. The effect of stabilizer addition and sonication on nanoparticle agglomeration in a confined impinging jet reactor // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – Vol.350. – No.1-3. – P.38-50.
8. Saikia J.P., Paul S., Konwara B.K., Samdarshi S.K. Ultrasonication: enhances the antioxidant activity of metal oxide nanoparticles // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2010. – Vol. 79. – No. 2. – P.521-523.

## **СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИЯ:**

- строительство и архитектура,
- электротехника и электромеханика,
- оптическая техника,
- геоинженерия,
- машиноведение,
- механика,
- конкурс архитектурных проектов **«Архитектура: наследие и перспективы»**



**OPTIMIZATION OF LOW-CLINKER BINDER PRODUCTION TECHNOLOGICAL PARAMETERS**

T.B. Akhmetzhanov, G.T. Danenova, A.A. Rusanov

Scientific Supervisor: PhD T.B. Akhmetzhanov

Karaganda State Technical University

Kazakhstan, Karaganda, B.Mira., 56, 100027

E-mail: [g.danenova@kstu.kz](mailto:g.danenova@kstu.kz)

**ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
МАЛОКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ**

Т.Б. Ахметжанов, Г.Т. Даненова, А.А. Русанов

Научный руководитель: к.т.н. Т.Б. Ахметжанов

Карагандинский государственный технический университет

Казахстан, Караганда, б.Мира, 56, 100027

E-mail: [g.danenova@kstu.kz](mailto:g.danenova@kstu.kz)

***Аннотация.** В данной работе проводились исследования процесса механохимической активации в модельных системах на основе  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Показано, что эффекты механохимического взаимодействия исследованных компонентов малоклинкерных вяжущих с суперпластификатором С-3 не оказывают заметное влияние на свойства вяжущих. Главное заключается во взаимодействии портландцемента и суперпластификатора С-3. Проведены исследования по оптимизации составов и технологических параметров изготовления малоклинкерных вяжущих с использованием различных техногенных продуктов. С учетом расходов на использование суперпластификатора С-3, различных техногенных отходов экономический эффект ожидается в 20-25 % от общих расходов при производстве изделий.*

Nowadays new generation of the highly effective binders with application of multicomponent structures have been obtained. They provide production of the high-quality concrete with the improved construction and operational properties for different functional purposes. The principle of purposeful technological management is the basis for creating such binders at all its stages: using active components, developing optimum structures, using chemical modifiers and some other methods. According to this principle the low-clinker binders have been obtained from the waste of different source including cindery and slag waste [1, 2]. The theoretical aspects of the matter have been already considered in the past [3, 4]. However, they require additional experimental confirmations and discussion.

The application of the mechano-chemical activation method and the application of the different source waste solutions in the production technology of the multicomponent binders have given new opportunities to improve binders properties. New generation of the binders such as the low water demand binders have been obtained on the basis of the mechano-chemical activation method.

This study presents research results of the mechano-chemical activation process of the binders composition on the basis of  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ . Binders composition on the basis of  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$  are shown in Table 1.

The samples of the binders have been obtained by a collaborative grinding in the laboratory mill. The speed of hydration was determined on the samples of a binder stone stopping pumping out with the washing by absolute alcohol if it is necessary [5, 6].

The hydration speed in the mechanism of  $\text{CaO}$  hydration is one of the main parameters [7, 8]. It is established that the  $\text{CaO}$  hydration speed has increased in the presence of the dry powder superplasticizer C-3. At the same time, the composition of hydration products has changed due to formation of large quantity of  $\text{CaCO}_3$  in the  $\text{CaCO}_3$  hydration products with superplasticizer C-3.

Table 1

Binders composition on the basis of  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$

№	Binders composition, %				Brief description
	$\text{CaO}$	$\text{Ca(OH)}_2$	Sand	C-3	
1	100	-	-	5	Raised maintenance of $\text{CaCO}_3$ in hydration products
2	-	100	-	5	Cessation of carbonation in 12 hours after the beginning of hydration
3	100	-	-	-	$\text{Ca(OH)}_2$ emergence, carbonation reduction, $\text{Ca(OH)}_2$ increase
4	-	100	-	-	
5	50	-	50	5	
6	-	50	50	5	
7	50	-	50	-	
8	-	50	50	-	

The content of calcium carbonate in the system  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{C-3}$  in the first 12 hours since the beginning of the hydration process is slightly higher than at hydration of calcium hydroxid  $\text{Ca(OH)}_2$ . Then process of carbonation is stopped. Thus, air hardening of binders on the basis of  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{C-3}$  after 12 hours of hardening has not happened. That can lead to a reduced speed of binder hardening.

During hydration of the systems of  $\text{CaO}$  +sand (structure №7) and  $\text{CaO}$  + sand + superplasticizer C-3 (structure№5) it is noticed that sand without C-3 additive practically doesn't not react with lime to form calcium hydrosilicates. The existence of superplasticizer C-3 has retarded carbonation, but leads to increasing quantity of calcium hydroxide  $\text{Ca(OH)}_2$  and the occurrence of a certain amount of calcium hydrosilicate, although these changes are small. No significant changes during hydration binders structures №6 and №8 have been identified. The process of carbonation has been conducted at the same speed. The existence of calcium hydrosilicates has not been observed. Thus, it can be concluded that the existence of superplasticizer C-3 has not influenced on the binding properties of  $\text{CaO}$  and  $\text{Ca(OH)}_2$ .

The binder's compositions on the basic of gypsum are presented in the Table 2. Investigations of the C-3 influence the properties of binders have shown a slight increase in gypsum strength. At the same time, reduction of setting time of gypsum binders containing superplasticizer C-3 that was introduced in the process of co-milling components in optimal quantities is quite noticeable.

Table 2

*Binders composition on the basis of gypsum*

№	Binders composition	Normal body of binder, %	Setting time, minute		R <sup>28</sup> , MPa
			The beginning	The end	
1	gypsum	23,0	6	9	57,5
2	gypsum + 0,5·C-3	20,0	2	3	41,0
3	gypsum + 1·C-3	21,0	1	2	56,5
4	gypsum + 1,5·C-3	21,5	1	2	70,0

It is also important to keep in mind that the reduction of setting time is particularly significant in the case of the gypsum dehydration. Therefore, at production of low-clinked binders that contain a significant amount of gypsum, it is necessary to watch the composition of the starting materials and the temperature regime of grinding.

In general, it can be concluded that the effects of the mechano-chemical interactions of investigated components of low-clinked binders with superplasticizer C-3 do not show significant effect on the binders' properties. The main influence is observed in the interaction of Portland cement and superplasticizer C-3.

This study is aimed at optimizing the technological parameters of low-clinker binder's production using different by-products. The expected economic effect of low-clinked binders will be associated with the reducing clinker expensive component. Taking into account the cost of the superplasticizer C-3 and various technological wastes application, the economic impact is expected to be 20-25% of the total cost in the concrete production.

#### LIST OF REFERENCES

1. C.S. Poon, Ann T.W. Yu, L.H. Ng (2001). On-site sorting of construction and demolition waste in Hong Kong. *Resources, Conservation and Recycling*, 32 (2), 157–172.
2. C.S. Poon, S.C. Kou, L. Lam (2002). Use of recycled aggregates in molded concrete bricks and blocks. *Construction and Building Materials*, 16(5), 281–289.
3. M. C. Nataraja, T. S. Nagaraj, S. Bhavanishankar, B. M. Ramalinga Reddy (2007). Proportioning cement based composites with burnt coal cinder. *Materials and Structures*, 40, 543–552.
4. Nataraja, M. C., Das Lelin (2011). Feasibility study for the production of non-structural light weight concrete using characterized cinder and GGBS. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 18 (5), 361-369.
5. E.M. Gartner, J.F. Young, D.A. Damidot, I. Jawed, Hydration of portland cement, in: J. Bensted, P. Barnes (Eds.), *Structure and Performance of Cements*, 2<sup>nd</sup> Edition, Spon Press, New York, 2002, 57–113.
6. K. Kovler. (2001). Enhancing water resistance of cement and gypsum-cement materials. *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, 13 (5), 349-355.
7. J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas (2011). Mechanisms of cement hydration, 41(12), 1208-1223.
8. E.M. Gartner, J.F. Young, D.A. Damidot, I. Jawed, Hydration of portland cement, in: J. Bensted, P. Barnes (Eds.), *Structure and Performance of Cements*, 2<sup>nd</sup> Edition, Spon Press, New York, 2002, pp. 57–113.

**PROPERTIES OF THE CEMENT STONE WITH CRYSTALLINE GLYOXAL**

A.B. Steshenko, D.E. Permjakov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Kudyakov

Tomsk State University of Architecture and Building, 634003, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2

E-mail: steshenko.alexey@gmail.com

**СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ГЛИОКСАЛЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ**

А.Б. Стешенко, Д.Е. Пермяков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.И. Кудяков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: steshenko.alexey@gmail.com

***Аннотация.** Проведены исследования определения оптимального содержания модифицирующей добавки для изготовления цементного пенобетона естественного твердения на цементном тесте и цементном камне. Установлено, что введение глиоксала кристаллического в количестве 0.5 и 1 % от массы цемента неэффективно, наблюдается снижение прочностных показателей по сравнению с контрольными образцами. Для проектирования пенобетонных смесей при изготовлении стеновых материалов в заводских технологиях и монолитном строительстве были рекомендованы две дозировки глиоксала кристаллического: 0.01 и 0.05 % от массы цемента.*

One of the perspective areas of energy efficiency and energy savings in the manufacturing process and in operation of building envelopes is the research on improving production processes of foam concrete.

In this regard, the technology of foam concrete production is constantly modified with the aim of improvement of quality and stability of the wall material [1, 2].

On the basis of earlier performed investigations of building mixtures with modifying additives [3,4,5] the positive effect is achieved mainly by controlling the process of structure formation and obtaining a predetermined microstructure of cement stone of building composite. Therefore, the study of optimal content of modifying additive for the production of cement foam concrete of natural hardening was conducted on cement paste and cement stone.

The main criteria for evaluating the positive effect of glyoxal-containing additive in the cement paste were selected: setting time and hardening kinetics (compressive strength at different times of hardening). Initially, five dosages of glyoxal containing additive were chosen: 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 and 1 % by weight of cement.

Raw materials used in this research are: Portland cement of Topkinsky plant CEM I 42.5 N (GOST 30515-2013); tap water (GOST 23732-79); crystalline glyoxal (CG), coarse powder, which is soluble in water. The content of crystalline glyoxal in addition is 84.4 %, grade A. Crystal glyoxal is made by «Novokhim», LLC (Russia, Tomsk) and meets the requirements of TU 2633-004-67017122-2011.

Normal consistency and setting time of cement paste were determined on Vicat apparatus. To obtain cement paste of normal consistency the volume of water was determined with accuracy of 0.25 %. Crystalline glyoxal was introduced with gauging water.

For testing compressive strength of cement stone finished cement paste with normal consistency was placed in metal molds 4x4x4 sm. Molded samples were incubated under normal conditions at temperature of  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  during the day. Then the samples were extracted from the molds, labeled and placed in water before testing compressive strength at 3, 14 and 28 days.

The results of studies of the effect of crystalline glyoxal to the normal consistency of the cement paste are shown in Table 1.

Table 1

*Normal consistency of cement paste with crystalline glyoxal*

Sample	Normal consistency %
Basic	27
CG 0.01 %	26.5
CG 0.05 %	26
CG 0.1 %	26
CG 0.5 %	25
CG 1 %	24.5

As seen from Table 1, the additive has plasticizing effect. With increasing content of the additive the effect of plasticizing increases. The required volume of gauging water is reduced by 6 – 14 % to achieve normal consistency of modified cement paste.

During introduction of glyoxal at concentration of 0.01%, apart from plasticizing effect, there is an increase of heat immediately after mixing cement with water. The exothermal effect increases during cement hydration. The increase of heat is directly proportional to increased concentrations of additives in cement.

The results of determining the effect of additive on the setting time of cement paste are shown in Table 2. It has been established that introduction of additive in the amount of 0.01 – 1 % leads to a significant acceleration of cement setting time in comparison with test results of the basic samples. Under dosage of crystalline glyoxal in the amount of 0.5 % there is a significant slowdown in the setting of cement paste.

Table 2

*Setting time of cement paste with crystalline glyoxal*

Sample	Setting time	
	beginning	ending
Basic	1 h. 45 min.	4 h.
CG 0.01 %	1 h. 40 min.	4 h.
CG 0.05 %	1 h. 25 min.	4 h.
CG 0.1 %	1 h. 20 min.	3 h.30 min.
CG 0.5 %	1 h. 10 min.	>5 h.
CG 1 %	15 min.	25 min.

On the surface of cement samples with crystalline glyoxal were found the local (point) white friable formation, showing the flow of processes to form salts. Isolation of salts on the surface of the samples occurs more rapidly with increasing concentration of the crystalline glyoxal.

Upon reaching the age of 3, 14 and 28 days the samples were tested and their compressive strength was determined. The results are shown in Table 3.

As seen from Table 3, the increase of the compressive strength of samples containing crystalline glyoxal in the amount of 0.01 % and 0.1 % by weight of cement in 3 days age was 11 % and 29 % respectively, in 28 days the increase of strength of samples containing crystalline glyoxal in the amount of 0.01 % and 0.05 % was 8 % and 4 %, respectively, compared with basic samples without additives. Significant reduction in the strength properties of the cement stone is observed with the introduction of the crystalline glyoxal in an amount of 0.5 and 1 % by weight of cement, as 3-day age strength decreased by 66 %.

Table 3

*Compressive strength of cement stone with crystalline glyoxal*

Sample	Hardening time		
	3 days	14 days	28 days
Basic	40.3	60.1	73.5
CG 0.01 %	45.1	61.2	79.5
CG 0.05 %	52.0	56.2	78.7
CG 0.1 %	29.5	57.6	76.6
CG 0.5 %	13.9	46.6	56.5
CG 1 %	13.7	28.7	45.1

The findings suggest that introduction of crystal glyoxal to cement paste in amount of 0.5 and 1 % by weight of cement is inefficient; there is a decrease of strength properties in compare to basic samples. Two doses of crystalline glyoxal: 0.01 and 0.05 % by weight of cement were recommended for designing foam concrete mixtures for precast and monolithic building envelopes.

The authors gratefully acknowledge the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for financial support, integrated research project 02.G25.31.0022.

#### LIST OF REFERENCES

1. Pimenova L.N., Kudiyakov A.I. Foam concrete modified with silica gel / Vestnik of TSUAB. – 2013. – No.2. – Pp.229-233. (rus)
2. Vasilovskay N.G., Endjievskaya I.G., Kalugin I.G. Management structure of cellular fiberconcrete / News of higher educational institutions. Construction. – 2010. – No.11 – 12. – Pp.12-13. (rus)
3. Kudiyakov A.I., Steshenko A.B. Heat insulating reinforced air hardened foamed concrete / Vestnik of TSUAB. – 2014. – No.2. – Pp.128. (rus)
4. Tagnit-Hamou A., Vanhove Y., Petrov N. Microstructural analysis of the bond mechanism between polyolefin fibers and cement pastes / Cement Concrete res. – 2005. – No.2. – Pp.364.
5. Yakovlev G., Keriene J., Gailius A., Girniene I. Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes / Materials science. – 2006. – No.12 (2). Pp.147.



**STUDYING TECHNIQUES OF ALARM LOOP MONITORING AND OBSTACLES AFFECTING  
ITS NORMAL FUNCTIONING. DEVELOPMENT OF A DEMONSTRATION STAND  
«STUDYING OF ALARM LOOP» FOR TRAINING SPECIALISTS AND TEACHING STUDENTS**

A.E. Revenko, K.E. Revenko, N.V. Dem'yanenko

Scientific Supervisor: Head ANO TC «Bars» V.N. Ermoshin

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

E-mail: [b\\_albina93\\_93@mail.ru](mailto:b_albina93_93@mail.ru)

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ШЛЕЙФА СИГНАЛИЗАЦИИ И ПОМЕХ,  
ВЛИЯЮЩИХ НА ЕГО НОРМАЛЬНОЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ. РАЗРАБОТКА  
ДЕМОНСТРАЦИОННОГО СТЕНДА «ИССЛЕДОВАНИЕ ШЛЕЙФА СИГНАЛИЗАЦИИ»  
ДЛЯ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ И ОБУЧЕНИЮ СТУДЕНТОВ**

А.Е. Ревенко, К.Е. Ревенко, Н.В. Демьяненко

Научный руководитель: Начальник АНО УЦ «Барс» В.Н. Ермошин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [b\\_albina93\\_93@mail.ru](mailto:b_albina93_93@mail.ru)

***Аннотация.** Шлейф сигнализации является одной из необходимых и «уязвимых» составных частей объектовой системы охранно-пожарной сигнализации. Он представляет собой проводную линию, электрически связывающую выносной элемент, выходные цепи охранных, пожарных и охранно-пожарных извещателей с входом приемно-контрольного прибора. Одной из основных причин неустойчивой работы приборов на объекте являются нарушения шлейфа сигнализации. Они представляют собой отказ в виде обрыва или короткого замыкания в шлейфе. В данной работе был разработан демонстрационный стенд, на котором изучается и демонстрируется шлейф сигнализации и все помехи, которые влияют на работу шлейфа и вызывают ложное срабатывание сигнализации.*

The security and fire alarm systems are the most widely used, nowadays. Their application effectively solves the problem of security by technical means. Due to the wide use of modern security systems to protect facilities one requires an appropriate approach to teaching students and training of personnel able to professionally and competently design and carry out installation and commissioning works, exploit and quickly fix the appearing troubles. In this regard, the need to develop a demonstration stand was identified.

Demonstration stand completely simulates security - fire alarm, which allows demonstrating the connection and operation of an annunciator, and the work of the alarm control panels and sound sirens. Using the stand we can study and demonstrate an alarm loop and all the obstacles affecting the operation of the loop and the cause of a false alarm.

The demonstration stand is intended to demonstrate: connection of any annunciators, alarm control panels, sirens and other equipment of security and fire alarm.

On this stand "a test section of loop" is specially selected that clearly demonstrates the such leakages as: change of resistance in the loop alarm, short circuit and break alarm loops, leakage between conductors and the

impact at the alarm loop factors such as - moisture, connectors and other interference that affect the performance of the entire system of security and fire alarm.

Two multimeters for control are connected to the devices: one is used to control the current, the second - to control resistance and voltage. The annunciator is closed and the alarm loop is tested on short circuit, break, and effect of moisture and change of resistance. Resistance is not constant, but variable.

Therefore, after installation on object the personnel must carry out technical inspection on a monthly basis, as in the process of wear the contacts, where annunciators are connected, are affected by high humidity, extreme temperatures and sometimes chemically aggressive substances for a long period of time. In the contact connection of copper an oxide film is formed, which is an insulator, thereby increasing the contact resistance and leakage resistance - current in AL falls, leading to the signal "Alarm".

Table 1

Complectation of demonstration stand

№	Element	Number
1.	The control panel "Signal-VK"	1 item
2.	Light siren (bulb)	1 item
3.	Sound siren (buzzer)	1 item
4.	Toggle-switch	2 items
5.	Optical-electronic passive annunciator	1 item
6.	Connecting box	4 items
7.	Terminal device	3 items
8.	Wire KSPV 2x0.5	1 item
9.	Wire for «test section of loop»	1 item

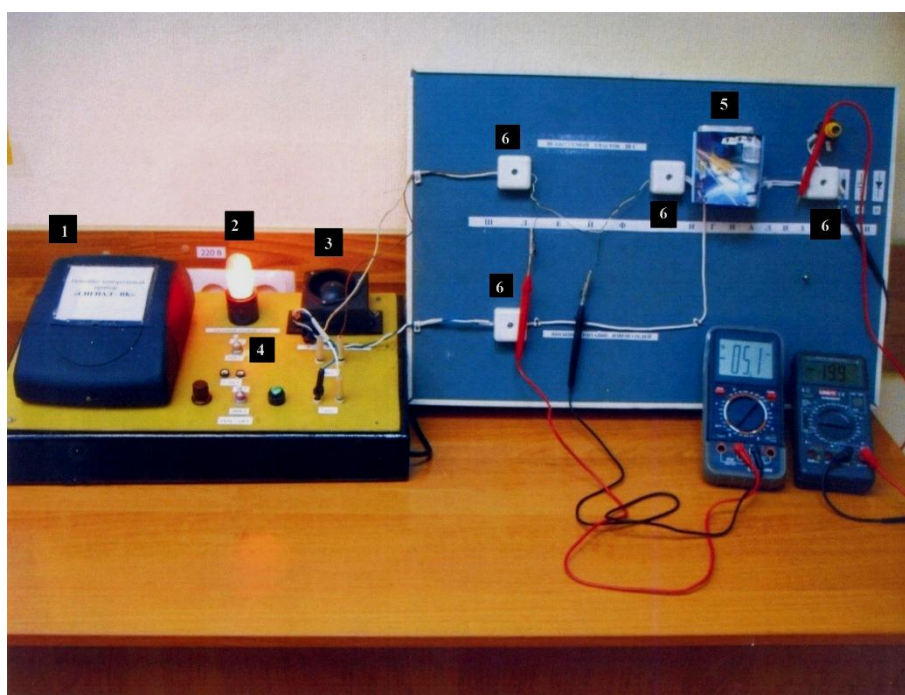


Figure 1. Demonstration stand «Studying loop of the alarm system»

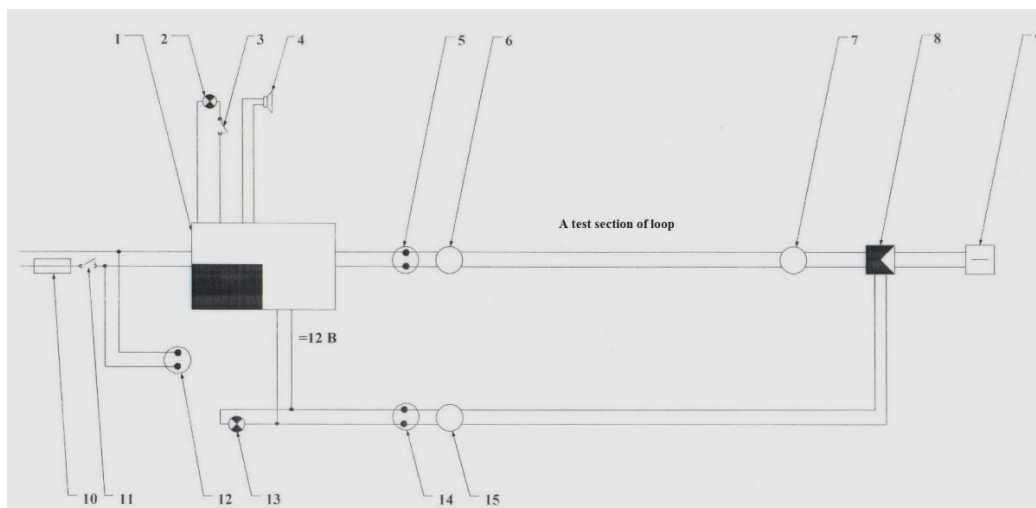


Figure 2. Schematic diagram

Table 2

Schematic diagram

№	Element
1	The control panel "Signal-VK"
2	Light siren
3,11	Toggle-switch
4	Sound siren
5	Rosette (loop alarm)
6,7,15	Connecting box
8	Optical-electronic passive annunciator
9	Terminal device
11	Fuse
12	Rosette (=12V)
13	Signal lamp
14	Rosette (220V)

## CONCLUSION

The developed stand is very useful for training specialists and teaching students. In the course of laboratory practical works it is possible to consolidate practically gained theoretical knowledge, and also to train skills of servicing the security and fire alarm system.

## LIST OF REFERENCES

1. VG Sinilov. System security, fire and fire and security alarm - 2nd ed. - Publishing center "Academy", 2004. - 352 p., Ill. ISBN: 5-7695-2108-2.1. VG Sinilov. System security, fire and burglar and fire alarm - 2nd ed. - Publishing center "Academy", 2004. - 352 p., Ill. ISBN: 5-7695-2108-2.
2. Security and fire alarm systems. House. 092 Apartment. Office: Directory / Comp. VI Nazarov, VI Rizhenko. - M.: Publishing Onyx, 2007. - 32: il.
3. Sebentsov DA, members of AN, a good IG Application Guide analogue addressable fire alarm system // M.: "System Sensor Fire Detectors. - 2006. - V. 5..

**CREATING STAND OF CCTV FOR TRAINING SPECIALISTS IN SECURITY AT NUCLEAR  
FACILITIES**

K.E. Revenko, A.E. Revenko, N.V. Demyanenko

Scientific Supervisor: Senior Lecturer A.V. Godovykh

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

E-mail: [r\\_xenon93@mail.ru](mailto:r_xenon93@mail.ru)

**СОЗДАНИЕ УСТАНОВКИ ВИДЕОНАБЛЮДЕНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ  
В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ НА ЯДЕРНОМ ОБЪЕКТЕ**

К.Е. Ревенко, А.Е. Ревенко, Н.В. Демьяненко

Научный руководитель: Ст. преподаватель А.В. Годовых

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [r\\_xenon93@mail.ru](mailto:r_xenon93@mail.ru)

***Аннотация.** Решению задач по обеспечению физической защиты ядерных материалов и режима нераспространения в наши дни уделяется пристальное внимание в ядерной энергетике. Подготовка специалистов в области безопасности является важнейшей задачей. Поскольку подготовку специалистов на самом ядерном объекте осуществлять невозможно по некоторым причинам, для выполнения этой задачи удобным является использование стендов. Целью работы являлось создание стенда видеонаблюдения.*

Today, nuclear energy is a priority approach of obtaining energy in many countries. Russia is not an exception. There is an issue of non-proliferation and physical protection of nuclear materials at nuclear facilities. For realization of physical protection at nuclear facility physical protection system is implemented.

The objectives of physical protection at nuclear facilities are the following:

- a) prevention of unauthorized activities;
- b) timely detection of unauthorized activities;
- c) slowing down penetration, detention of the offender;
- g) responding to unauthorized actions and neutralization violators to prevent unauthorized actions [1].

PPS of nuclear facilities includes a "complex of engineering tools, and organizational activities aimed at their application and improving" to prevent sabotage or theft of nuclear materials, nuclear plants and storage facilities [2].

Physical protection system is an essential tool for providing non-proliferation of nuclear materials and technologies that can be used to create nuclear weapons. To ensure safe use of nuclear energy in the near and distant future, the appropriate barriers to prevent this threat are required. Video surveillance is a mean of promoting the objectives of the physical protection of nuclear facilities.

Video surveillance is one of the most popular and effective security measures. Video surveillance systems are used not only for security objectives. Video surveillance systems are a set of instruments designed to receive and display images as well as additional devices that increase the efficiency of security systems [3].

Installation of CCTV allows achieving the following objectives:

- 1) continuous visual control of the territory as well as processes in the workplace;
- 2) recording everything by video cameras for later viewing;
- 3) performing the alarm functions through sensors installed.

The image quality is determined primarily by the television camera. It is a complete unit which is connected to the video monitor or TV and allows you to observe the area on screen at a distance from the object.

All CCTV systems can be divided into three groups taking as a criterion place and method of installation:

- internal video surveillance installed indoors;
- street surveillance installed outdoors (streets, yards, etc.);
- hidden video surveillance – cameras which are mounted unobtrusively.

Depending on the type of surveillance equipment may be analog or digital. In analog systems video recorders, multiplexers, and monitors are used and the signal that is transmitted from the camera to the monitor is a standard television signal. But analog surveillance systems have become obsolete, they are characterized by low speeds and a fuzzy picture. They were replaced by a video surveillance based on digital technologies that use binary encoding information. These technologies allow increasing the recording speed and image quality several times making it possible to add additional sensors and cameras. The cost of the digital video operation is very small.

To date, there are digital video surveillance systems, which both work in real time and allow archiving recordings produced several months ago which is not possible using analog systems. The image from the camera can be black and white as well as colored. IR camera operating in a day / night mode is the most popular one for the protection of both the facility perimeter and inside the premises [4].

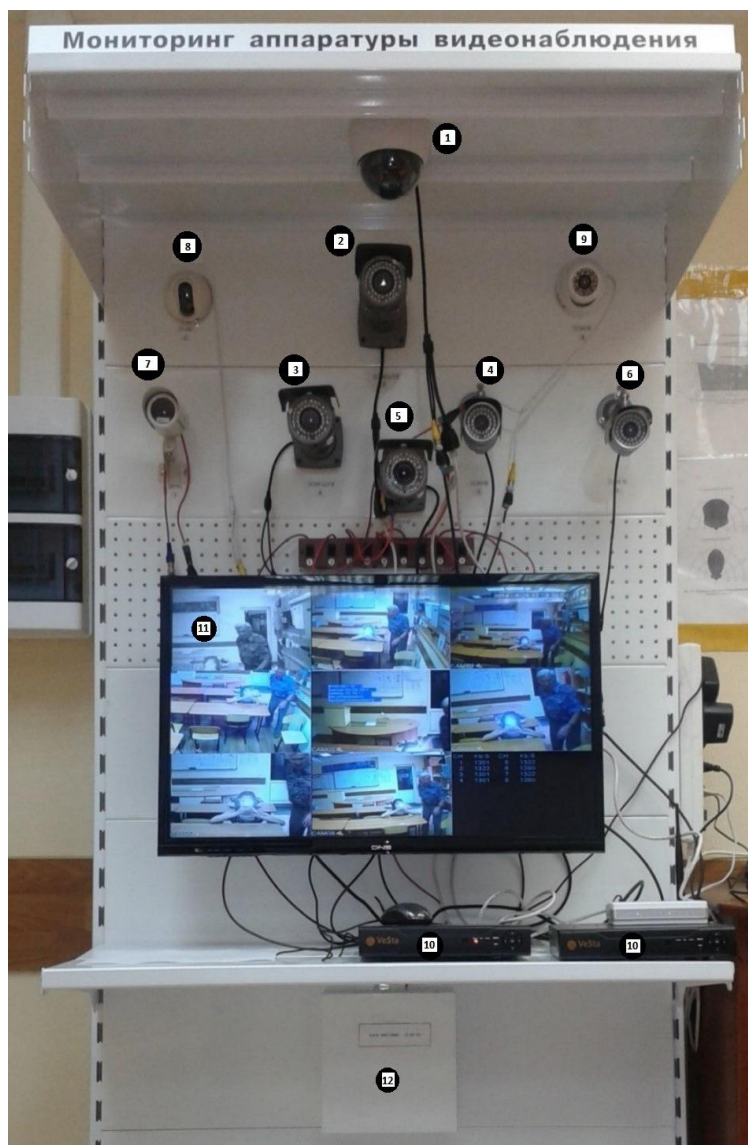
Commercially available cameras have been studied. Equipment company «Vesta» was chosen to create the stand. Elements used to create the "stand CCTV monitoring equipment" (Figure 1) are shown in Table 1.

Table 1

*Components of the stand "Monitoring equipment CCTV"*

№	Element	Quantity, pcs
1	Dome IP Camera color day / night modes VC-6207	1
2	Outdoor IP Camera with IR LED VC-6309	1
3	Outdoor Video Camera with IR LED VC-313	1
4	Outdoor Video Camera with IR LED VC-310C	1
5	Outdoor Video Camera with IR LED VC-303s	1
6	Outdoor Video Camera with IR LED VC-302s	1
7	Video Camera VC -302 C	1
8	Dome Camera with IR LED VC -200c IR	1
9	Dome Camera IR LED c VC-202s	1
10	Four Channel Hybrid DVR	2
11	Monitor	1
12	Power supply unit	1





*Figure. 1. Stand monitoring surveillance equipment organization*

**CONCLUSION.** One of the challenges in the field of physical protection is to educate students in specially equipped laboratories and train professionals working in the field of security. To solve this problem «Stand monitoring surveillance equipment» was designed and installed. This stand allows studying the principles and features of the system.

#### LIST OF REFERENCES

1. Rules of physical protection of nuclear materials, nuclear plants and storage of nuclear materials.
2. Government Decree of 19.07.2007 №456 «On approval of rules of physical protection of nuclear materials, nuclear plants and storage of nuclear materials.»
3. Orlov S. surveillance: not only the security of network solutions // Journal LAN. - 2012. - №. 12. - P. 48.
4. Ryzhov VA Design and research of integrated security systems.

**AUTOMATED HYDROCARBON TREATMENT MACHINE DESIGN**

A.A. Yurkin

Scientific Supervisors: Associate Professor, N.V. Chukhareva, Associate Professor, T.V. Korotchenko

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

E-mail: [Yurkin0660@mail.ru](mailto:Yurkin0660@mail.ru)

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

А.А. Юркин

Научные руководители: к.х.н., доцент, Н.В. Чухарева, к.ф.н., доцент, Т.В. Коротченко.

Томский Политехнический Университет, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, 634050

E-mail: [Yurkin0660@mail.ru](mailto:Yurkin0660@mail.ru)

***Аннотация.** Современное развитие нефтяной отрасли предполагает наличие ресурсоэффективных технологий, которые базируются на технических, экономических и экологических принципах. Их нарушение может привести к невозможным потерям ресурсов и нанести существенный экологический ущерб. Поэтому международные экологические стандарты ИСО 14000 предполагают повышенные виды ответственности к предприятиям, допустившим указанные нарушения. Тем не менее, нефтяные компании ежегодно несут серьезные финансовые затраты, связанные с аварийными или чрезвычайными ситуациями при транспорте нефти и нефтепродуктов. В связи с вышеуказанным, возникает необходимость в совершенствовании существующих и разработке новых эффективных и быстрореализуемых технологий локализации и утилизации нефтяных разливов.*

*Ежегодный объём, поступающих на утилизацию углеводородов с загрязнениями, требует развития высокоэффективных, недорогих и экологически безопасных технологий, которые базируются на различных физико-химических методах разделения.*

*В настоящее время существуют как зарубежные, так и Российские аналоги по очистке/утилизации нефтезагрязнений или нефтешламов. Проведённый литературный анализ позволил выявить наиболее востребованные технологии, разработанные российскими производителями.*

*Исходя из достоинств проектов разных компаний и учитывая их недостатки, авторами была предпринята попытка создания конкурентоспособной технологии импортозамещения (моделирование новой установки), с учётом требований конечного потребителя.*

The oil industry's continued progress advances the application of resource-efficient technologies based on technical, economic, and environmental principles. Violation of the above principles generally causes the loss of irreplaceable natural resources and, as a result, environmental damage. Therefore, the international ecological standards ISO 14000 aim to persuade companies to take more responsibility for violation of these principles and regulations [1]. However, financial costs annually incurred by petroleum companies because of oil and gas transportation accidents do not decline [2]. This necessitates improvements in the existing technologies and



development of new ones which would be effective in oil spill detection, elimination, and further treatment of oil sludge.

The treatment machine produced by Swedish company «Alfa Laval» has been chosen as one of the most highly positive examples (LLC «Avantage», LLC «Spetzautocom», ZAO «RusEcoProject») and foreign manufacturers (LLC «Alfa Laval», AG «MOG») [3-5] for oil sludge processing. Main characteristics of the machine are listed in Table 1. All calculations were made per one month of machine operation given that it was a five-day working week and 8-hour work day. Calculations involved the current price for oil sludge treatment (1250 rub/m<sup>3</sup>).

Table 1

*“Alfa Laval” machine characteristics*

Company	Power	Cost	Processing capacity	Treatment methods
LLC «Alfa Laval»	45 kW	13 000 000	9 m <sup>3</sup> /h	Phys-Chem-Bio
Price for a block	Cost of operation (network)	Cost of operation (field)	Total profit	Payback period
	34 560		1 800 000	7,5 months.

The advantages of Swedish project are as follows: high utilization quality of any oil products, compliance with modern environmental standards, high reliability and technical support guaranteed by the manufacturer. However, the facility discussed has some limitations: impossibility of feedstock reprocessing due to high performance and need for consumables (filter cartridges and chemical reagents).

Having considered all the advantages and limitations of “Alfa Laval” technology, authors have made an attempt to develop a new machine within import substitution framework with due regard to the listed characteristic features (Table 2).

Based on calculations which involve costs related to the proposed facility operated from different power sources, it has been revealed that one of the most effective methods to cut utilization cost is the possibility to carry out all works stationary. Depending on the operating conditions, autonomous field work will be 3-4 times more expensive.

Table 2

*Characteristics of the proposed machine*

Company	Power	Cost	Processing capacity	Purification methods
The proposed machine	15 kW	1 545 200	2 m <sup>3</sup> /h	Physical
Price for a block	Cost of operation (network)	Cost of operation (field)	Total profit	Payback period
300 000 - 450 000	11 520	47 232	400 000	4 months

Due to physical treatment methods, it has become possible to recover good quality oil from waste oil sludge with its composition being the same. This cannot be achieved in other ways. Therefore, it can be stated that the proposed treatment machine is resource-efficient and it enables to partially reprocess waste oil sludge prior to reuse or disposal. Authors have carried out the feasibility study in terms of short-term perspective (3 years) and

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

long-term perspective (10 years) of the proposed machine implementation including Swedish analogue if using only physical methods of treatment (Table 3).

Table 3

*Profit and work volume comparison for short- and long- term perspectives*

Parameters	«Alfa Laval» (1 machine)	Proposed machine (4 machines)
Processing capacity (m <sup>3</sup> /hour)	9	8
Expenses (facility assembly and energy, 3 years)	14 244 160 rubles	6 595 520 rubles
Total profit (3 years)	25 920 000 rubles	23 040 000 rubles
Volume of processed material (3 years)	51 840 m <sup>3</sup>	46 080 m <sup>3</sup>
Expenses (facility assembly and the energy, 10 years)	17 147 200 rubles	7 563 200 rubles
Total profit (10 years)	86 400 000 rubles	76 800 000 rubles
Volume of processed material (10 years)	172 800 m <sup>3</sup>	153 600 m <sup>3</sup>

The most significant findings to emerge from this study are as follows:

- ✓ the proposed project is of low cost in comparison with European analogues;
- ✓ due to high mobility and small number of staff required to operate the facility (up to 3 persons including an operator), it is possible to eliminate oil spills in-situ which, in its turn, contributes to significant cost reduction as compared with the ex-situ methods;
- ✓ having a proper financing the further development and serial production of the proposed facility will provide qualified specialists with new workplaces and contribute to addressing the issue concerning small local spills far from big refineries;
- ✓ the equipment performance is enough to utilize the wastes of a small refinery.

## LIST OF REFERENCES

1. Russian Business Consulting (RBC) [Electronic resource]: Russian Business Consulting / Electronic journal. M., 2000. URL: [http://t.rbc.ru/tyumen\\_freeneews/19/11/2014/956527.shtml](http://t.rbc.ru/tyumen_freeneews/19/11/2014/956527.shtml) (reference date 27.01.15).
2. Independent Newspaper [Nezavisimaya gazeta]. [Electronic resource]: Electronic journal. M., 2000. URL: [http://www.ng.ru/ng\\_energiya/2014-12-09/11\\_vred.html](http://www.ng.ru/ng_energiya/2014-12-09/11_vred.html) (reference date 27.01.15).
3. Storm-15 Machine. [Electronic resource]: official web site "Man oil group". URL: <http://www.manoilgroup.com/media/storm-15-ru.pdf> (reference date 17.09.14).
4. "Alfa Laval" machine. [Electronic resource]: Official site "Alfa Laval". URL: <http://local.alfalaval.com/ru-ru/key-industries/oil-refinery/pages/oil-refinery-russia.aspx> (reference date 10.09.14).
5. Patent 2434051 Russian Federation, Int.Cl. H 04 B 1/38, H 04 J 13/00. Mobile Module Unit for Utilization of Oil-Slime and Rejects of Products of Oil and Gas Processing / Il'in R.J., Luk'janov A.S., Seregin S.N., Zakhar'ev G.G., Magzanov S.I., Sidorenko V.N.; Proprietors: ZAO "Rusehkoproekt" (RU)- № 2000131736/09; date of filing 11.06.10; date of publication 20.11.11, Bull. № 32 (Part II). – 3 p.

**STUDYING OF LOW-CLINKER BINDERS' PROPERTIES**

T.B. Akhmetzhanov, G.T. Danenova, A.A. Rusanov

Scientific Supervisor: PhD T.B. Akhmetzhanov

Karaganda State Technical University

Kazakhstan, Karaganda, B.Mira., 56, 100027

E-mail: g.danenova@kstu.kz

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАЛОКЛИНКЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ**

Т.Б. Ахметжанов, Г.Т. Даненова, А.А. Русанов

Научный руководитель: к.т.н. Т.Б. Ахметжанов

Карагандинский государственный технический университет

Казахстан, Караганда, б.Мира, 56, 100027

E-mail: g.danenova@kstu.kz

***Аннотация.** В данной работе проводились исследования влияния основных технологических факторов на водопотребность и прочность вяжущих. Установлено, что прочность малоклинкерных вяжущих в условиях тепловлажностной обработки возрастает, а водопотребность снижается с ростом содержания в вяжущем клинкерной составляющей.*

Main conditions for the low-water-demand binder production are both following technological manufacturing requirements and full completion of technological process. In particular, it is achievement of conformity between dispersion, binder grain composition and dry organic modifier amount. The low-clinked binders represent special case of low-water-demand binders with the reduced amount of a clinker component. Therefore, there is the optimal modifier amount, providing maximum values of strength properties at appropriate dispersion level. According to this principle the low-clinker binders have been obtained from the waste of different source, including cindery and slag waste [1, 2]. The theoretical aspects of the matter have been already considered in the past. However, they require additional experimental confirmations and discussion.

The mineral additive quantity plays an important role in the binder properties formation process. Considering a variety of mineral additive types and properties the experiments made in this study are aimed at optimum low-clinked binder composition definition using cindery and slag waste.

Influence of the main technological factors on water requirements and binders durability was investigated during experimental work on optimization of both composition and technological parameters of obtaining low-clinked binders. Mathematical statistics approach and planning of experiment method have been used here.

Consumption of the superplasticizer C-3 (percentage of the binder clinking part mass), quantity of a mineral additive as a part of a binder (%) and a specific binder surface have been accepted as the most varied factors. The value of a specific surface has been obtained in the process of mechanochemical activation. Variation

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

factors are following:  $x_1$  –quantity of the binder clinking;  $x_2$  –consumption of the superplasticizer C-3 (percentage of the binder clinking part mass);  $x_3$  – specific surface of a binder. Planning matrix and experimental results are given in Table 1. The experiments have been performed on the mortar samples of the composition 1:3 according to GOST 310.4 requirements. Water cement relations of a normal consistence are considered as the output data. These relations reflect the influence of the studied factors on the binder water requirements, durability of compositions at compression on 1st and 28th days after steam curing on the standard mode. The binders on the basis of the Voskresensky Portland cement and the CHP-22 ash are the main object of current research.

Table 1

Planning matrix and experimental results

№	$X_1$ (%)	$X_2$ (%)	$X_3$ (cm <sup>2</sup> /gr)	Experiment results		
				Water cement relations	$R_1$ (MPa)	$R_{28}$ (MPa)
1	30	3	7000	0,35	23,1	27,5
2	10	3	7000	0,385	6,3	12,8
3	30	2	7000	0,36	26,0	35,3
4	10	2	7000	0,405	8,4	10,1
5	30	3	5000	0,335	12,7	14,3
6	10	3	5000	0,37	2,5	4,3
7	30	2	5000	0,34	13,0	17,2
8	10	2,5	5000	0,38	2,8	4,1
9	30	2	6000	0,34	23,8	31,6
10	10	2,5	6000	0,39	5,1	7,7
11	20	3	6000	0,36	10,6	13,3
12	20	2	6000	0,375	14,4	16, 0
13	20	2,5	7000	0,38	20,5	26,7
14	20	2,5	5000	0,36	8,3	13, 0
15	20	2,5	6000	0,37	16,2	20,8
16	20	2,5	6000	0,36	16,6	19,2
17	20	2,5	6000	0,37	16, 0	19,7

As a result of the experimental data processing equations reflecting the influence of the varied factors on the studied indicators of the low-clinked binder properties have been obtained. The equations (Eq.1, Eq.2) have taken into account exception of the insignificant regression coefficients (by Student's t-criterion):

$$R(28) = 16,7 + 8,69 \cdot x_1 - 1,05 \cdot x_2 + 5,95 \cdot x_3 - 1,7 \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,1 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (1)$$

$$R(1) = 11,8 + 6,3 \cdot x_1 - 0,9 \cdot x_2 + 4,3 \cdot x_3 + 1,7 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,5 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (2)$$

The validation of the received expressions on Fischer's (F) coefficient has shown their suitability for the description of initial dependences in the studied factors range. The calculated value of Fischer's coefficient  $F_p$  for  $R(28)$  equals 4.98, for  $R(1)$  is 10.7 at tabular value  $F_t=19.3$ . Thus, the condition  $F_p < F_t$  is satisfied.

The analysis of the received expressions showed that the durability of the low-clinked binders has stepped up with both mineral additive quantity increase and binder dispersion growth (regression coefficients  $b_1$  and  $b_3$  are positive). The  $b_2$  coefficient negativity testifies both optimum existence in the C-3 dosage and low-clinked binder durability decrease with increasing the C-3 superplasticizer consumption over optimum values.

Taking into account the importance of the regression coefficients it is possible to conclude that, first of all mutual influence of factors  $x_1$  and  $x_2$  has affected the size  $R(28)$ . The sign before the regression coefficient shows that with amount of cement clinked component increased the C-3 dosage has to be reduced and vice versa.

On the 1st day after steam curing the influence of a C-3 dosage on the low-clinked binder durability affects interaction with a specific surface of a binder. The increase in the dispersion of the low-clinked binders involves need of superplasticizer C-3 amount growth and vice versa. Unbalanced ratio between factors of dispersion and C-3 dosage has led to decreased durability of the low-clinked binders after steam curing or slowness of hydration rates and binder structuration, or sharp increasing water-binder relation. As the overdose of superplasticizer C-3 or the increase of water-binder first of all affects durability of solutions and concrete, as mutual influence of the specified factors on the 28th day has decreased considerably.

In conclusion the greatest values of low-clinked binders (LCB) LCB-30 have been reached at the binder dispersion 6000-7000  $\text{cm}^2/\text{g}$  and at the C-3 dosage - 2-2.5%. Calculated values of durability on the 28th day of LCB-30 are equal 28-33 MPa, the durability on the 1st day - 19-24 MPa.

For LCB-20 the optimum values of the C-3 dosage and the binder dispersion have the same limits (respectively 2-2.5% and 6000-7000  $\text{cm}^2/\text{g}$ ). Calculated values of durability are equal  $R_{28}$  - 18-23 MPa,  $R_1$  - 13-16 MPa.

For LCB-10 the C-3 dosage should be increased to 2.5-3.0%, the LCB dispersion has to be less than 7000  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Thus, maximum calculated values of the 28th day durability of LCB-10 are in the range 11.8-12.5 MPa. Daily durability after steam curing is 6.7-8.1 MPa.

The binder compositions on the basis of the Voskresensky Portland cement and the CHP-22 ash have been assigned according to GOST 310.1-GOST 310.43 standard characteristics requirements and results obtained above.

The obtained data has shown that application of coal ashes as mineral additive allows receiving the low-clinked binders on the basis of the Voskresensky Portland cement. The binders LCB-10, LCB-20 and LCB-30 have durability of 10-13 MPa, 20-26 MPa and 30-35 MPa respectively.

#### LIST OF REFERENCES

1. C.S. Poon, Ann T.W. Yu, L.H. Ng (2001). On-site sorting of construction and demolition waste in Hong Kong. Resources, Conservation and Recycling, 32 (2), 157–172.
2. C.S. Poon, S.C. Kou, L. Lam (2002). Use of recycled aggregates in molded concrete bricks and blocks. Construction and Building Materials, 16(5), 281–289.

**AUTOMATED COMPLEX FOR TRIBOTECHNICAL TESTS OF CONSTRUCTIONAL  
MATERIALS AND LUBRICANT ENVIRONMENTS**

E.V. Glinenko, K. L. Pustozarov, A.I. Chudinova

Scientific Supervisor: Associate prof., Ph.d. S.E. Bukhanchenko

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

E-mail: [evg8@tpu.ru](mailto:evg8@tpu.ru)

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ  
ИСПЫТАНИЙ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И СМАЗОЧНЫХ СРЕД**

Е.В. Глиненко, К.Л. Пустозёров, А.И. Чудинова.

Научный руководитель: доцент, к.т.н. С.Е. Буханченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [evg8@tpu.ru](mailto:evg8@tpu.ru)

***Аннотация.** Свойства и взаимодействие поверхностей твердых тел – одна из самых трудных и малоизученных областей знаний. При проектировании и эксплуатации машин не всегда используются наиболее эффективные средства снижения сил трения и износа, учитывающие конкретные условия работы из-за отсутствия требуемого научно-исследовательского оборудования. Конкретный пример именно такого оборудования представлен в этой статье. Авторы освещают читателю изобретение работников Томского Политехнического Университета, поясняют принцип действия диагностического комплекса и его схему, рассказывают о необходимости создания подобного оборудования. Статья представляет интерес для студентов и специалистов в области машиностроения, приборостроения, трибодиагностики и материаловедения.*

Today the problem of friction and wearing in various machines and mechanisms is not resolved up to the end. One of the tendencies to solve this problem is the aspiration to increase efficiency and reliability of machines. The assessment of such indicators as efficiency and reliability is in turn carried out generally by practical tests. The automated complex for tribotechnical tests of constructional materials and lubricant environments was created exactly for this purpose.



Figure 1. Appearance of the automated complex



Special attention in the work of this complex is paid to three major factors (pressure, speed of sliding and temperature) as their existence leads to frictional warming up which defines conditions of engagement of the rubbing surfaces: the deformation level (elastic, plastic, microcutting) on separate sites of surfaces determining the surface area of the actual contact, durability of adhesive communications, greasing conditions, etc.

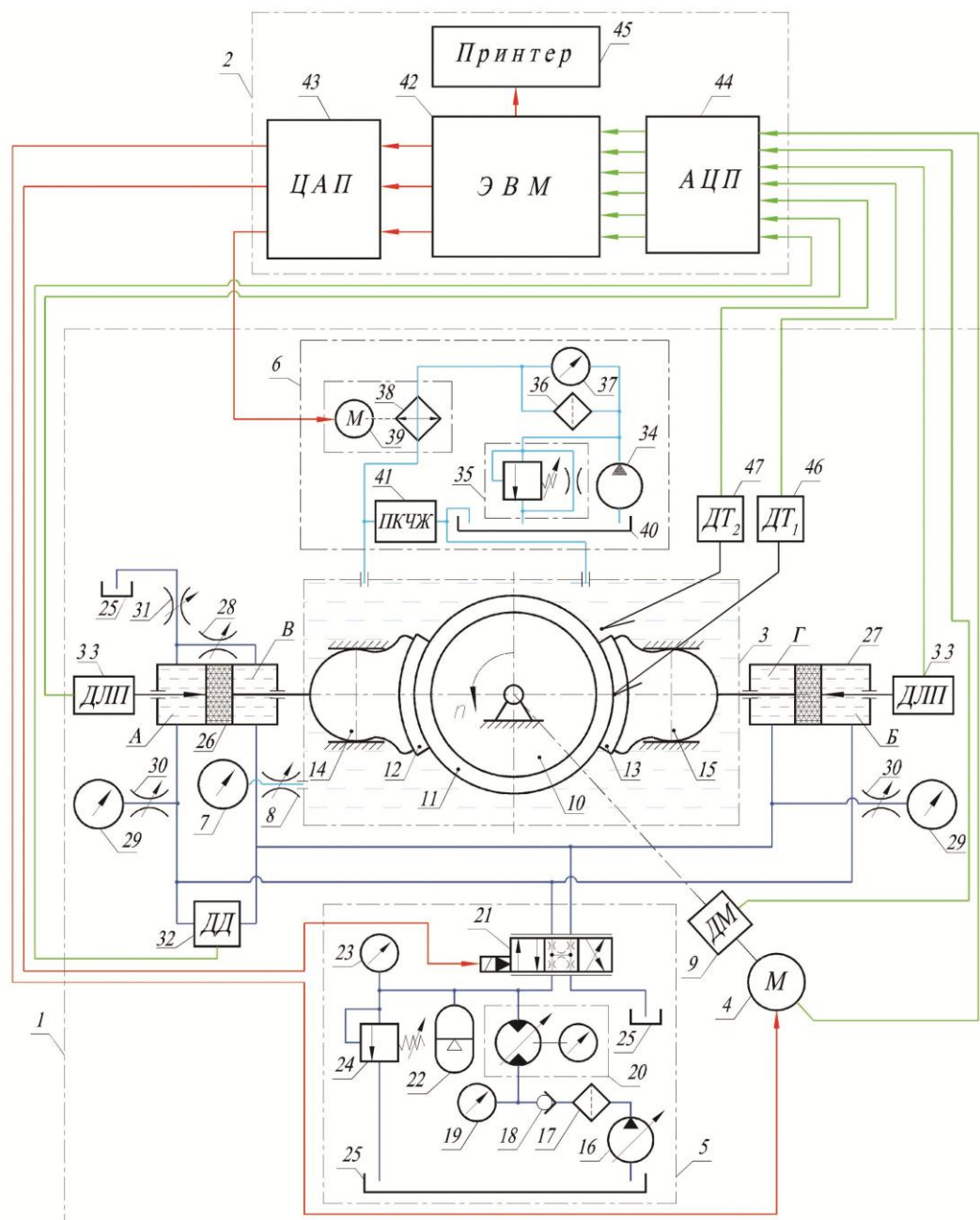


Figure 2. The schematic diagram of the automated complex

In figure 2 the design of the automated complex which consists of two main assembly units is considered: cars of friction 1 and control systems 2. The machine of friction 1 includes: flowing chamber 3; constant direct-current electric motor of the drive of the main movement 4; stressing system 5; the system of circulation, filtration and thermal control 6 of probationer lubricant environments, manometers 7, 19, 23, 29, 37 the damped adjustable throttles 8, 30, 31, the sensor of the torsion torque 9, the roller 10, the contra sample 11, blocks 12

and 13, self-established spherical supports 14 and 15, the axial-piston hydraulic pump 16, the filter 17, the backpressure valve 18, the flow meter 20, the hydro distributor 21, the pneumatic hydraulic accumulator 22, the supporting valve 24, hydro tanks 25, 40, hydraulic cylinders 26 and 27, the sensor of a dynamic pressure difference 32, the contactless sensor of linear movements 33, the unregulated hydraulic gear-pump 34, the safety valve 35, the filter 36, the radiator 38, the cooled electric motor 39, the purity of liquid control device 41, computer 42, the digital-analogous signal converter 43, the analogous-digital signal converter 44, the printer 45 and the sensors of the temperature 46, 47.

The operating principle of diagnostic complex consists of the following: before testing the roller is headed on the output end of a power shaft of bearing knot, the countersample is fixed on the roller and the blocks are set in spherical support and make camera sealing. Then in the control system by means of the computer there are created entry and boundary conditions of carrying out the test: test duration, the law of frequency rotation change of a countersample, the law of pressure change in system of loading, the frequency of speed control of sliding and normal loading, the frequency of a set information from sensors, fluctuation of temperature of the tested lubricant environment, the limit moment of friction of the examinee of a tribological coupling. Start-up of the friction machine is made next. Then the systems of the circulation system inclusion, filtration and thermal control of the probationer lubricant environment are switched on. As a result, the source of circulation gives the probationer lubricant environment on the filtering element under the constant pressure which size is regulated by the safety valve. All the information on the course of the experiment is displayed in a graphical view on the screen of computer display and registers the separate file in its random access memory which in the end of the experiment is processed by the special software product and is issued in the form of tables and schedules on the screen of the display or is printed out on paper. "More detailed description of the principle of installation action is performed in the source [1]".

Loading of the tested tribological coupling can be carried out in two modes: static and dynamic. Static loading of probationer samples is carried out by creation of pressure, constant in size, in cavities of stressing and cavities of a slacking-off. Stressing in the dynamic mode is carried out by means of stressing system. As a result, the created automated complex for carrying out tribotechnical tests of constructional materials and lubricant environments will allow making fail-safe tests and efficiency in the automated operating mode. Unfortunately, the present model of automatic complex needs completion. First of all, it concerns increase in operating speed, the expansion of frequency range of management, the reduction of weight and dimensions of installation, and also, expansions of functionality and a number of the registered parameters.

#### LIST OF REFERENCES

1. Bukhanchenko S.E. "The automated complex for tribodiagnostics of couples of friction of rotary action in the conditions which are most approached to real"//the magazine "Control. Diagnostics": 2009. No. 7.
2. Silin of A.A. Friction and its role in the technology development. – M: Science, 1983. – 176 pages.
3. Certificate of authorship. No. 1647365 (USSR). The device for testing materials for friction and wear / Yu. N. Drozdov, V. I. Klochikhin, V. P. Sergovsky. Opubl. In B. I., 1991, No. 17.
4. Certificate of authorship. No. 2073845. The loading device to the friction car for test for friction and wear of interface like shaft – blocks / S. A. Larionov, A. B. Pushkarenko. Opubl. In B. I., 1997, No. 5.

**СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НА УДАРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ  
С КАЧЕСТВОМ КОНТАКТА ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ И КРУПНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ  
В БЕТОНЕ**

А.А. Демикхова, Т.В. Фурса

Научный руководитель: д.т.н. Т.В. Фурса

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [demikhova.anna@mail.ru](mailto:demikhova.anna@mail.ru)

**THE COMMUNICATION OF THE PARAMETERS OF THE ELECTRIC RESPONSE TO IMPACT  
EXCITATION WITH QUALITY OF CONTACT OF THE CEMENT MATRIX AND COARSE  
AGGREGATE IN CONCRETE**

A.A. Demikhova, T.V. Fursa

Scientific Supervisor: Dr. T.V. Fursa

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

E-mail: [demikhova.anna@mail.ru](mailto:demikhova.anna@mail.ru)

***Annotation.** The work presents the research results of the parameters of the electric response to impact excitation of the heavy concrete samples with different quality of contact of the cement matrix and coarse aggregate. It is established that a change of the contact zone characteristics lead to the transformation of the spectra of the electric responses, shift of the spectrum towards lower frequencies and decrease in the attenuation coefficient of the energy of the electric responses.*

Бетон широко используется в конструкциях и сооружениях, имеющих важное народно-хозяйственное значение. Достоверная информация о качестве бетона позволит продлить срок службы бетонных конструкций и обеспечить их безопасную эксплуатацию. Качество бетона определяется его структурным составом [1] и технологией изготовления. Физико-механические характеристики бетона зависят от качества мелкого и крупного заполнителя, пористости цементной матрицы, качества адгезионного контакта цементного камня с заполнителем, размера заполнителя [2].

В процессе изготовления бетона сложно соблюсти полную идентичность его состава, что приводит к отклонению его физико-механических характеристик от проектных значений. Поэтому необходимо осуществлять контроль структурных характеристик бетона для решения проблем безаварийной эксплуатации бетонных сооружений.

Для решения этой задачи может быть использован метод, основанный на использовании явления механоэлектрических преобразований в гетерогенных неметаллических материалах [3, 4]. Суть метода заключается в том, что при ударном возбуждении гетерогенных неметаллических материалов возникает переменное электрическое поле. Электрическое поле возникает за счет прямого пьезоэффекта при деформации пьезовключений акустической волной, формирующейся в образце при ударном воздействии, и смещения этой же волной двойных электрических слоев на границе цементной матрицы и

заполнителя. Пьезовключения содержатся в речном песке и гравии, которые входят в состав бетона. Электрический приемник находится вблизи поверхности образца и регистрирует изменение суммарного электрического поля в зоне его расположения. Поэтому параметры электрического отклика должны надежно отслеживать процессы трансформации характеристик акустических волн при их взаимодействии со структурными неоднородностями гетерогенного материала.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния качества адгезионного контакта цементной матрицы с крупным заполнителем в бетоне на параметры электрического отклика.

Исследования выполнены с помощью лабораторного программно-аппаратного комплекса, который позволяет производить однократный нормированный по силе удар и регистрировать электрический отклик на произведенное воздействие. Ударное воздействие производится с помощью ударного устройства на основе электромагнита. Электрический отклик регистрируется дифференциальным электрическим датчиком. Сигналы с электрического датчика поступают на вход платы ввода-вывода «NI PCI-6251», совмещенной с ЭВМ.

Для проведения экспериментов были изготовлены образцы тяжелого бетона размером 100×100×100 мм с различным качеством контактной зоны. В одной партии образцов в качестве крупного заполнителя использовался чистый щебень размером 10-15 мм. В образцах другой партии использовался тот же щебень, предварительно погруженный в раствор глины и высушенный.

На рисунках 1–2 приведены сигналы, зарегистрированные при ударном возбуждении исследуемых образцов, и их спектры.

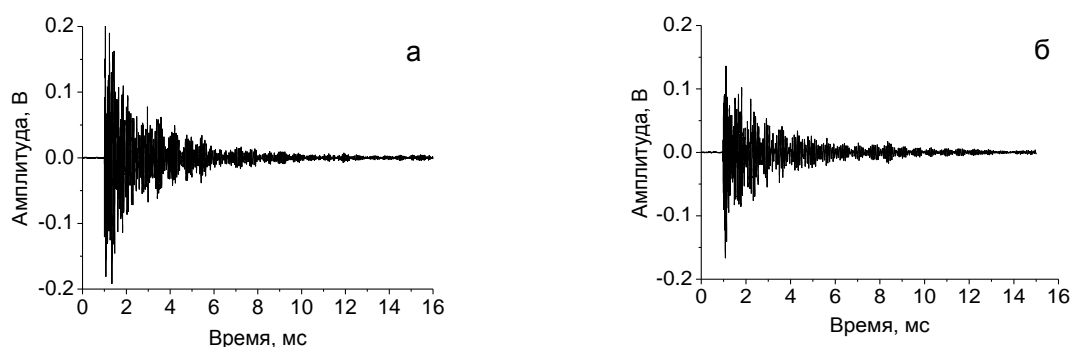


Рис. 1. Электрические отклики из образцов бетона с различным качеством контактной зоны:

а) образец с чистым щебнем; б) образец со щебнем покрытым глиной

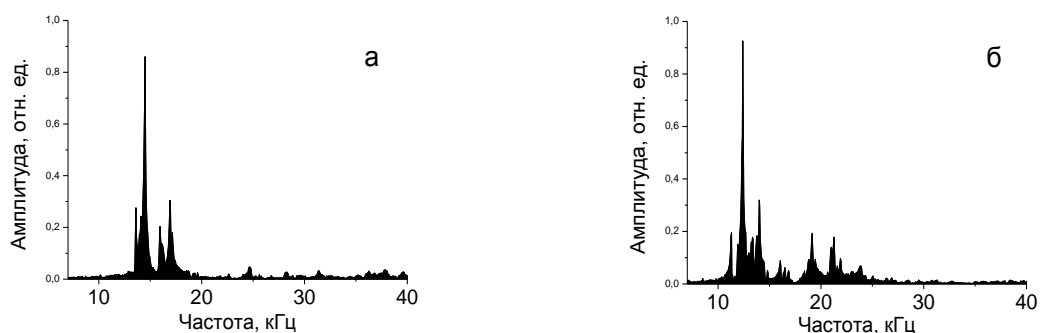


Рис. 2. Спектры сигналов из образцов бетона с различным качеством контактной зоны: а) образец с

чистым щебнем; б) образец со щебнем покрытым глиной.

С помощью стандартной программы Origin и сервисных программ, в среде программирования LabView, были определены: суммарная спектральная плотность энергии электрических откликов; центр тяжести спектральной характеристики электрических сигналов в диапазоне частот 7–40 кГц; максимальный коэффициент функции взаимной корреляции спектров сигналов со спектром эталона, наиболее близко моделирующим параметры доминирующего пика; смещение по частоте, при котором наблюдается максимум функции их взаимной корреляции в процедуре со смещением; коэффициент затухания энергии электрических откликов на основе частотно-временного анализа. Результаты обработки приведены в таблице 1.

*Таблица 1*

*Оценка качества контактной зоны с крупным заполнителем*

Параметр	Образцы с чистым щебнем	Образцы со щебнем покрытым глиной
Спектральная плотность энергии, отн. ед.	$0,42 \pm 0,12$	$0,34 \pm 0,6$
Коэффициент затухания, с <sup>-1</sup>	$475,59 \pm 13,55$	$414,59 \pm 12,66$
Коэффициент корреляции	$0,73 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,01$
Смещение, кГц	$7,26 \pm 0,12$	$8,38 \pm 0,11$
Центр тяжести, кГц	$15,60 \pm 0,25$	$15,17 \pm 0,14$

Как видно из таблицы 1 ухудшение качества адгезионного контакта цементного камня с крупным заполнителем приводит к уменьшению суммарной спектральной плотности энергии, уменьшению максимального коэффициента взаимной корреляции спектра сигнала с эталонным спектром, смещению доминирующего спектрального пика и всего спектра в низкочастотную область и уменьшению коэффициента затухания энергии электрических откликов. Следовательно, параметры электрического отклика зависят от качества контакта цементной матрицы с крупным заполнителем в бетоне и могут быть использованы для его контроля.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiong Hu, Kejin Wang. Effect of coarse aggregate characteristics on concrete rheology // Construction and Building Materials. – 2011. – V. 3. – P. 1196–1204.
2. M. Szczesniak, T. Rougelot, N. Burlion, J.-F. Shao Compressive strength of cement-based composites: Roles of aggregate diameter and water saturation degree // Cement and Concrete Composites. – 2013. – V. 37. – P. 249–258.
3. Фурса Т.В., Данн Д.Д. Механоэлектрические преобразования в гетерогенных материалах, содержащих пьезоэлектрические включения // ЖТФ. – 2011. – Т. 91. – Вып. 8. – С. 53–58.
4. Фурса Т.В., Осипов К.Ю., Данн Д.Д. Разработка неразрушающего метода контроля прочности бетона с дефектной структурой на основе явления механоэлектрических преобразований // Дефектоскопия. – 2011. – № 5. – С. 39–47.

**ПОРИСТОСТЬ НАПОЛНИТЕЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА КАК УПРАВЛЯЮЩИЙ ФАКТОР  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ**

С.С. Иноземцев, Е.В. Королев

Научный руководитель: д.т.н, профессор Е.В. Королев

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»

Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, 129337

E-mail: [inozemcevss@mgisu.ru](mailto:inozemcevss@mgisu.ru)

**POROSITY OF MINERAL FILLER FOR ASPHALT CONCRETE LIKE THE FACTOR OF  
STRUCTURE FORMATION**

S.S. Inozemtsev, E.V. Korolev

Scientific Supervisor: Dsc., Prof. E.V. Korolev

Moscow State University of Civil Engineering, Russia, Moscow, Yaroslavskoe hw. 26, 129337

E-mail: [inozemcevss@mgisu.ru](mailto:inozemcevss@mgisu.ru)

***Annotation.** The article presents the results of investigation of influence the structure of the pore space of mineral filler on structure formation processes of asphalt concrete. It is shown that the ratio of the pore volume which can participate in the process of physical adsorption components of bitumen (active pores) and which not capable of (passive pores) affects on structure formation processes of asphalt concrete. Classification pore is carried out in accordance with the law of Poiseuille. The pore structure of mineral the filler is controlled by using physico-mechanical and physicochemical modifications.*

В большинстве регионов страны наблюдается острый дефицит минерального порошка из карбонатных пород, используемого в качестве наполнителя в асфальтобетонных смесях. В последние годы с целью расширения минерально-сырьевой базы и изыскания возможностей использования местных минеральных ресурсов в ряде регионов используются различные техногенные отходы. Однако применение в составе асфальтобетона нетрадиционных наполнителей требует обоснования возможности их использования и оценки возможности получения на их основе долговечного дорожного композита.

Основное назначение минерального наполнителя, как важнейшего структурообразующего компонента, является перевод объемной фазы битума в пленочное состояние. При совмещении битума с пористым минеральным порошком происходит избирательная фильтрация компонентов битума внутрь пор: часть смол концентрируется в поверхностных микропорах, а часть масел проникает внутрь материала. В результате этого процесса будет происходить обнажение более активных компонентов битума – асфальтенов и стабильных радикалов, которые будут вступать во взаимодействие с минеральным материалом и будет образовывать более прочные связи способствующей увеличению прочности структуры и долговечности асфальтобетона [1, 2]. Однако избыточная фильтрация легких фракций битума внутрь зерен материала может приводить к обеднению вяжущего маслами, что будет способствовать ускорению процесса старения и приведет к снижению сроков службы асфальтобетона в дорожном покрытии.



Таким образом, пористость используемых минеральных материалов в качестве наполнителя в составе асфальтобетона должна быть достаточной для формирования прочной структуры асфальтобетона, но не превышать граничных значений, при которых будет происходить искусственное старение битума.

Исследование свойств кремнеземсодержащих наполнителей с различной поровой структурой (диатомит и кварцевый песок) показали, что с увеличением площади удельной поверхности закономерно увеличивается содержание активных адсорбционных центров, участвующих в физико-химических процессах взаимодействия с компонентами битумов. Однако для диатомита, обладающего разветвленной высокопористой структурой, наблюдается минимальная битумоемкость при максимальных значениях площади удельной поверхности, что свидетельствует о том, что процессы структурообразования (в смеси диатомит-битум) в меньшей степени зависят от количества адсорбционных центров.

Таким образом, закономерно предположить, что изменение структуры порового пространства минеральных наполнителей может служить управляющим фактором в процессах структурообразования органо-минеральных смесей.

Очевидно, что в процессах фильтрации легких фракций битума принимает участие не всё поровое пространство, а только открытые поры с геометрическими параметрами, обеспечивающими выполнение закона Пуазейля для цилиндрического капилляра:

$$Q = \frac{(P_1 - P_0) \cdot \pi \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot L},$$

где  $P_1 - P_0$  – перепад давления на концах капилляра ( $P_1 = \frac{2\sigma}{R} \cos(\theta)$  – капиллярное давление, в соответствии с законом Лапласа), Па;  $Q$  – секундный объёмный расход жидкости, м<sup>3</sup>/с;  $R$  – радиус капилляра, м;  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости, Па·с;  $L$  – длина капилляра, м.

Таким образом, поровое пространство минерального материала можно разделить на активную часть, в которой поры способны адсорбировать легкие фракции, и пассивную часть, в которой геометрические размеры пор не обеспечивают выполнение закона Пуазейля. Закономерно предположить, что, регулируя соотношение объемного содержания активных и пассивных пор, позволит управлять процессами структурообразования при взаимодействии битума и минерального материала.

Граница геометрических размеров (предел активности), при которых поры становятся не способными адсорбировать легкие фракции битума  $Q = 0$ , определяется из равенства:

$$\frac{\left(\frac{2\sigma}{R} \cos(\theta) - P_0\right) \cdot \pi \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot L} = 0,$$

Таким образом, радиус пор (капилляра), соответствующий пределу активности пор, при котором перестает происходить адсорбирование легких фракций, равен  $R=0$  или:

$$R = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{P_0}$$

При предположении, что легкие фракции битума полностью смачивают поверхность материала минеральной части ( $\theta = 0^\circ$ , где  $\theta$  – краевой угол смачивания) и  $\sigma = 0,0375$  Н/м,  $P_0 = 101325$  Па [3] пассивными можно считать поры с радиусом менее 740 нм.

Результаты исследования изменения порового пространства показывают, что при сохранении общей пористости диатомита в результате физико-механического измельчения происходит увеличение общего объема пор с радиусом менее 500 нм (Рис. 1). Очевидно, это связано с тем, что разрушение частиц пористого материала происходит через дефектные области – крупные поры, что приводит к снижению их общего объема, в то время как объем пор, которые не участвуют в процессах фильтрации компонентов битума, увеличивается, тем самым снижается битумоемкость материала.

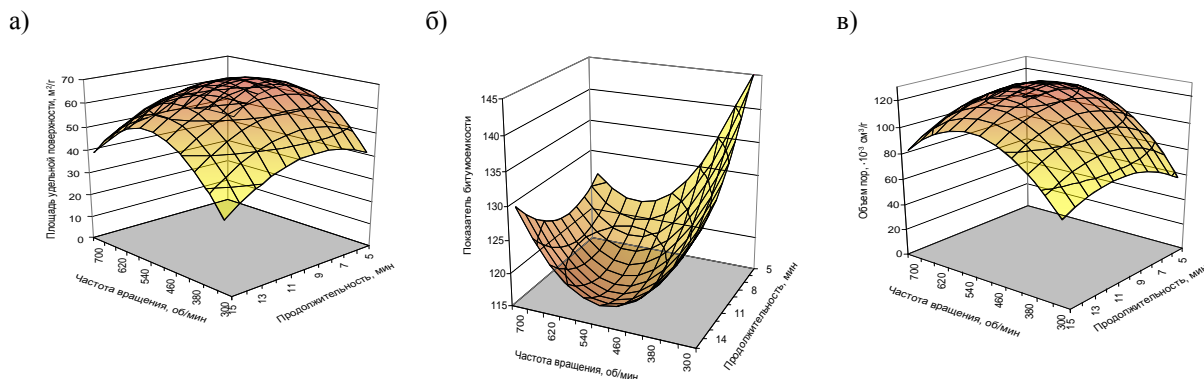


Рис. 1. Влияние режима измельчения диатомита на  
а) площадь удельной поверхности; б) битумоемкость; в) объем пор менее 500 нм

Таким образом, при подборе составов асфальтобетона с применением нетрадиционных минеральных материалов в качестве наполнителя важно учитывать содержание активных пор, способных адсорбировать легкие фракции, объем которых можно регулировать как с помощью физико-механического измельчения, так и с применением физико-химического модифицирования [4, 5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорожный асфальтобетон / Л.Б. Гезенцев [и др.] - М.: Транспорт, 1985. -350 с.-ISBN.
2. Рыбьев А.И. Строительные материалы на основе вяжущих веществ / А.И. Рыбьев. -М.: Высш. школа, 1978. - 307 с.
3. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
4. Иноземцев С.С. Модель комплексного наноразмерного модификатора / Иноземцев С.С., Гришина А.Н., Королев Е.В. // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 3. – С. 15–21.
5. Inozemtsev S.S. Mineral carriers for nanoscale additives in bituminous concrete / S.S. Inozemtsev, E.V. Korolev // Advanced Materials Research. – 2014. – V.1040. – Pp. 80-86.

**ТЕХНОЛОГИЯ ДОРОЖНО-КЛИМАТИЧЕСКОГО РАЙОНИРОВАНИЯ ТЕРРИТОРИЙ**

С.В. Ефименко, А.В. Сухоруков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Н. Ефименко

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

Е-mail: [svefimenko\\_80@mail.ru](mailto:svefimenko_80@mail.ru)

**TECHNOLOGY OF ROAD-CLIMATIC ZONING AREAS**

Sergey V. Efimenko, Alexey V. Sukhorukov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Vladimir N. Efimenko

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq, 2, 634003

Е-mail: [svefimenko\\_80@mail.ru](mailto:svefimenko_80@mail.ru)

***Annotation.** The problems of underestimation geocomplexes zonal and intrazonal character, with the regional road-climatic zone. Shows a diagram of data collection and processing phases separation zones, subzones and road areas. Recommendations on technology road-climatic zoning areas allowing for the water and thermal regime of soil subgrade.*

Действующие нормативные документы, например, СНиП 2.05.02-85\* и его актуализированная редакция СП 34.13330.2012 при проектировании автомобильных дорог не в полной мере учитывают особенности природно-климатических условий в отдельных регионах Российской Федерации. Это обуславливает недостаточный уровень эксплуатационной надежности транспортных сооружений, прежде всего, по критерию работоспособность, что приводит к существенным затратам на восстановительные ремонты дорожных конструкций. Одной из причин сложившегося положения можно считать особенность формирования действующих норм проектирования автомобильных дорог, не всегда прошедших качественную проверку на вновь осваиваемых территориях России [1].

В настоящее время в некоторых регионах Российской Федерации осуществляют работы, направленные на уточнение границ дорожно-климатических зон, к сожалению, они носят локальный характер. Необходимость подобных исследований обусловлена, прежде всего, несовершенством существующего деления территории страны на дорожно-климатические зоны. Недостаточная разработанность критериев оценки однородности и целостности выделяемых дорожных районов, правил выбора элементов наблюдения и их учета, назначение территориального распространения географических границ, а также разнородность приемов сбора и обработки исходных данных препятствуют эффективному принятию решений, предлагаемых специалистами к применению в организациях дорожной отрасли [2, 3].

Решение задач, связанных с районированием отдельных территорий, например, для целей, связанных с проектированием автомобильных дорог, исследователи реализуют, как правило, путем применения опыта покомпонентного наложения схем распространения геокомплексов зонального, а зонального, интразонального и регионального характера. Отечественный и зарубежный опыт разработки принципов

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

дорожного районирования [4, 5, 6] показывает, что рациональный учет территориальных природно-климатических условий может базироваться на применении таксономической системы: «зона – подзона – дорожный район». Так, территория США [7], разделена на 97 физико-географических районов по несущей способности грунтов и их изменению под влиянием увлажнения, в Германии с 1986 г., согласно RStO [8], применяются типовые конструкции дорожных одежд под ту или иную нагрузку для отдельных районов страны, отличающихся по природно-климатическим условиям. В этой системе таксон «дорожный район» соответствует генетически однородной территории, характеризующейся типичными, свойственными только ей климатом, геологией, рельефом местности и другими условиями [4].

Придерживаясь изложенного принципа территориального деления в соответствии с техническим заданием Федерального дорожного агентства (Государственный контракт от 24.09.2012г.) специалистами ТГАСУ выполнено районирование территории административных образований, расположенных в Западной Сибири.

Методика уточнения территориальной дислокации границ дорожно-климатических зон в системе «зона – подзона – район» включает несколько этапов исследований [2]. Первый этап направлен на формирование информационной базы для моделирования показателями геокомплексов зонального и интразонального характера. К зональным признакам относят климатические условия, определяющие протекание водно-теплового режима грунтов земляного полотна автомобильных дорог региона (средние, максимальные и минимальные температуры воздуха, количество и сезонное распределение осадков, испарение с поверхности суши [9], высоту снежного покрова, глубину и скорость промерзания земляного полотна автомобильных дорог, влагообеспеченность территории). Интразональные природные факторы могут существенно изменяться в пределах территории каждой зоны. Среди подобных признаков можно считать: рельеф местности, гранулометрический состав грунтов и др. Показатели, учитываемые при районировании, назначают на основе полевых и лабораторных исследований, учёта особенностей водно-теплового режима грунтов земляного полотна автомобильных дорог, а также по справочным источникам применительно к опорным пунктам, под которыми понимают населенные места на территории исследования, находящиеся вблизи от гидрометеорологических станций.

Второй этап исследований по дорожному районированию отдельных территорий можно реализовать либо за счет покомпонентного наложения схем распространения элементов геокомплексов, либо с привлечением математических приемов обработки характеристик, включенных в информационную базу. Особенности решения задач второго этапа детально изложены в работе [1].

Третий этап работы направлен на корректировку положения границ районов, подзон и зон смежно расположенных административных образований на значительных по площади территориях регионального характера. При этом, как и для реализации второго этапа районирования предложено математическое решение [2], позволяющее более полно отобразить естественную пространственную дифференциацию ландшафтной оболочки, обеспечить высокий уровень однородности выделяемых в системе «зона – подзона – район» территорий.

Четвёртый этап дорожного районирования предполагает назначение комплекса расчётных значений тех или иных параметров, применяемых при проектировании, строительстве, ремонте и содержании

автомобильных дорог, применительно к территориям, выделенным в процессе уточнения распространения линий границ с применением таксонометрической системы «зона–подзона–район».

При этом научная новизна предлагаемого подхода к дорожному районированию заключается в выделении однородных территорий в региональных административных образованиях по комплексу природных и климатических условий с учетом закономерностей и связей, учитывающих особенности протекания водно-теплого режима грунтов земляного полотна на существующей сети автомобильных дорог [9], с последующим насыщением выделенных районов уточнённым комплексом расчётных значений глинистых грунтов земляного полотна для расчёта дорожных одежд.

Основываясь на результатах многолетних исследований по оценке влияния природно-климатических условий на состояние сети автомобильных дорог западно-сибирского региона можно предположить, что предлагаемый нами методический подход к уточнению границ дорожно-климатических зон может способствовать обеспечению требований к качеству проектирования и строительства транспортных сооружений и, соответственно, снижению эксплуатационных затрат в течение периода их функционирования.

*Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 14-07-00673 А).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efimenko, S.V. The Outline of Road Building Climatic Zoning in Western Siberia / S.V. Efimenko, V.N. Efimenko, A.O. Afinogenov // Vestnik TSUAB. English version appendix to № 4, 2013, №№ 1–3, 2014 – Tomsk, 2014. – №1 – С. 78-84.
2. A. Yankovskaya Structurization of Data and Knowledge for the Information Technology of Road-Climatic Zoning/ A. Yankovskaya, Sergey Efimenko, Dmitrii Cherepanov // (Applied Mechanics and Materials Vol. 682 (2014)) Selected, peer reviewed papers from the V International Scientific Practical Conference “Innovative Technologies and Economics in Engineering”, May 22-23, 2014, Yurga, Russia pp.561-566
3. Efimenko V.N. Application of information systems in road-climatic zoning, V.N. Efimenko, S.V Efimenko, A.V. Sukhorukov, A.E. Yankovskaya, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 71 (2015) 012049.
4. Сиденко, В.М. Автомобильные дороги (Совершенствование методов проектирования и строительства) / В.М.Сиденко, О.Т.Батраков, М.И.Волков и др. – Киев: Будивельник, 1973. – 278 с.
5. Zapata, C.E., Houston, W.N. «Calibration and Validation of the Enhanced Integrated Climatic Model for Pavement Design» /NCHRP report 602/ Washington, 2008, 63 p.
6. Russam, K. and J. D. Coleman (1969) “The Effect of Climatic Factors on Subgrade Moisture Conditions,” Geotechnique, Vol. XI, No. 1, March 1961, pp. 22–28.
7. «Filing system» of physiographic units helps to resolve local design criteria «Highway Res. News», 1973, №51 – pp. 42 – 60.

8. Richtlinien für die Standartisierung des Oberbaues von Verkehrsbauwerken RStO 01. – Ausgabe, 2001.
9. Efimenko, S.V Using Mathematical Models to Provide Reliability of Transport Facilities, S.V Efimenko, A.V. Sukhorukov, O.V. Konyayeva, Advanced Materials Research Vol. 1085 (2015), Selected, peer reviewed papers from the XI International Conference on Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD-2014), April 22-25, 2014, Tomsk, Russia P.507-512.



**АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ИЗГИБУ С КРУЧЕНИЕМ**

В. А. Вольховский, С. А. Арзамасцев

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.В. Родевич

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [vitalia182@mail.ru](mailto:vitalia182@mail.ru)

**ANALYSIS OF STRESS-STRAIN STATE OF REINFORCED ELEMENTS SUBJECTED BEND  
AND TORSION**

V. A. Volkhovskiy, S.A. Arzamastsev

Scientific Supervisor: Associate Professor., Ph.D. V.V. Rodevich

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: [vitalia182@mail.ru](mailto:vitalia182@mail.ru)

***Annotation.** The information presented in this paper are of testing technique of reinforced elements subjected bend and torsion. The paper then covers a variety of aspects that may be of concern in performing dynamic analyses and in the modeling of structures.*

Каркасное домостроение в нашей стране зарекомендовало себя как самодостаточное направление строительной отрасли, обладающее значительным количеством преимуществ. Это индустриальность, экономичность, снижение объема монолитных работ, возможность возведения в зимний период времени с резко отрицательными температурами и, разумеется, свобода планировочных решений.

Наряду с достоинствами каркасных зданий существуют сложные вопросы проектирования ответственных конструкций. К таким конструкциям относятся и несущие ригели перекрытия каркасных зданий, проектированию которых должно уделяться особое внимание. Данные конструкции могут работать не только на изгиб, но и в случае одностороннего нагружения воспринимают крутящий момент. Однако, сегодня вопрос динамического расчета конструкций актуален как никогда, и связано это с развитием строительства в сейсмоопасных районах.

Для исследования работы железобетонных элементов, работающих на изгиб с кручением, разработана программа экспериментальных исследований, предусматривающая испытание четырех серий образцов, по три образца в серии. Первая и вторая серии образцов испытаны на действие статической нагрузки, при этом отношение крутящего момента к изгибающему принято  $k_m=0,4$  и  $k_m=0,7$  соответственно. Третья и четвертая серии испытаны на действие кратковременной динамической нагрузки с отношением моментов  $k_m=0,4$  и  $k_m=0,7$  соответственно. Данные отношения выбраны при анализе проведенных ранее исследований [1-3].

Конструкция образцов для всех четырех серий выбрана одинаковой, и представляет собой железобетонный элемент прямоугольного сечения с размерами 200 x 100 мм и длиной 2030 мм см. рис. 1. Продольное армирование выполнено из 2 стержней диаметром 14 мм арматуры класса А500С в нижней

зоне и 2 стержней диаметром 8 мм арматуры класса А500С в верхней зоне. Поперечная арматура выполнена в виде замкнутых хомутов из арматуры диаметром 6 мм класса А200. Тело конструкции выполнено из тяжелого бетона класса по прочности В25 на сжатие. Образцы запроектированы с запасом по нормальному и наклонному сечениям с коэффициентом запаса 2 и 6,2 соответственно. Изготовление образцов выполнено на производственной площадке ООО «ЗКПД ТДСК» с точным воспроизведением всех обязательных технологических процессов, связанных с изготовлением железобетонных конструкций.

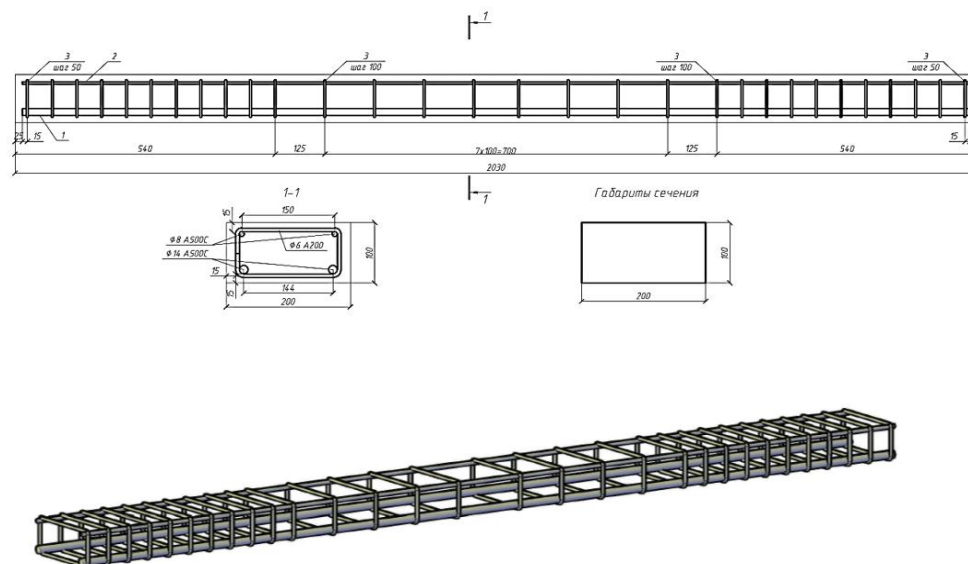


Рис. 1. Конструкция и общий вид пространственного каркаса опытного образца

Проектирование образцов осуществлялось в соответствии с нормативными требованиями СП 63.13330.2012 «Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения», согласно которому максимальный крутящий момент, воспринимаемый сечением, зависит от величины изгибающего момента, вызванного этой нагрузкой:

$$T \leq T_0 \sqrt{1 - \left( \frac{M}{M_{ult}} \right)^2}$$

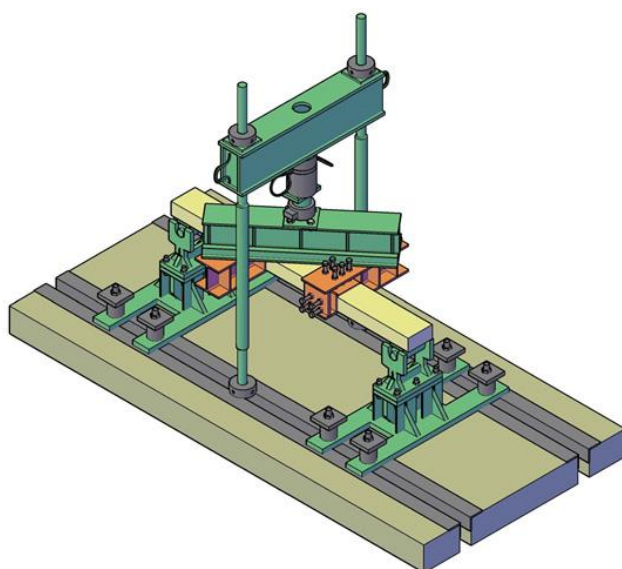
Тогда определение расчетной разрушающей нагрузки происходит методом последовательного вычисления обоих параметров и сравнения с расчетной величиной:

Таблица 1

Определение разрушающей расчетной нагрузки

Нагрузка, Р (кН)	Изгибающий момент, М (кН·м)	Крутящий момент, Т (кН·м)	$T_0 \sqrt{1 - \left( \frac{M}{M_{ult}} \right)^2}$ , (кН·м)
9,72	5,832	2,43	2,459460439
9,74	5,844	2,435	2,454320396
9,76	5,856	<b>2,44</b>	<b>2,449158967</b>
9,78	5,868	2,445	2,443976016

Расчетная схема опытного образца представляет собой однопролетную шарнирно опертую балку с расчетным пролетом 1,8 м. Нагружение балки осуществляется через систему траверс, балок и тяжей, обеспечивающую приложение нагрузки с заданным эксцентриситетом для создания крутящего момента. Общий вид экспериментального стенда на статическое воздействие представлен на рис. 2. При испытании образцов производились измерения деформаций на боковых поверхностях бетона, а также на продольных и поперечных стержнях арматуры. Для измерения деформаций арматуры использованы тензометрические датчики марки КФ 5П1-20-100-Б-12 с базой 20 мм в количестве 12 штук, примененные в соответствии с известным устройством [4]. Измерение деформаций на поверхности бетона производилось при помощи тензометрических датчиков марки PL-60-11 с базой 60 мм в количестве 6 шт. Также при испытаниях измерялись углы закручивания конструкции в двух сечениях при помощи двух пар прогибомеров. Экспериментальный образец был установлен на тензометрические опоры, что позволило определить опорные реакции в конструкции на всех этапах нагружения.



*Рис. 2. Модель и общий вид экспериментального стенда*

Полученные результаты экспериментальных исследований позволят определить напряженно-деформированное состояние железобетонных элементов, работающих на изгиб с кручением, при статическом и кратковременном динамическом нагружении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коуэн Г.Д. Кручение в обычном и предварительно напряженном железобетоне. – М., 1972– 104 с.
2. Меркулов Д.С. Прочность и деформативность составных железобетонных конструкций при изгибе с кручением: Дис... канд. техн. наук. – Курск, 2009. – 160 с.
3. Сафонов А.Г. Расчет прочности железобетонных конструкций при кручении с изгибом: Дис... канд. техн. наук. – Орел, 2009. – 166 с.
4. Пат. 76117 РФ. МПК8 G01B 7/016. Тензометрическое устройство для измерения деформаций арматуры железобетонных конструкций / В.С. Плевков, Г.И. Однокопылов, Д.Ю. Саркисов, О.Ю. Тигай, Г.М. Исмаилов. Заявлено 07.04.2008; Опубл. 10.09.2008, Бюл. № 25. – 4 с.

**ПРИМЕНЕНИЕ ОБОЛОЧЕК С ВНУТРЕННИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ В ГЕОТЕХНИЧЕСКОМ  
СТРОИТЕЛЬСТВЕ**

Т.И. Чернова, Н.Я. Цимбельман

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Н.Я. Цимбельман

Дальневосточный федеральный университет,

Россия, г.Владивосток, о. Русский, б. Аякс, 10, Е-915, 690922

E-mail: ch\_t\_i@mail.ru

**APPLICATION OF THIN SHELLS WITH INFILL IN GEOTECHNICAL ENGINEERING**

T.I. Chernova, N.Ya. Tsimbel'man

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.Ya. Tsimbel'man

Far Eastern Federal University, Russia, Vladivostok, Russkiy island, Ajaks 10, E-915, 690922

E-mail: ch\_t\_i@mail.ru

***Annotation.** This article describes two types of structure: thin cylindrical shell with infill and cellular cofferdam. The design conditions for the two types are provided. The solution for the choice a theory of calculation for the shells depending on the dimensions is proposed in this paper.*

В современном строительстве (гидротехническом, промышленном, гражданском и транспортном) возникает необходимость модернизации существующих портов и строительства новых оградительных сооружений в связи со значительным ростом объёмов производства, расширением поставок угля, газа и др. Поставленные задачи могут быть решены с использованием различных модификаций оболочек с внутренним наполнителем - массивных несущих конструкций, в которых наполнитель (грунт, бетон или иной сыпучий либо связный материал) занимает значительный объём всего сооружения, а удерживающая наполнитель оболочка выполнена из прочного материала (железобетон, стальной шпунт или стальной лист, полимерные материалы).

В строительстве наиболее широкое применение нашли такие оболочечные сооружения гравитационного типа с наполнителем как:

- *цельные стальные цилиндрические оболочки*, заполненные крупнообломочным грунтом (широко применяются в Японии, России и странах Европейского союза). Состоят из двух основных элементов – оболочки, заполненной грунтом, и надстройки. В качестве материала оболочки может использоваться сталь, железобетон, некоторые виды полимерных материалов. Соотношение основных габаритов конструкции – диаметра и высоты ( $H/D$ ) оболочки находится в пределах  $1,2 \div 1,5$ .

- *оболочки из отдельных шпунтов*, вместе образующих замкнутую оболочку, внутреннее пространство которой также заполняется грунтом крупной фракции (применяются строительными компаниями США и некоторых стран Юго-Восточной Азии). В зависимости от условий планировки и требований к проектированию оболочки из шпунта разделяют на три основные группы: оболочки-диафрагмы (устраиваются путём соединения отдельных прямолинейных сегментов или цилиндрических арок, используются для сооружений небольших габаритов с соотношением высоты к ширине  $H/D \leq 1$ );

цилиндрические оболочки (или полукруглые оболочки, соединённые между собой криволинейными элементами, используются для сооружений с соотношением  $H/D = 1 \div 1,5$ ); оболочки, имеющие в плане форму листа клевера (представляют собой четыре криволинейных сегмента, скреплённых между собой под углом  $120^\circ$  и усиленных поперечной диафрагмой).

Целесообразность выбора типа конструкции проектируемого сооружения зависит от:

- инженерно-геологических условий участка строительства;
- доступности материалов и оборудования;
- требуемой формы и размеров сооружения;
- технологии строительства.

Расчётные модели цельных оболочек с наполнителем и оболочек из шпунта строятся на основе одних и тех же базовых положений теории оболочек. Как правило, для описания напряженно-деформированного состояния наполнителя используется модель упругого тела, трактуемая наполнитель как однородную среду, для которой соблюдается линейная зависимость между напряжениями и деформациями.

В зависимости от габаритов оболочки и особенностей загрузки могут быть использованы различные расчётные модели, основанные на трёх основных возможных видах напряженно-деформированного состояния конструкции: безмоментного (Бидерман, 1977; Гуревич, 1969), полубезмоментного (Власов, 1962) и моментного (Цурпал, 1988).

Работа оболочки большого диаметра с внутренним наполнителем наиболее полно описывается применением полубезмоментной теории, для которой разработаны приближённые численные методы решения, являющиеся весьма трудоёмкими (Кюмминг, 1960; Овесен, 1962; Власов, 1962). При этом значительное увеличение толщины стенки оболочки приводит к тому, что грунт наполнения перестаёт оказывать влияние на прочность оболочки, а обеспечивает устойчивость, увеличивая собственный вес конструкции. В результате при определённой толщине оболочка может быть рассчитана по более простой схеме защемлённой пустотелой балки кольцевого сечения.

Предлагается решение быстрого выбора теории расчёта оболочки в зависимости от заданных габаритов сооружения (соотношения  $R/\delta$ , где  $\delta$  – толщина оболочки,  $R$  – радиус оболочки) и наличия внутреннего наполнителя. Для анализа результатов выбраны максимальные напряжения, возникающие в наиболее нагруженных зонах конструкции. Для анализа определено отношение нормальных напряжений в сжатой зоне конструкции, вычисленных по полубезмоментной теории (использован метод конечных элементов (МКЭ) для оболочки, жёстко закреплённой на основании, при этом учтено влияние внутренней засыпки - грунта), к напряжениям по моментной теории (расчёт как для пустотелой балки, жёстко закреплённой на основании):  $\Delta = \sigma_{об.}/\sigma_{б.}$  ( $\sigma_{об.}$  – напряжения оболочки (полубезмоментная теория),  $\sigma_{б.}$  – напряжения балки (упрощённая расчётная схема)).

В результате определён диапазон размеров оболочек, для которого на стадии предварительных вычислений допустимо применение менее трудоёмкой упрощённой теории расчёта (рис. 1).

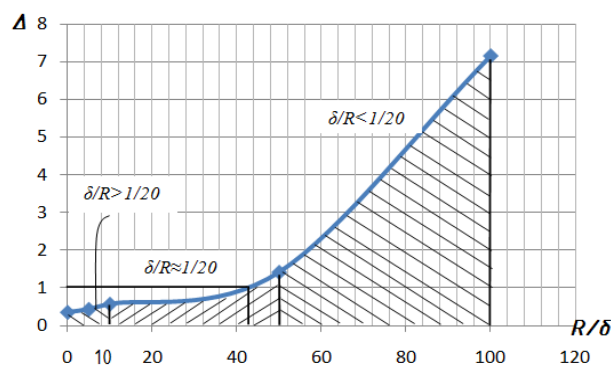


Рис. 1. Соотношение напряжений в оболочке, вычисленных по двум расчётным теориям, в зависимости от размеров оболочки

Получены интервалы применимости теорий расчёта:

- при соотношении  $R/\delta \in (1;10)$  оболочечная конструкция может быть рассчитана по упрощённой балочной теории, при этом следует принимать во внимание существование значительного запаса несущей способности ( $\Delta \approx 0,4 \div 0,6$ );
- при  $R/\delta \in (10;50)$  напряженно-деформированное состояние оболочечной конструкции можно определять по балочной теории, при этом для  $R/\delta \approx 50$  напряжения, определённые по балочной теории близки к значениям напряжений, полученных в результате расчёта по полубезмоментной теории;
- при  $R/\delta > 50$  расчёт по балочной теории не может быть применён;
- для диапазона  $R/\delta > 50$  (тонкостенные оболочки) даже для предварительных вычислений следует применять трудоёмкую полубезмоментную теорию расчёта.

Анализ исследований оболочечных конструкций показывает необходимость формирования общей методики расчёта, которая создала бы условия для широкого применения сооружений из оболочек с упругим наполнителем для устройства защитных сооружений (в гидротехническом строительстве), а также при решении задач вертикальной планировки местности (в промышленном, гражданском и транспортном строительстве). Теория расчёта должна основываться на анализе совместной работы оболочки с внутренним наполнителем, учитывать краевые эффекты и обеспечивать сохранение эксплуатационных качеств оболочечных конструкций при действии статических и динамических нагрузок.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бидерман В.Л. Механика тонкостенных конструкций. – М.: Машиностроение, 1977. – 488с.
2. Власов В.З. Избранные труды. Т. I. – М.: АН СССР, 1962. – 380с.
3. Гуревич В.Б. Речные портовые гидротехнические сооружения. – М., 1969. – 416с.
4. Кюмминг Е.М. Цилиндрические оболочки из шпунта и доки. – Американское общество гражданских инженеров, 1960.
5. Овесен Н.Л. Цилиндрические оболочки из шпунта, методы расчёта и моделирования. – Дания: Институт Геотехники, 1962.
6. Цурпал И.А. Соппротивление материалов. Лабораторные работы. – К.: Высшая школа, 1988. – 245с.



**НОВОЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ КОМПОЗИТОВ СПЕЦИАЛЬНОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ**

А.Н. Гришина

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.В. Королев

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, 26, 129337

E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru

**NEW RADIATION-PROTECTIVE BINDER FOR SPECIAL-PURPOSE COMPOSITES**

A.N. Grishina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.V. Korolev

Moscow State University Of Civil Engineering, Russia, Moscow, hw. Yaroslavsoye, 26, 129337

E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru

**Annotation.** The present work is devoted to the examination of new radiation-protective binder for special-purpose composite materials. The mixture for such advanced binder is developed. It includes portland cement together with special component – barium hydrosilicates. The latter are micro-sized mineral admixture which is synthesized by means of low-temperature sol-gel process. The parameters of early structure forming process, including normal consistency setting time, are studied. Physical, mechanical and other operational properties of the developed binders are determined.

В настоящее время происходит активное развитие атомной энергетики во Франции, Великобритании, США, Китае, России и других странах. По прогнозам аналитиков увеличение мощностей АЭС к 2030 г. составит от 17 до 94 % [1]. Указанное требует разработки новых более эффективных и долговечных радиационно-защитных строительных материалов. В работах [2] показано, что одним из способов повышения эффективности радиационно-защитных бетонов является использование специальных вяжущих веществ. Однако их фактическое производство и применение осуществляется крайне редко, а для изготовления специальных бетонов используется портландцемент.

Повышение радиационно-защитных свойств цементного камня возможно за счет изменения его химического состава и плотности структуры получаемого материала. Эти свойства цементного камня, при прочих равных условиях, возможно изменить применением добавок, регулирующих поровую структуру материала и минеральных добавок, содержащих элементы с высокой атомной массой. Такие добавки целесообразно разделить на химически активные и инертные. К химически активным добавкам относятся гидросиликаты бария [3]. При совмещении цемента с минеральной добавкой на основе гидросиликатов бария получается композиционное вяжущее. В зависимости от рецептуры синтеза состав добавки на основе гидросиликатов бария изменяется [4] и поэтому свойства получаемого вяжущего так же будут изменяться.

Исследования нормальной густоты разработанного композиционного вяжущего (таблица 1) показывают, что при варьировании содержания гидросиликатов бария изменение нормальной густоты

вяжущего имеет сложный характер, зависящий от количества кремниевой кислоты, являющейся побочным продуктом синтеза гидросиликатов бария.

Таблица 1

Нормальная густота композиционного вяжущего

Содержание гидросиликатов бария, %	Содержание осадителя, %				
	60	70	80	90	100
5	0,30	0,30	0,29	0,29	0,28
10	0,31	0,33	0,31	0,30	0,29
20	0,32	0,32	0,32	0,31	0,31
30	0,33	0,32	0,32	0,31	0,33
40	0,34	0,34	0,33	0,32	0,34

Сроки схватывания вяжущего определяют возможность его использования для изготовления строительных изделий. Изменение сроков схватывания вяжущего (таблица 2) также имеет сложный характер. Так, введение 5 % гидросиликатов бария, полученных осаждением, с использованием 100 % осадителя (хлорида бария), незначительно замедляет схватывание. При увеличении их количества происходит ускорение схватывания вяжущего.

Таблица 2

Сроки схватывания композиционного вяжущего

Содержание гидросиликатов бария, %	Количество осадителя для синтеза гидросиликатов бария, %				
	60	70	80	90	100
5	155/230	170/245	190/255	230/280	255/300
10	140/160	120/175	150/200	190/240	210/270
20	75/120	70/105	90/120	170/210	80/150
30	35/65	45/75	75/95	95/115	30/50
40	25/35	35/60	55/75	75/95	25/40
Примечание – в числителе указано начало схватывания, мин; в знаменателе – конец схватывания, мин					

Особенности структурообразования оказывают влияние на прочность формирующейся структуры (рис. 1): в зависимости от количества добавки прочность материала изменяется согласно экстремальной зависимости. Это указывает на протекание двух процессов формирования прочности – конструктивного и деструктивного: прочность при введении небольших количеств добавки увеличивается, а при увеличении содержания добавки – снижается. Максимальная прочность достигается при введении 10 % гидросиликатов бария от массы цемента, полученных с применением 90 % осадителя.

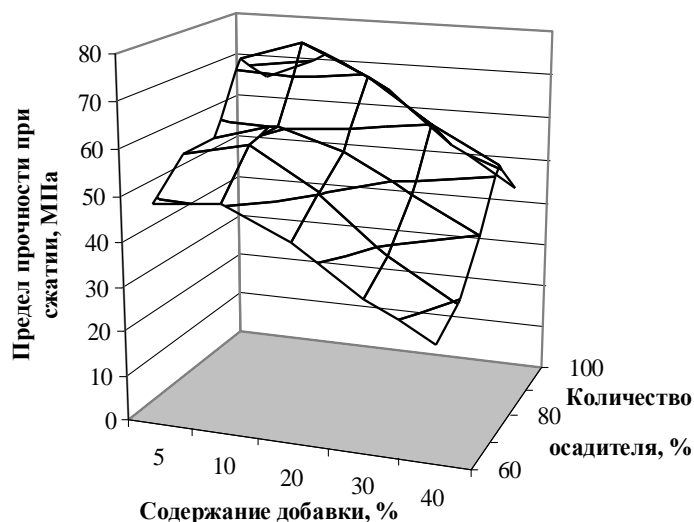


Рис. 1. Прочность искусственного камня на композиционном вяжущем

Исследования радиационно-защитных свойств разработанного вяжущего показывают, что эффективность использования микроразмерных гидросиликатов бария имеет экстремальный характер в зависимости от их количества, что определяется как химическим составом, так и плотностью камня из композиционного вяжущего. Эффективность ослабления гамма-излучения зависит от условий эксплуатации: так при  $E_\gamma = 0,1$  МэВ применение микроразмерной добавки позволяет повысить эффективность ослабления гамма-излучения до 80 %. Однако, при увеличении энергии излучения до  $E_\gamma = 0,5 \dots 1,0$  МэВ применение композиционных вяжущих нецелесообразно.

Таким образом, разработано новое композиционное вяжущее, состоящее из портландцемента и гидросиликатов бария. Установлены его основные свойства. Показано, что введение гидросиликатов бария приводит к увеличению нормальной густоты вяжущего и сокращению сроков схватывания, а также существенному повышению прочности (до 75 %), радиационно-защитные свойства (линейный коэффициент ослабления гамма-излучения) вяжущего возрастают при  $E_\gamma = 0,1$  МэВ до 80 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пергаментчик Б.К. Проблемы и перспективы строительства АЭС // Вестник МГСУ. – 2014. – №2. – С. 140–153.
2. Машкович В.П., Кудрявцева А.В. Защита от ионизирующих излучений. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 128 с.
3. Гришина А.Н., Королев Е.В. Выбор бариевого наполнителя для радиационно-защитных материалов // Материалы VIII Международной конференции молодых ученых «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов». – Пенза : ПГУАС. – 2013. – С. 48 – 53.
4. Grishina A.N., Korolev E.V., Satuykov A.B. Products of reaction between barium chloride and sodium hydrosilicates: examination of composition // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. – 1040. – P. 347-351.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ МЕСТОПОЛОЖЕНИЯ ОКНА В ПРОЕМЕ СТЕНЫ  
НА ТЕПЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ

С.Г. Качаева, Е.В. Петров

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Е.В. Петров

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [petrov@tsuab.ru](mailto:petrov@tsuab.ru)

INVESTIGATION THE INFLUENCE OF LOCATING WINDOW IN THE WALL  
ON THE THERMAL PERFORMANCE OF FENCING STRUCTURES

S.G. Kachaeva, E.V. Petrov

Scientific Supervisor: Associate Prof. Ph.D. E.V. Petrov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: [petrov@tsuab.ru](mailto:petrov@tsuab.ru)

**Annotation.** *This article considers the problems connected with the influence of the location of a window block along the wall thickness on the value of thermal losses through window slopes of external structure.*

Одним из основных направлений современной энергетической политики государства является экономия топливно-энергетических ресурсов за счет снижения тепловых потерь через наружные ограждающие конструкции при эксплуатации зданий и сооружений. В связи с этим наметилась тенденция перехода на энергосберегающие технологии с целью сохранения природных ресурсов путем увеличения сопротивления теплопередаче наружных ограждающих конструкций [1–3]. Одним из эффективных решений, позволяющим реализовать повышенные требования по теплозащите являются современные конструкции окон [4, 5].

Однако данные конструкции имеют недостаток, заключающийся в том, что устанавливаемые в наружные стены зданий современные окна часто имеют узкие оконные коробки. И этот факт нельзя не учитывать при рассмотрении их совместной работы, так как в результате эксплуатации зданий с узкими оконными коробками возникают повышенные тепловые потери через оконные откосы наружных стен [7–9]. Поэтому, исследование теплового режима узлов сопряжений оконных блоков с наружными стенами имеет важное практическое значение. При установке светопрозрачных конструкций в наружной стене без каких-либо дополнительных мероприятий по утеплению оконных откосов, через них возникают дополнительные тепловые потери. Кроме этого, оконный блок оказывается размещенным в зоне пониженных температур, и потери тепла через оконные откосы идут в толщу стены с низкими температурами, что приводит к понижению температуры внутренней поверхности откосов ниже температуры точки росы и выпадению на их поверхности конденсата (рис. 1, б). Это, в свою очередь, ведет к увеличению тепловых потерь через оконные откосы. Таким образом, учет совместной работы наружной стены и окна имеет не только санитарно-гигиеническое, но и экономическое значение, так как это напрямую влияет на тепловые потери через ограждающие конструкции. Оценка эффективности различных решений выполнена на основе расчета температурных полей узлов сопряжений оконных

блоков с наружными стенами (рис. 1, б). На основе проведенных расчетов определено влияние толщины оконной коробки на тепловой режим сопряжений оконных блоков с наружными стенами. На основе полученных значений температур по внутреннему откосу в зависимости от толщины оконной коробки, видно, что имеет место существенное изменение температуры. Например, температура поверхности оконного откоса в месте стыка окна со стеной при толщине оконной коробки 60 мм равна  $3,2^{\circ}\text{C}$ , то есть является достаточно низкой, что в свою очередь может привести к возникновению конденсата в месте стыка окна и наружной стены. При увеличении толщины оконной коробки до 120 мм температура в стыке в данной точке увеличивается до  $7,0^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, данным путем, то есть увеличением толщины оконного блока, можно избежать возникновения конденсата в стыке. Следует отметить, что указанные значения температур получены при расчетной температуре наружного воздуха минус  $39^{\circ}\text{C}$ , что бывает в течение зимнего периода непродолжительное время.

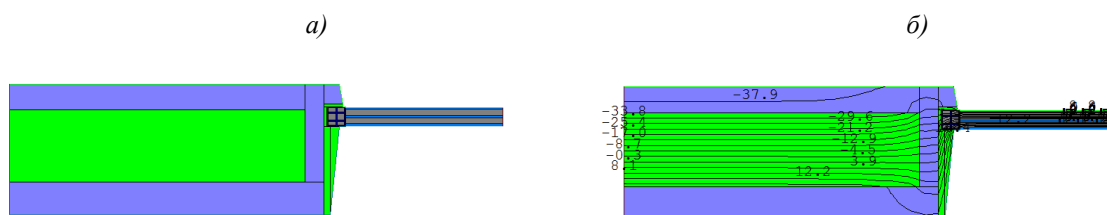


Рис. 1. Схема разбивки наружного ограждения (а) и распределение изотерм (б)

На основе полученных данных были рассчитаны дополнительные тепловые потери через наружные ограждения (поверхность стены и оконные откосы) при различных толщинах оконной коробки по сравнению со стеной без оконного проема (рис. 2). По результатам расчетов установлено, что применение современных оконных конструкций с узкими оконными коробками ведет к увеличению тепловых потерь через наружные ограждающие конструкции на 15...25%. Кроме толщины оконного блока, на тепловой режим сопряжений оконных блоков с наружными стенами и на тепловые потери влияет местоположение окна по толщине стены. По результатам расчетов установлено, что чем ближе оконная конструкция расположена к середине стены, тем меньше тепловые потери и выше температура оконного откоса в месте стыка окна со стеной.

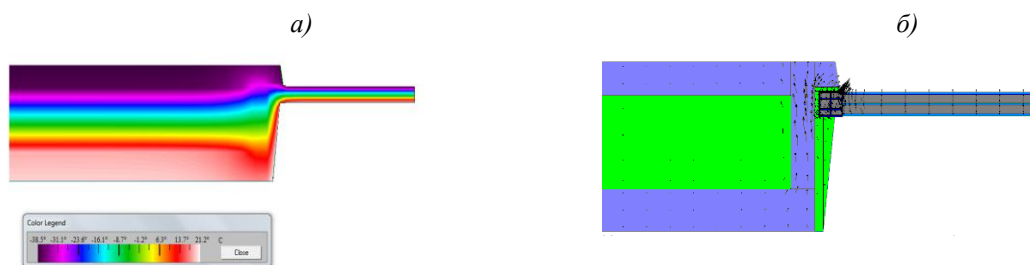


Рис. 2. Распределение температур (а) и тепловых потоков (б) по толщине стены

Также немаловажным фактором, влияющим на тепловые потери, является способ утепления наружной стены. В работе были рассмотрены различные варианты утепления стены: с наружной стороны; с внутренним утеплителем, расположенным в толще стены; а также устройство термовкладыша в толще стены и утепление внутреннего и наружного откоса. По результатам расчетов установлено, что применение дополнительного утепления приводит к существенному увеличению температуры внутреннего откоса наружной стены до  $12...14^{\circ}\text{C}$  по сравнению со стеной без утепления. Это в свою

очередь, ведет к существенному снижению тепловых потерь через поверхность стены и оконные откосы на 20...65%. Наиболее эффективным и менее затратным способом является утепление оконного откоса с внутренней стороны.

Таким образом, на основе проведенных исследований, можно сделать следующие выводы. Применение узких оконных коробок в стенах ведет к существенному увеличению тепловых потерь через оконные откосы. Оптимальным местоположением для установки оконной конструкции по толщине стены является расположение ее ближе к середине стены с точки зрения минимума тепловых потерь. Проведенные расчеты позволили определить, что применение различных способов утепления наружной стены ведет к существенному повышению температуры оконного откоса и уменьшению тепловых потерь через боковые оконные откосы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Е.В. Исследование процессов теплопередачи через наружные ограждающие конструкции // Инновационные технологии и экономика в машиностроении: сборник трудов V Международной научно-практической конференции: в 2-х томах / Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во НИ ТПУ, 2014. – Т.2. – С.227–230.
2. Петров Е.В. Исследование теплопередачи через наружные ограждающие конструкции // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. Приложение № 12. Проблемы строительства и архитектуры. Часть 1. – Новочеркасск, 2006. – С. 122–125.
3. Петров Е.В. Влияние различных факторов на тепловые характеристики оконных заполнений: Дисс...канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 172 с.
4. Полезная модель 24495 РФ, МКИ Е 06 В 3/66. Оконный блок / А.И. Гныря, Е.В. Петров, В.И. Терехов, М.И. Низовцев (РФ). – 2002101784/20; Заявлено 21.01.2002; Опубл. 10.08.2002; Приоритет 21.01.2002, Бюл. № 22 // Изобретения. Полезные модели. – 2002. – № 22. – С. 647.
5. Гныря А.И., Низовцев М.И, Петров Е.В., Терехов В.И. Термическое сопротивление заполнений оконных блоков // Известия высших учебных заведений. Строительство. –1998. –№ 11–12. – С. 90–94.
6. Nizovtsev M.I., Terekhov V.I., Gnyrya A.I., Petrov E.V. Experimental investigation of the effect of heat release in an interglass space on the thermal characteristics of the a glazed windows // Heat Transfer Research. – 2002. – Т.33, №5–6. – С. 334–341.
7. Низовцев М.И., Терехов В.И., Петров Е.В., Гныря А.И. Влияние обогрева межстекольного пространства на сопротивление теплопередачи стеклопакета // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 1999. – № 11. – С. 74–79.
8. Гныря А.И., Низовцев М.И, Петров Е.В., Терехов В.И. Использование обогрева межстекольного пространства для повышения теплотехнических характеристик окон с тройным остеклением // Строительные материалы. –2000. – № 11. – С. 10–12.
9. Гныря А.И., Петров Е.В., Терехов В.И., Низовцев М.И. Экспериментальное исследование влияния тепловыделения в межстекольном пространстве на тепловые характеристики окна // Тепломассообмен ММФ–2000; Том I: Конвективный тепломассообмен: Труды IV Минского международного форума по тепломассообмену. – Минск. – 2000. С. 369 – 375.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫРАБОТКИ СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА В АГРЕГАТАХ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов

Научный руководитель: к.т.н. В.И. Кузьмин

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

**RESEARCH OF PROCESSES OF ELABORATION SILICATE FUSION IN UNITS OF  
LOW-TEMPERATURE PLASMA FROM TECHNOGENIC WASTE**O.G. Volokitin, V.V. Shekhovtsov

Scientific Supervisor: PhD V. I. Kuzmin

Tomsk State University of Architecture and Building

Russia, Tomsk, Solyanaya Square 2, 634003

E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

***Annotation.** In article the main physical and chemical processes when receiving high-temperature silicate fusions are considered. Results of the X-ray diffraction analysis of the studied raw materials are given in an initial state and melting products.*

При плавлении силикатов происходят сложные физико-химические процессы, которые начинаются до плавления шихты и протекают за счет диффузии в твердой фазе, отдельные компоненты которой находятся в высокодисперсном состоянии и имеют большую поверхность соприкосновения. В процессе воздействия высококонцентрированных тепловых потоков, а так же Омического нагрева, за счет электропроводности расплава, вследствие диффузионных процессов в расплаве происходит выравнивание химического состава, удаление пузырьков газа, расплав гомогенизируется.

Плазменные технологии, используемые 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 получении высокотемпературных силикатных расплавов из техногенных отходов.

В качестве исходных материалов для получения расплавов использовались продукты сжигания горючих сланцев провинции Далянь (Китай), и зола ТЭЦ г. Северск (Томская область), полученная после



сжигания каменного угля. Химический состав указанных сырьевых материалы содержат более 50 %  $\text{SiO}_2$ , который является основным стеклообразователем. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  находится в пределах от 23 до 36 мас. %.  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  от 0,9 до 9 мас. %. Модуль кислотности используемых техногенных отходов значительно выше модуля кислотности традиционного сырья для получения минерального волокна. Модуль кислотности один из основных характеристик волокна. Высокий модуль кислотности положительно влияет на химическую и термическую стойкость волокна, т. е. на его долговечность. С уменьшением модуля кислотности возрастает склонность к кристаллизации – долговечность уменьшается [3].

Исследования по применению низкотемпературной плазмы для получения силикатного расплава при производстве минеральных волокон выявили ряд особенностей при конструировании плавильного агрегата. С учетом этих особенностей была разработана экспериментальная плавильная печь для получения высокотемпературных силикатных расплавов плазменным методом [4].

Высокое содержание в золе и продуктах сжигания горючих сланцев  $\text{SiO}_2$ , предопределяет их использование в качестве сырьевого материала при получении силикатных расплавов и производстве на их основе минеральных волокон. Зола после сгорания твердого топлива (каменный уголь) на тепловых электростанциях по содержанию  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  относят к кислым золам. Минералогический состав исследуемых сырьевых материалов, оценен рентгеновским методом (рис. 1,2). Исследования показали, что в сырье в различном соотношении встречаются все основные минералы силикатов (пироксены, плагиоклазы и оливины).

Силикаты, входящие в состав золы, представляют собой неорганические соединения, основной структурной единицей которых являются изолированные или связанные друг с другом кремнекислородные тетраэдрические группы. По современным представлениям, силикаты как химические соединения занимают промежуточное положение между основными солями кислот и сложными оксидами [5].

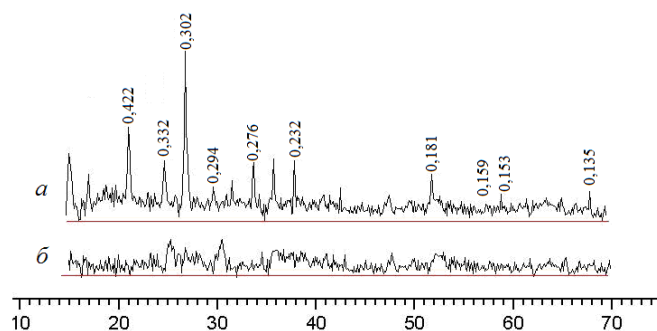


Рис. 1. Рентгенограммы: а – золы; б – продукта плавения золы

Рентгенофазовый анализ золы показал (рис. 1, а), что главные отражения рентгеновской дифракции соответствуют межплоскостным расстояниям, характерным для кварца ( $d = 0,332; 0,302; 0,276$  нм), алюмосиликатных анортитоподобных соединений ( $d = 0,294; 0,153; 0,232$  нм), соединений пироксенового типа ( $d = 0,181; 0,159; 0,135; 0,422$  нм).

Следующим объектом рентгеноструктурного анализа стали продукты после сжигания сланцев, являющиеся наиболее тугоплавкими из всех исследуемых материалов.

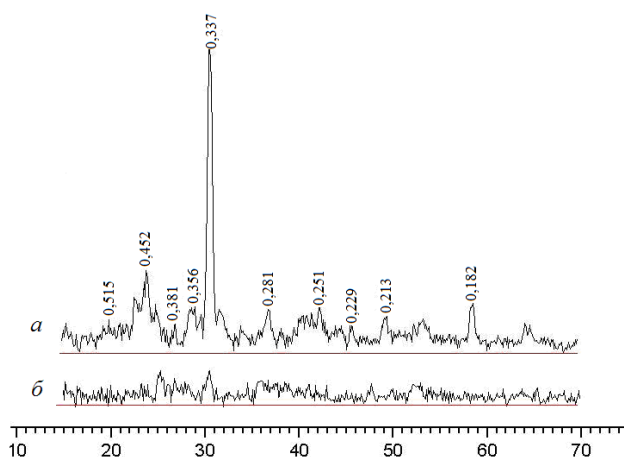


Рис. 2. Рентгенограммы: а – продукта сжигания сланцев;  
б – продукта плавления отходов горючих сланцев

Наряду с основными фазами кварца ( $d = 0,515; 0,452; 0,381; 0,182$  нм), характерными для всех материалов силикатной группы (рис. 2 а), присутствуют фазы алюмосиликатных соединений ( $d = 0,337; 0,281; 0,251$  нм), а также волластонитоподобных соединений ( $d = 0,356; 0,229; 0,213$  нм). Наличие большого количества различных силикатов в отходах горючих сланцев подтверждает данные о полиминеральности исследуемого сырья.

В результате проведенных исследований, были получены высокотемпературные силикатные расплавы из золошлаковых отходов и отходов горючих сланцев, обладающие необходимой для выработки качественных химически стойких минеральных волокон температурой и вязкостью. Установлено, что указанные расплавы могут быть использованы для получения минерального волокна с использованием низкотемпературной плазмы. Установлено что мощности плазменного генератора достаточно для получения высокотемпературных силикатных расплавов.

**Работа частично поддержана грантом РФФИ 15-38-50068 мол\_нр**

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрипникова Н. К. Электроплазменная установка получения минерального волокна из тугоплавких силикатсодержащих материалов / Н. К. Скрипникова, А. А. Никифоров, О. Г. Волокитин // Стекло и керамика. – 2008. – №11. – С. 14-16.
2. Абияка А.Н. Оценка активности взаимодействия компонентов стекольной шихты при термообработке по содержанию стеклофазы // А.Н. Абияка [и др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2009. Т. 52. № 12. – С. 72-75.
3. Джигирис Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416с.
4. Патент РФ №.2355651 Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава. Волокитин О.Г. Тимонов Е.В., Волокитин Г.Г., Никифоров А.А., Чибирков В.К.
5. Горшков В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федотов. – М.: Высш. шк. – 1988. – 400 с.

**НАЗВАНИЕ СТАТЬИ: ЭФФЕКТИВНАЯ УРБАНИСТИКА: ПРОЕКТ ПЕРСПЕКТИВНОГО  
РАЗВИТИЯ ПРОСПЕКТА МИРА В ГОРОДЕ ТОМСКЕ**В. В. Челухоева, А.М. Якимова

Научный руководитель: старший преподаватель. И.Д. Верёвкина  
Томский Государственный Архитектурно - Строительный Университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: [chelukhoeva@mail.ru](mailto:chelukhoeva@mail.ru)

**ABSTRACT TITLE: TIMES NEW ROMAN, 10 PT, BOLD**V.V. Chelukhoeva, A.M. Yakimova

Scientific Supervisor: Sen. Lec. I. D. Verevkina  
Tomsk State University of Architecture and Building  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: [chelukhoeva@mail.ru](mailto:chelukhoeva@mail.ru)

***Annotation.** In the XXI century, the city changing faster and faster. Population growth and new demands require the introduction of other standards of living. Inefficient urbanism creates problems all citizens. Because of this, the economy suffers, quality of life, work efficiency. Design of urban spaces, taking into account the interests of the urban population, it is an essential element of urban design. Modern man is no longer enough shopping streets, he needed parks, playgrounds and public areas. Streets also have to meet changing requirements. They should not only be corridors for traffic, but also space for all. The basic principle of the new trends of modern urban design - the idea that the streets are public space and are a little more than just a place to traffic.*

В XXI веке города меняются все быстрее. Рост населения и новые запросы требуют введения иных стандартов жизни. Неэффективная урбанистика создает проблемы всем горожанам. Из-за этого страдает экономика, качество жизни, эффективность труда. Дизайн городских пространств, учитывающий интересы городских жителей, становится важнейшим элементом проектирования городов. Современному человеку уже недостаточно улиц с магазинами, ему нужны парки, игровые площадки и общественные зоны. Улицы же должны отвечать изменяющимся требованиям. Они должны быть не только коридорами для дорожного движения, но и пространством для всех. Основной принцип новых трендов современного проектирования городов - идея о том, что городские улицы являются общественным пространством и представляют собой несколько больше, чем просто место для движения транспорта [1].

В данной работе рассмотрены новейшие и разнообразные проекты и подходы к дизайну городских улиц, которые также могут быть реальными примерами для нашего города, в частности микрорайона Каштак. Ведь нам всем хочется жить в красивых и безопасных городах.

Для начала, хотелось бы отметить, что проект городской улицы должен учитывать потребности пешеходов, водителей, велосипедистов и пассажиров общественного транспорта. Будучи самыми важными в городе общественными пространствами, улицы зачастую все же используются недостаточно

эффективно. Любая улица не только обеспечивает перемещение по городу, но и играет серьезную роль в жизни городов и их сообществ, поэтому идея нашего проекта заключается в объединении общественного пространства с транспортной артерией.

Так как городская планировка разделяет город на зоны в соответствии с деятельностью, которую осуществляет человек, она, в свою очередь, определяется характеристиками того или иного места, способом организации пространства и стилем. Транспортные узлы, к примеру, представляют собой места, где люди надолго не задерживаются, хотя эта важная часть городской инфраструктуры могла бы быть более благоустроенной и играть куда более важную роль, причем не только для пассажиров, но и для всего общества. Что если транспортный узел стал бы своеобразным фундаментом, основой, на которой бы строилось общение людей в социуме? Тогда бы он использовался обществом как некое связующее звено в социальном смысле.

Проанализировав ситуацию на территории микрорайона Каштак, мы выявили следующее: так как район является жилыми и на данной территории преобладает большое количество школ и детских садов, то основной проблемой выступает нехватка рекреационных зон для молодежи и маломобильных слоев населения, отсутствие современных и неординарных мест общественного досуга; неприспособленность пешеходных путей для пожилых людей, людей с ограниченными возможностями и мам с маленькими детьми.

В обычный день Каштак – это целое скопище общественного транспорта и частных автомобилей, медленно пробирающихся вдоль проспекта Мира. Пешеходная часть улицы не использует весь свой потенциал пространства для передвижения и в то же время отдыха. Также существующие треугольные участки, находящиеся на пересечении проспекта Мира с улицами 79 Гвардейской Дивизии, Интернационалистов и Ференца Мюнниха не используется в полной мере всеми теми людьми, которые проходят мимо него каждый день. Здесь немного возможностей для пешеходов и ни следа зелени. А ведь этот простаивающий кусок земли мог бы быть куда полезнее.

Одним из ярких примеров реорганизации пространства является проект парка Хай Лайн в Нью-Йорке. Архитектурные и градостроительные решения, предложенные авторами этого «навесного» парка иллюстрируют, как без внедрения дополнительных технологий преобразить пришедшую в упадок промышленную территорию с учетом исторических и практических целей. Еще вчера надземная железная дорога High Line, проходившая через индустриальные кварталы Манхэттена, носила роковое название «авеню смерти». Сегодня это динамично развивающийся урбан парк, зеленая артерия, которая стрелой мчится через весь город. Проект можно с уверенностью назвать примером «живой архитектуры». Некогда самый грязный промышленный район превратился в функциональное пространство, в котором нуждается любой мегаполис [2].

Вдохновленные небывалым успехом проекта High Line Park, власти Лондона объявили конкурс проектов на обустройство новой парковой зоны в районе Nine Elms вдоль Южного берега Темзы. Идея состояла не в том, чтобы скопировать увиденное в Нью-Йорке и перенести его на новое место, а в том, чтобы привести город в равновесие с природой и людьми. Планируется, что вдоль пешеходной дорожки посадят деревья и всяческие травы, устроят места для посиделок и инсталляции, посвященные истории района. Судя по картинкам, сделано это будет с характерной для англичан экстравагантностью [3].

Также городские изменения коснулись города Мар дель Плата в Аргентине. Реконструкция проводилась на оживленной деловой и торговой улице Калле Гюем. В качестве первого шага по

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

изменению вида улицы вначале были проведены работы в одном из кварталов с целью тестирования принятого варианта; затем реконструкции подвергнутся остальные восемь кварталов. Такая проверка результатов пилотного проекта позволит муниципалитету измерить эффект от произведенных изменений и внести необходимые коррективы перед проведением остальных проектов. В качестве части тестового периода протяжением в 1 месяц, на улицах будут проведены повторные исследования и интервью [4].

Что касается нашей стратегии, то она состоит в том, чтобы дать больше возможностей людям для встреч и общения, а также физически соединить различные виды общественного транспорта в один центральный узел, создав при этом на островках оживленное публичное место. Наш проект состоит из следующих компонентов:

- усовершенствование пешеходных переходов на перекрестках с созданием угловых пространств для велосипедных парковок;
- создание уличных посадочных мест;
- улучшение пешеходного пространства вдоль улицы;
- организация зон, расположенных вдоль тротуара со столиками предприятий общественного питания и общественными местами для отдыха со столами, стульями, лавками, городскими лаунджами, зонтами с защитой от солнца и зелеными насаждениями для озеленения улицы и для создания зоны безопасности между пешеходами и дорожным движением.

Тем самым мы предлагаем углубить существующую территорию. Это сделает видимым всё движение общественного транспорта и при этом позволит свету и воздуху проникать на площадь. Такой подход также улучшит условия для движения пешеходов, которым сегодня приходится переходить проезжую часть. Организация треугольных площадей с садом, элементами благоустройства, арт-объектами и кафе, позволит жителям микрорайона Каштак найти свое место для отдыха и приятного времяпрепровождения. Новая панорама проспекта Мира повысит возможности для визуального контакта, в частности позволит людям более легко находить друг друга, а также наслаждаться видами города. Рутинный поход из пункта А в пункт В сможет превратиться в приятную прогулку. Представьте себе картину улицы вдоль проспекта Мира: травяные террасы, заполненные в обеденные часы офисными сотрудниками; родители, играющие с детьми; пассажиры, пересекающие площадь и легко находящие путь к своему троллейбусу или автобусу; покупатели, останавливающиеся передохнуть в тени елей и насладиться видами города. Сегодняшний бетонный треугольник обладает всем необходимым для того, чтобы стать более безопасным и превратиться в оживленную городскую площадь, любимую, как местными жителями, так и приезжими.

Мы надеемся, что наш проект представленный публике, обязательно воплотится в реальность.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Проектирование городских улиц / Под ред. В. Мылова – М.: Альпина нон - фикшн, 2015
2. Белоголовский В. Green House //Tatlin– 2010.
3. «Городские проекты Ильи Варламова и Максима Каца» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://city4people.ru/blog/blog\\_268.html](http://city4people.ru/blog/blog_268.html). – 27.02.15.
4. «Городские проекты Ильи Варламова и Максима Каца» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://city4people.ru/blog/blog\\_392.html](http://city4people.ru/blog/blog_392.html). – 27.02.15.

**ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТОДИОДОВ В РАСТЕНИЕВОДСТВЕ: ДОСТОИНСТВА И  
НЕДОСТАТКИ**

Г.О. Бекетова, В.Д. Никитин

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Д.Никитин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [gulnar91\\_90@mail.ru](mailto:gulnar91_90@mail.ru)

**APPLICATION OF LED IN PLANT GROWING: ADVANTAGES AND DISADVANTAGES**

G.O.Beketova, V.D.Nikitin

Scientific Supervisor: associate professor, Ph.D V.D.Nikitin

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

E-mail: [gulnar91\\_90@mail.ru](mailto:gulnar91_90@mail.ru)

***Annotation.** In this work were studied the features, advantages and disadvantages of light-emitting diodes (LEDs) which are used for growing plants, particularly in floriculture. The cost per unit of light energy for discharge lamps (DL) and LEDs was calculated.*

1. Сравнение достоинств и недостатков светодиодов (СД)

Светодиоды широко применяются в различных областях светотехники. В еще одной сфере деятельности использование СД может оказаться выгодным – сельском хозяйстве. Развитие растений зависит не только от климатических условий, воды и солнечного света, почвы, но и от спектра излучаемого света и плотности потока, если выполняется досвечивание.

Рассмотрим преимущества и недостатки СД (табл. 1).

Таблица 1

*Достоинства и недостатки СД (приводится часть материалов)*

Достоинства	Недостатки
1. Высокая световая отдача. Современные СД сравнялись по этому параметру с газоразрядными натриевыми (ВД и НД) и металлогалогенными лампами, достигнув 150 люмен на Ватт.	1. Реальный средний срок службы СД сильно зависит от качества монтажа и условий эксплуатации.
2. Высокая механическая прочность, вибростойкость (отсутствие нити накаливания и иных чувствительных составляющих).	2. Низкая предельная температура: мощные СД требуют внешнего радиатора для охлаждения, потому что имеют неблагоприятное соотношение своих размеров к выделяемой тепловой мощности (они слишком маленькие) и с трудом рассеивают.
3. Длительный срок службы — реально от 30000 до 40000 часов. При длительной работе и/или плохом охлаждении происходит «отравление» кристалла и постепенное падение яркости.	3. Напряжение питания СД может быть 24V. Поэтому СД соединяют последовательно или используют преобразователи напряжения.
4. Количество циклов включения-выключения не оказывает существенного влияния на срок службы СД (в отличие от традиционных источников света).	4. Для питания СД от питающей сети необходим низковольтный источник питания постоянного тока тоже с радиатором, что увеличивает мощность и вес светильника, снижает общую надёжность и требует дополнительной защиты.
5. Спектр современных СД бывает различным – от тёплого белого (2700 К) до холодного белого (6500 К).	

Продолжение таблицы 1

Достоинства и недостатки СД (приводится часть материалов)

6. Количество циклов включения-выключения не оказывает существенного влияния на срок службы СД (в отличие от традиционных источников света).	5. Направленность освещения СД имеют свойство освещать предметы сфокусированным лучом света. Во многих случаях требуются линзы, изменяющие КСС и спектр.
7. Различный угол излучения – от 15 до 180 градусов (чаще -120%).	6. Чаще имеют световую отдачу 80-110 лм/Вт, что по экономичности равно люминесцентным лампам.
8. Низкая стоимость индикаторных СД (но высокая стоимость при использовании в освещении).	7. Высокая цена. Отношение цена/люмен у сверхъярких СД в 50 –100 раз больше, чем у ЛН(будет снижаться при увеличении производства и продаж (экономия от масштаба)).
9. Электробезопасность – нет необходимости в высоком напряжении.	

## 2. Расчет стоимости единицы световой энергии (ЕСЭ) РЛ и СД ламп для растениеводства

Стоимость ЕСЭ определяется, преимущественно, световой отдачей источника света (ИС), световым потоком лампы, сроком службы, стоимостью ИС[1,2]. Расчет стоимости ЕСЭ  $G_{12}$  [в рублях на люмен·секунду или кратные ей величины] представлен в ряде работ, и выполняется по формуле:

$$G_{12} = 10^3 \cdot q \cdot \eta_v^{-1} + C_{ис} \cdot (\Phi \cdot \tau)^{-1}, \text{ [руб/Млм·h]} \quad (1)$$

где  $q$  –тариф на электроэнергию, руб/кВт·h,  $\eta_v$  – световая отдача ИС, lm/W,  $C_{ис}$  – стоимость ИС, руб,  $\Phi$  – поток ИС, klm,  $\tau$  – срок службы ИС, th, h., и позволяет выявить наиболее экономичный ИС.

Для анализа выбраны светодиодные и разрядные (НВЛД и МГЛ) лампы (таблица 2).

Таблица 2

Расчёт значений  $G_{12}$  РЛ и СД ламп для растениеводства

№ № пп	Лампа	P, W	$\Phi$ , klm	$\eta_v$ , lm/W	$\tau$ , th.h	C, руб	$G_{12}$ при тарифе на ЭЭq, руб./кВт·h, равно		
							2	3	4
1	ДНaTNAVOsramPlantastar [3]	250	33,2	132	16	1106,3	17,25	24,83	32,3
2	ДНaTNAVOsramPlantastar	400	56,5	141	16	1142,8	15,48	22,58	29,56
3	ДНaTNAVOsramPlantastar	600	90	150	16	1886,5	14,6	21,3	27,91
4	ДНa3Reflux[4]	250	27	106	20	830	21,5	31,5	39,26
5	ДНa3Reflux	400	46	115	20	880	18,29	26,99	35,65
6	ДРИ SYLVANIA BRITELUX[5]	250	40	160	15	1150	14,4	20,65	26,91
7	ДРИ SYLVANIA BRITELUX	400	40	100	15	1350	21,9	31,9	41,91
8	E27 brightlux [6]	3	0,33	110	50	100	24,28	33,3	42,36
9	E27-LED-GROW	10	0,7	70	50	470	41,57	55,85	70,53
10	INTERCROW	20	1,8	90	50	2390	222,48	333,59	70,9
11	Led grow lights 3G	50	1,8	36	50	5100	111,55	139,33	167,76

Сравнение различных типов ламп (рис.1, 2) показывает предпочтительность по экономическим соображениям натриевых и металлогалогенных ламп.



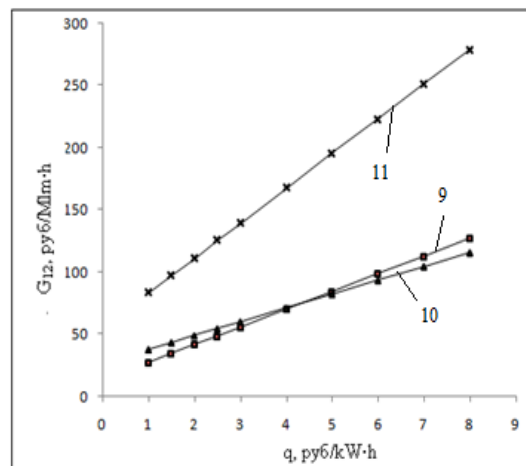
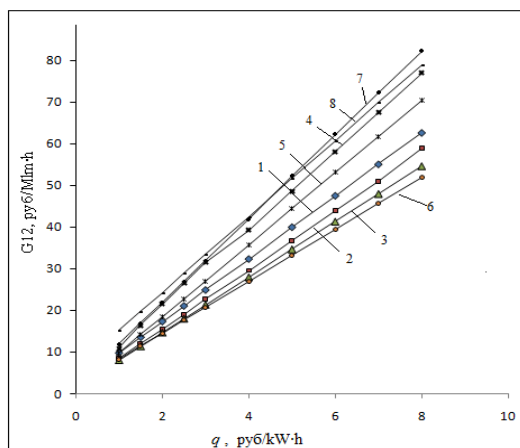


Рис. 1, 2. Зависимость стоимости ЕСЭ РЛ и СД ламп для растениеводства  
(номера кривых соответствуют таблице 2)

Сравнение ИИ для растениеводства с учетом фитопотоков приведено в [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крымов А.В., Никитин В.Д. Анализ экономических показателей полупроводниковых и традиционных источников света // Светотехника. – 2012. – №2. – С.64.
2. Крымов А.В., Никитин В.Д., Кунгс Я.А., Завей-Борода В.Р.. Расчет стоимости световой энергии светодиода и традиционных источников света // Вестник КрасГАУ. – 2010. – №4(43). – С. 273–279.
3. Интернет ресурс: <http://www.interalighting.ru/catalog/istochniki-sveta/natrievye-lampy/s-tsokolem-e40/osram-nav-plantastar/osram-nav-plantastar>
4. Каталог осветительных оборудования «Интера лайтинг» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://reflaks.ru/catalog/natrievye-zerkalnye-lampy-dnaz.html>. – 15.05.2014.
5. Интернет-магазин all4grow.ru [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://all4grow.ru/>. – 15.05.2014.
6. ООО «Санрайз» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.led-glow.ru/>. – 15.05.2014.
7. Козырева И.Н., Никитин В.Д. Сравнение источников излучения для растениеводства по стоимости единицы световой энергии или аналогам // Научный журнал КубГАУ. – 2014. – №99(05).

**МЕТОДИКИ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ АВТОМОБИЛЯ В МОМЕНТ НАЕЗДА НА  
ПЕШЕХОДА ПО РАССТОЯНИЮ ОТБРОСА ТЕЛА**

А. В. Горячев, А.С. Золотарёв

Научные руководители: к.т.н., доц. М.О. Моисеенко, к.т.н., доц. О.Н. Попов

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: [MMO77@mail.ru](mailto:MMO77@mail.ru)

**CALCULATION OF VEHICLE SPEED AT THE MOMENT OF IMPACT ACCORDING TO THE  
THROW DISTANCE OF PEDESTRIAN BODY**

A.V. Goryachev, A.S. Zolotarev

The scientific chief: the senior lecturer Moiseenko, O.N. Popov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, **Solyanaya sq., 2**, 634003

E-mail: [MMO77@mail.ru](mailto:MMO77@mail.ru)

***Annotation.** In this article presented some methods of the calculated of the speed of vehicle at the moment of impact according to the throw distance of pedestrian body. Are cited the data of the comparative data analysis of crash test with the design data according to the formulas most frequently cited in the literature.*

Целью расследования дел по ДТП, связанных с наездами на пешеходов, является решение вопроса о возможности водителя автомобиля предотвратить происшествие. Это позволяет установить наличие или отсутствие состава преступления в его действиях. Достижению цели расследования способствуют результаты комплексной экспертизы. Её задача – определение механизма взаимодействия между транспортным средством (ТС) и пешеходом. Для решения таких задач большое значение приобретают точные исходные данные: съемка геометрии места происшествия, топография локализации деформаций и следов на ТС, оценка топографии деформаций и травм, степени их выраженности. При этом сложилась практика, когда при известном месте падения пешехода на проезжую часть, большинство экспертов не проводят расчета скорости движения ТС.

Из-за значительной разницы масс ТС и пешехода влияние удара на изменение скорости, как правило, невелико и его можно не учитывать. Иногда требуется особо высокая точность при определении скорости ТС перед ударом. Падение скорости ТС можно оценить исходя из принципа сохранения количества движения.

$$m_s(v - v_x) = m_p \cdot v_x, \quad (1)$$

где:  $m_s$ , кг – масса автомобиля;  $m_p$ , кг – масса пешехода;  $v$ , м/с – скорость автомобиля перед ударом;  $v_x$ , м/с – скорость автомобиля после удара, равная скорости пешехода, приобретенная вследствие удара.

В правой стороне уравнения (1) не учитывается продольная составляющая скорости пешехода перед ударом, соответствующая направлению автомобиля. Она равна нулю или очень мала по сравнению со скоростью автомобиля. Из уравнения (1) определяем:

$$v = v_x \left( 1 + \frac{m_p}{m_s} \right); \quad v_x = \frac{v}{1 + \frac{m_p}{m_s}}, \quad \text{м/с.} \quad (2)$$

Расстояние, на которое после удара отбрасывается тело пешехода – функция скорости, сообщаемой ему ТС. Оно является производным многих параметров и факторов, величины которых, как правило, неизвестны. Для конкретного ДТП обычно их нельзя определить. Поэтому все методы вычисления зависимости между расстоянием отбрасывания пешехода и скоростью ТС трактуются как ориентировочные. Они требуют внимательной проверки и сопоставления со многими материалами.

Решения задач моделирования механизмов отбрасывания пешеходов, представленные в литературе базируются на 3-х методах: 1) теоретическое моделирование процесса; 2) использование данных экспериментов на манекенах; 3) использование обработанных статистических данных реальных ДТП.

В 1 методе рассматривают 3 модели отбрасывания пешехода:

- 1) Горизонтальный бросок с начальной скоростью, равной скорости ТС в момент столкновения;
- 2) Горизонтальный бросок с дополнительным перемещением тела после падения;
- 3) Модель «перевозки» пешехода на ТС; броска под углом и перемещения тела после падения.

В 1-й модели принято, что тело пешехода до местонахождения пешехода после происшествия,  $m$ ;  $v$  – скорость ТС в момент удара;  $h$  – брошено горизонтально с высоты, равной расстоянию от его центра масс до поверхности дороги (в момент выхода из контакта с ТС).

$$S = x \cdot \sqrt{\frac{2h}{g}}, \quad (3)$$

где:  $S$  – расстояние отбрасывания, от места столкновения высота центра масс (ЦМ) пешехода в момент потери контакта с ТС (замеренная от поверхности, на которую он упал);  $g=9,81\text{м/с}^2$ .

Эта модель очень неточна. Сравнительный анализ показывает, что модель дает заниженные цифры, лежащие далеко за пределами разброса результатов остальных методов, полученных в одних и тех же условиях. Поэтому, за исключением совершенно особых случаев, эту модель не следует применять на практике.

Во 2-й модели принято, что пешеход после падения катится по дороге. Математическая запись модели выглядит так:

$$S = v \cdot \sqrt{\frac{2h}{g}} + \frac{v^2}{2a_p}, \quad (4)$$

где:  $a_p$ ,  $\text{м/с}^2$  – замедление перемещения пешехода после падения.

Существующая литература дает очень скромные и, в тоже время, значительно отличающиеся друг от друга величины замедления движения тела –  $a_p$ . В. Рыхтер (Польша) пишет, что коэффициент трения о сухую дорогу человека в обычной матерчатой одежде равен 0,51–0,61 и находится в пределах 0,52–0,59 для мокрой дороги. Диапазоны изменения значений коэффициента трения по данным Североамериканских исследований имеют широкий разброс от 0.4 до 1.2 [1].

В 3-й модели принято, что непосредственно после удара тело некоторое время провозит автомобиль, а затем отбрасывает его. После падения оно перемещается по дороге.

$$S = S_W + S_R + S_P,$$

$$S_W = t_W \cdot \left( m_S \cdot \frac{x}{m_S + m_P} - t_W \cdot a_h \right), \quad S_P = \frac{(x_R \cdot \cos \delta)^2}{2a_P},$$

$$S_R = \left( \frac{x_R}{g} \right) \cdot \left( x_R \cdot tg \varphi + \sqrt{x_R^2 \cdot tg^2 \varphi + 2gh} \right),$$

$$x_R = m_S \cdot \frac{x}{m_S + m_P} - a_h \cdot t_W \quad (5)$$

Прийняті позначення:  $S$ , м – повна величина відбрасування, від місця першого контакту з ТС до положення пішохода, яке він займає після інциденту (до його ЦМ);  $S_W$ , м – шлях, який тіло пішохода проїхало на ударившій його ТС (від місця, в якому ТС вперше контактувало з пішоходом до місця, де пішохід втрапив остаточно контакт з автомобілем);  $S_R$ , м – відстань, яку пішохід пролітає по повітрі. Вона вимірюється вздовж шляху ТС (від місця втрати контакту з автомобілем до місця удару о дорогу);  $S_P$ , м – відстань, на яку перемістився пішохід після падіння, вимірювана від місця падіння на дорогу до місця, де пішохід знаходився після інциденту (до його ЦМ);  $t_W$  – час, впродовж якого тіло пішохода везло гальмуючий ТС. Цей час становить 0,2–0,8с. Він залежить від форми передньої частини ТС;  $v$  – швидкість автомобіля негайно перед ударом пішохода;  $v_R$  – швидкість автомобіля в момент відірвання від нього пішохода;  $tg \delta$  – відношення падіння швидкості транспортного засобу, внаслідок гальмування за певний час;  $m_S$  – маса ТС;  $m_P$  – маса пішохода;  $a_h$  – гальмування гальмуючого ТС;  $h$  – висота, виміряна від ЦМ пішохода в момент відірвання від ТС до поверхні дороги;  $a_P$  – гальмування руху пішохода по поверхні дороги. Кількісні вирази цієї величини дані при описанні другої моделі;  $\varphi$  – кут між напрямком кидка і горизонтом;  $\delta$  – кут, під яким пішохід падає на дорогу відносно горизонту:

$$tg \delta = \frac{\sqrt{v_R^2 \cdot tg^2 \varphi + 2gh}}{v_R} \quad (6)$$

Результати випробувань Ельшольца (Німеччина) наведені на рис.1.

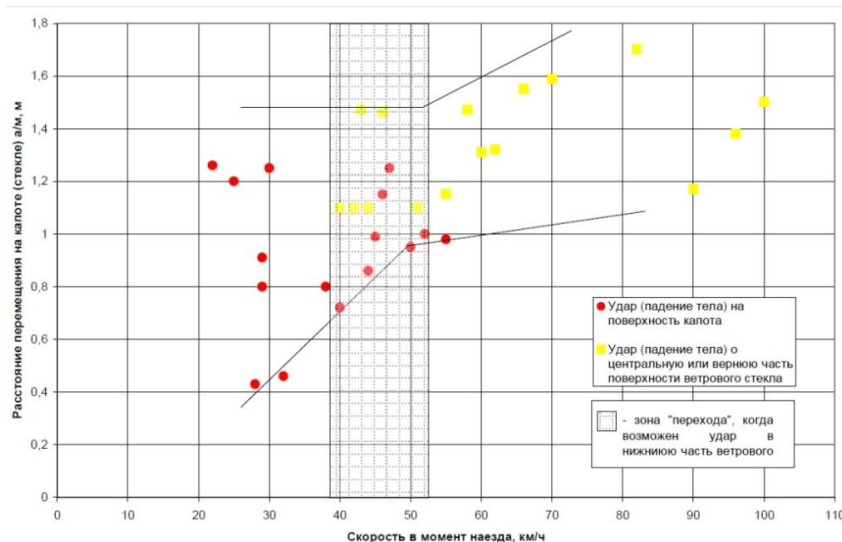


Рис.1 Розброс значень відстані переміщення тіла на капоті  $S_W$  від швидкості в момент наїзду, (рост манекена 160-170 см)

Однако, сравнение данных расчета по часто цитируемым в литературе зависимостям с фактическими данными краш-тестов по наездам на манекен показывает достаточно широкий разброс расчетных значений и в высокий процент ошибки.

Вывод. Как европейские так и североамериканские зависимости относятся в большинстве случаев к столкновениям ТС со взрослыми людьми. Можно считать, что они правильны только тогда, когда удар наносится по всей ширине тела (исключаются угловые удары). Т.о., видно, что для идентичных случаев отдельные формулы дают различные результаты. Применение их требует осторожности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евтюков С.А., Васильев Я.В. Экспертиза дорожно-транспортных происшествий. Справочник. - СПб.: Изд. ДНК, 2006.- 536 с.

**ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧНОСТИ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК ПО СТОИМОСТИ  
СВЕТОВОЙ ЭНЕРГИИ**

Г.О. Бекетова, В.Д. Никитин

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Д.Никитин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [gulnar91\\_90@mail.ru](mailto:gulnar91_90@mail.ru)

**THE ECONOMY SCORE LIGHTING INSTALLATIONS COST LIGHT ENERGY**

G.O.Beketova, V.D.Nikitin

Scientific Supervisor: associate professor, Ph.D.V.D.Nikitin

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

E-mail: [gulnar91\\_90@mail.ru](mailto:gulnar91_90@mail.ru)

***Annotation.** In this paper were analyzed the advantages and disadvantages of Fontoynont technique. The analysis of cost characteristics of lighting devices is carried out, a comparison of specific annual costs on lighting by using artificial light sources (LS) and various forms of natural light is given.*

**Введение.** В российской периодике и материалах конференций в двухтысячные и десятые годы появились многочисленные публикации по стоимости и смежным вопросам световой энергии (СЭ) [1–6]. Методика расчета оказалась удобной для пользователя, была представлена в нескольких учебных пособиях (например, [7], с успехом использовалась в диссертационных работах, в ВКР магистров и инженеров.

Упоминание о первой иноязычной публикации по расчету стоимости единицы СЭ К.Dowling'a появилось в журнале «Светотехника» в 2012 г., №6, в статье А.Л.Закгейма[8].

Понятие СЭ использовал М. Fontoynont [9], рассчитав удельные годовые затраты на освещение делением значения амортизационных и эксплуатационных расходов (включая второстепенные малозначительные составляющие) на годовые значения СЭ.

1. Исследование достоинств и недостатков методики Fontoynont'a

Работа Fontoynont'a, безусловно, заслуживает внимания, поэтому проанализируем ее подробно (табл.1).

Таблица 1

*Характеристика методики Fontoynont (фрагмент)*

Позитивные моменты	Недостатки и особенности
Одним из достоинств стало сравнение не просто стоимостных показателей осветительных установок (ОУ), а оценки соотношения их с генерируемой (при ИИС; при системах ЕО – с получаемой) СЭ. [Отметим: к сожалению, обычно при сравнении двух ОУ сопоставляются только величины приведенных затрат – игнорируя, в подавляющем	Методика тяжеловесна и, претендуя на точность, на деле ее лишена: учитывает наряду с факторами «первого ряда» и много второстепенных параметров, (по отдельности) мало влияющих на результат и обычно точно не известных

большинстве случаев, требование, чтобы сравнивались установки, создающие равные количественные и качественные показатели освещения.]	(вроде стоимости обслуживания и его длительности, стоимости замены СП и др.)
--	--

### 2. Анализ затрат на установки искусственного и естественного освещения

Анализ, выполненный в табл.1, затем продолжен и конкретизирован в табл.2. Стоимость СЭ рассчитывалась по формуле

$$G_{12} = 10^3 \cdot q_s \cdot \eta_v^{-1} + C_n \cdot (\Phi \cdot \tau)^{-1} \quad (1)$$

Представляет большой интерес и обратная величина

$$\mu = \eta_v \cdot (q_s + q_n)^{-1} \quad (2)$$

где  $q_n = C \cdot (P \cdot \tau)^{-1}$ ,  $P$  – мощность, W.

Таблица 2

Анализ стоимостных характеристик ряда ОУ ( $q_s=0,1\text{€}/\text{kWh}$ , 1

$\text{Mlmh} = 3,6\text{гигалюмен-секунды} = 3,6\text{Glm}\cdot\text{s}$ ); фрагмент

ИС\мощность, W	ЛН\50	ЛЛЛ\3Ч18	ЛЛЛ\2Ч36	СД\1
$\Phi$ , klm	0,75	4,2:3=1,4	4,2:2=2,1	0,05
$\eta_v$ , lm/W	15	77,8	58,3	50
C, €/piece	3,5	34,5:3=11,5	39,6:2=19,8	6
$\phi$ , th.h	1,5	15	15	50
$G_{12}$ , €/Mlmh (1)	9,78	1,83	2,34	2,4
m, klmh/Т (2)	102,2	545,6	427,4	488,3

### 3. Сравнение двух подходов к оценке СЭ

Интересно сопоставить (табл.3) стоимость СЭ по (1), т.е. по Никитину, Dowling'у, когда учитываются только важнейшие, «первого ряда», факторы, и удельные годовые затраты на освещение по Fontoyont. Но здесь важнее другое: если формула (1) дает как бы «первое, мгновенное впечатление от ИС», то Fontoyont обобщает «результаты за год» соответствующей ОУ (в целом).

Таблица 3

Сравнение значений стоимости СЭ и затрат на освещении по двум методам

ИС\мощность, W	ЛН\50	ЛЛЛ\3Ч18	ЛЛЛ\ 2Ч36	СД\1
Методика Никитина, Dowling'a	9,78	1,83	2,34	2,4
Методика Fontoyont'a	22,72	5,28	6,44	16,8

Закключение. Автор [9] не свел все данные воедино, сделаем это сейчас (табл.4).



Таблица 4

Удельные годовые затраты (УГЗ) на освещение, , €/Mlmh, при искусственных

ИС и разных вариантах естественного освещения

Система освещения	УГЗ, €/Mlmh	Примечание
Искусственное освещение при ЛН\при ЛЛЛ	22,72\5,86(в целом)	<sup>1</sup> Справедливо утверждение Fontoyont: светопроемы в оболочке здания экономически целесообразны (обычно это подозревают, но не имеют доказательств).
Фонари (для площади S=1m <sup>2</sup> )	0,46 <sup>1</sup>	<sup>2</sup> Этот результат в статье отсутствует (получен на основе представленных материалов).
ЕО в помещении 1 (у оболочки)	1,42 <sup>1</sup>	
2 (вдали от оболочки)	43,62	
Светодиодная трубчатая \колодезная	11,04 \ 16,06	
Световые проемы на крыше		
Фотоэлектрические панели и СД (вариант синхронного освещения)	1,85 <sup>2</sup> 27,23	

\*Сравнение вариантов с питанием СД от фотоэлектрических панелей и от сети будет темой отдельной публикации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин В.Д., Шаламова Ю.С., Матюшенко А.А.. Динамика стоимости единицы световой энергии как критерий научно-технического прогресса //Энергетика и энергосбережение: Приложение к «ВестникКрасГАУ». – Красноярск: Изд-во КрасГАУ, 2005. –С.45-49.
2. Матюшенко А.А., Никитин В.Д.. Сравнение экономических показателей источников света // Тезисы докладов: Шестая международная светотехническая конференция. – Калининград, Светлогорск, 2006. – С.85-86.
3. Крымов А.В., Никитин В.Д., Кунгс Я.А., Завей-Борода В.Р.. Расчет стоимости световой энергии светодиода и традиционных источников света //Вестник КрасГАУ. – 2010. – №4(43). – С. 273–279.
4. Крымов А.В., Никитин В.Д. Анализ экономических показателей полупроводниковых и традиционных источников света // Светотехника. – 2012. - №2. –С.64.
5. Зырянова Е.О., Трубоч А.В., Никитин В.Д., Кунгс Я.А. Выбор экономически оптимального источника света для производственных и театральнo-зрелищных зданий // Энергоэффективность систем жизнеобеспечения города: Материалы IXВсероссийской научно-практической конференции. – Красноярск, 2008. –С.95-99.
6. Зырянова Е.О., Никитин В.Д., Кунгс Я.А. Возможности для использования светодиодов в сельском хозяйстве // Энергоэффективность систем жизнеобеспечения города: Материалы IXВсероссийской научно-практической конференции. – Красноярск, 2008. – С.110-113.
7. Никитин В.Д., Толкачева К.П.Световое поле в установках наружного освещения: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. –С.113.
8. K. Dowling. Metrics for solid-state lighting [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ledsmagazine.com/features/2/5/4>. –25.08.2012.
9. М.Р.Фонтойнон. Оценка экономичности различных систем искусственного и естественного освещения// Светотехника. - 2008. –№1.–С.14-23.

**ВЛИЯНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ЗАМОРАЖИВАНИЯ - ОТТАИВАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ  
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СИГНАЛА ИЗ АРМИРОВАННОГО БЕТОНА**

И.Н.Корзенюк, Т.В.Фурса

Научный руководитель: д.т.н. Т.В.Фурса

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail:[irinka.korzenok@mail.ru](mailto:irinka.korzenok@mail.ru)

**INFLUENCE OF CYCLIC FREEZE-THAWING ON THE PARAMETERS OF THE ELECTRIC  
SIGNAL REINFORCED CONCRETE**

I.N.Korzenok, T.V.Fursa

Scientific Supervisor: Dr. T.V.Fursa

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

E-mail:[irinka.korzenok@mail.ru](mailto:irinka.korzenok@mail.ru)

***Annotation.** The influence of cyclic freeze-thawing on the electric signal parameters from glass fiber reinforced concretes was studied. It is established that the center of gravity of the electric signal spectrum shifts towards lower frequencies and the attenuation coefficient of the energy of the electric signal increases as the number of cyclic freeze-thawing increases.*

В процессе эксплуатации в естественных условиях конструкций из армированного бетона под действием сезонных температурно-влажностных воздействий происходит их постепенное разрушение. В настоящее время нет достаточно простых и надежных методов определения происходящих в конструкциях из армированного бетона нарушений. Поэтому существует необходимость разработки методов контроля с целью обеспечения безопасной эксплуатации инженерных конструкций и сооружений. В настоящее время основными методами, которые разрабатываются для этих целей, являются акустические [1,2]. Для решения этой задачи может быть использован метод неразрушающего контроля, основанный на явлении механоэлектрических преобразований при импульсном механическом возбуждении гетерогенных неметаллических материалов [3,4].

Данная работа посвящена исследованию характера изменения параметров электрического сигнала из образцов армированного бетона в условиях климатических испытаний.

Экспериментальные исследования выполнены с помощью аппаратно-программного комплекса, который позволяет производить однократный нормированный по силе удар по объекту исследования и регистрировать возникающий в результате этого воздействия электрический сигнал. Более подробно методика проведения исследований приведена в работе [5]. Для обработки полученных данных используются стандартная программа Origin и специальные программы, разработанные в среде программирования LabView.

Для проведения исследований были изготовлены лабораторные модели бетона, армированного стеклопластиковой арматурой. Модели представляли собой образцы тяжелого бетона размером

100x100x100 мм, в которые при формировании образцов было помещено по одному прутку стеклопластиковой арматуры диаметром 10 мм и длиной 120 мм. Пруток с помощью специально изготовленной направляющей стойки помещался в центр образца параллельно его боковым граням. Исследования были проведены на партии моделей армированного бетона, состоящей из 15 образцов. Перед проведением климатических испытаний образцы были замочены в воде. Было проведено 8, 14 и 18 циклов замораживания-оттаивания. Замораживание производилось в условиях климатической камеры при температуре минус  $40^{\circ}$ , а оттаивание в универсальной камере при температуре  $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  и влажности 95 %. Для сравнительного анализа 3 образца не подвергались климатическим испытаниям и хранились в комнатных условиях. Затем образцы были высушены и проведено измерение из них электрического сигнала на ударное возбуждение.

Установлено, что при увеличении циклов замораживания-оттаивания наблюдается изменение характера затухания электрических сигналов и значительная трансформация их спектров. С использованием частотно-временного анализа [6,7] был произведен расчет коэффициентов затухания энергии электрических сигналов из образцов, прошедших различное количество циклов замораживания-оттаивания. На рис.1 приведен график, демонстрирующий характер изменения коэффициента затухания в процессе климатических испытаний.

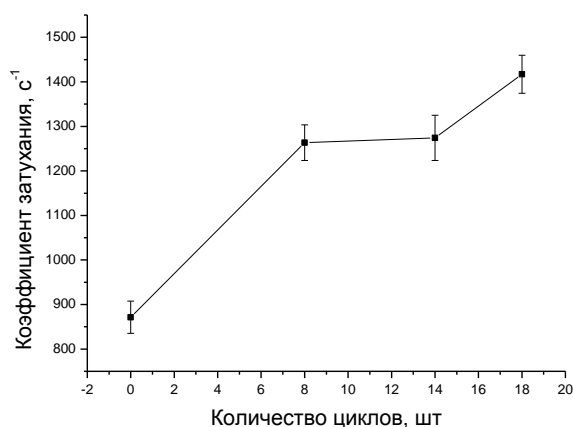
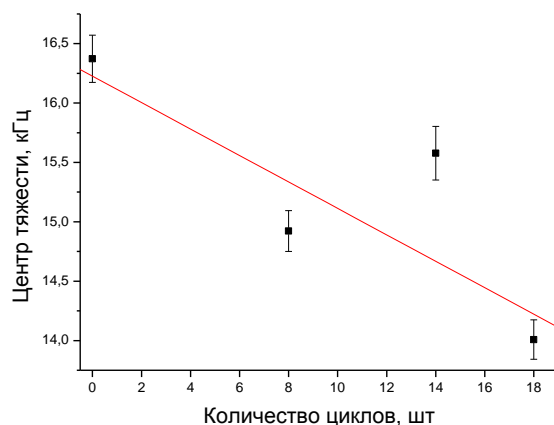


Рис.1. Зависимость коэффициента затухания энергии электрических сигналов от количества циклов замораживания-оттаивания

Как видно из рисунка при увеличении количества циклов замораживания-оттаивания наблюдается последовательное возрастание коэффициента затухания энергии электрических сигналов.

После проведения циклических знакопеременных температурных воздействий, даже после 18 циклов на поверхности образцов нет видимых трещин. Отсутствие поверхностных трещин свидетельствует о том, что изменение характеристик электрических сигналов в процессе замораживания-оттаивания связано с внутренними структурными нарушениями, в том числе и нарушением контакта стеклопластиковой арматуры с бетоном.

С использованием специальной программы в среде программирования LabView был произведен расчет центра тяжести спектров в диапазоне частот от 2 до 40 кГц. На рис.2 приведен график, демонстрирующий характер смещения спектров сигналов из армированного бетона, прошедшего различное количество циклов замораживания-оттаивания.



*Рис.2. Зависимость центра тяжести спектров электрических сигналов в зависимости от количества циклов замораживания-оттаивания*

Как видно из рис.2 увеличение количества циклов замораживания-оттаивания создает тенденцию к смещению центра тяжести спектра электрических сигналов в низкочастотную область.

Проведенные исследования показывают, что параметры электрического сигнала на ударное возбуждение чувствительны к изменению качества контакта стеклопластиковой арматуры с бетоном и могут быть использованы для разработки неразрушающего контроля армированных материалов.

***Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука»***

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aggelis D.G., Mpalaskas A.C., Matikas T.E. Investigation of different fracture modes in cement-based materials by acoustic emission//Cement and Concrete Research.-2013.-P.1–8.
2. LiuPei-Ling, YehPo-Liang Spectral tomography of concrete structures based on impact echo depth spectra//NDT&EInternational.-2011.-P.692–702.
3. Фурса Т.В., Осипов К.Ю., Данн Д.Д. Разработка неразрушающего метода контроля прочности бетона с дефектной структурой на основе явления механоэлектрических преобразований//Дефектоскопия.-2011.-№5.-С.39-47.
4. Фурса Т.В., Суржиков А.П., Осипов К.Ю. Разработка акустоэлектрического метода определения пористости диэлектрических материалов// Дефектоскопия.-2007.-№ 2.-С.27-34.
5. Fursa T.V., Osipov K.Yu., Lyukshin B.A., Utsyn G.E. The development of a method for crack-depth estimation in concrete by the electric response parameters to pulse mechanical excitation//Meas. Sci. Technol. -2014.- 25 055605 (10pp).
6. Quiviger A., Payan C., Chaix J.-F., Garnier V., Salin J. Effect of the presence and size of a real macro-crack on diffuse ultrasound in concrete//NDT&EInternational.-2012.-N.45.-P.128–132.
7. Осипов К.Ю., Фурса Т.В. Разработка метода определения глубины открытой трещины в бетоне по параметрам затухания электрического отклика на упругое ударное возбуждение//Письма в ЖТФ.-2013.-Т.39.-вып.10.-С.65-71.

**ВОЗМОЖНОСТИ СВЕТОТЕХНИЧЕСКОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ  
С УЧЕТОМ ПРОГРАММНЫХ ПРОДУКТОВ**

Степаненко А.В.

Научный руководитель: доцент, к.т.н. К.П. Толкачева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: [stepalvik@mail.ru](mailto:stepalvik@mail.ru)

**LIGHTING DESIGN FEATURES WITH SOFTWARE PRODUCTS**

A.V. Stepanenko

Scientific Supervisor: Cand. K.P. Tolkacheva

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

E-mail: [stepalvik@mail.ru](mailto:stepalvik@mail.ru)

***Annotation.** The article describes the possibilities of software in the field of lighting design. The author talks about one of the new software products Dialux Evo and its main advantages and disadvantages.*

Сегодня светотехническое проектирование, или моделирование освещения, уже немислимо без применения компьютера. Компьютерные программы проникли во все стадии проектирования - от технического задания, которое редко представляется на бумажных носителях, и до выходной технической документации по проекту. Светотехническое проектирование основано на 3D моделировании, для его реализации требуются чертежи фасадов здания или его 3D модель, созданные в специальном программном пакете по 3D моделированию [1]. Распространёнными сегодня считаются: DIALux, Relux и недавно вышедшее новое поколение софта Dialux Evo. В последнюю программу внесены ряд изменений по улучшению и удобству проектирования объектов наружной и внутренней сцены. В таблице 1 приведен сравнительный анализ программы Dialux Evo с другими программными продуктами для светотехнических расчетов.

Программа дает реалистичную картину помещения, четкие текстуры и цвета (рис.1). Расчетные данные в Dialux Evo более удобны, т.к. изолинии выделены разными цветами (по определенной освещенности, рис.2). Помимо этого, появилась новая возможность – при проектировке внутреннего освещения здание можно рассмотреть снаружи (рис.3).



*Рис. 1 Внешний вид офиса в программе Dialux, Dialux Evo*

Таблица 1

Сравнительный анализ программных продуктов по основным критериям [2-4]

Критерий сравнения	Комментарии	Dialux	Dialux Evo	Relux
Интерфейс	Удобство, простота, функциональность	⊥	+	+
Работа с текстурами	База текстур	⊥	+	+
	Выбор прозрачных текстур в соответствии с их светопропускной способностью	–	+	+
	Задавать текстуру одной плоскости.	–	+	+
	Показ коэффициента отражения, преломления и прозрачности материала	–	+	+
Создание зданий по этажам	Удобство, простота	–	+	⊥
Индивидуальный отчет по нескольким помещениям	При построении в одном файле	–	+	–
Перемещение объектов	С помощью стрелок	–	+	–
Работа с экструдером	Удобство, простота	⊥	+	+
	Возможность работы не только на виде сверху, но и на других видах	–	+	–
Экспорт чертежей в AutoCad		–	+	+
Импорт файлов 3DS, M3D, SAT		+	+	+
Возможность задать контур, а затем указать высоту помещения		+	+	+
Масштабирование		–	–	+
Результаты	Подобный, интерактивный, четкий вывод	⊥	+	+
Возможные функции после расчета освещенности	Функция управления световым потоком на каждый светильник или группу светильников	–	+	–
	Возможность добавления дополнительного светильника – при этом программа внесет соответствующую корректировку, вместо нового пересчета	–	+	–

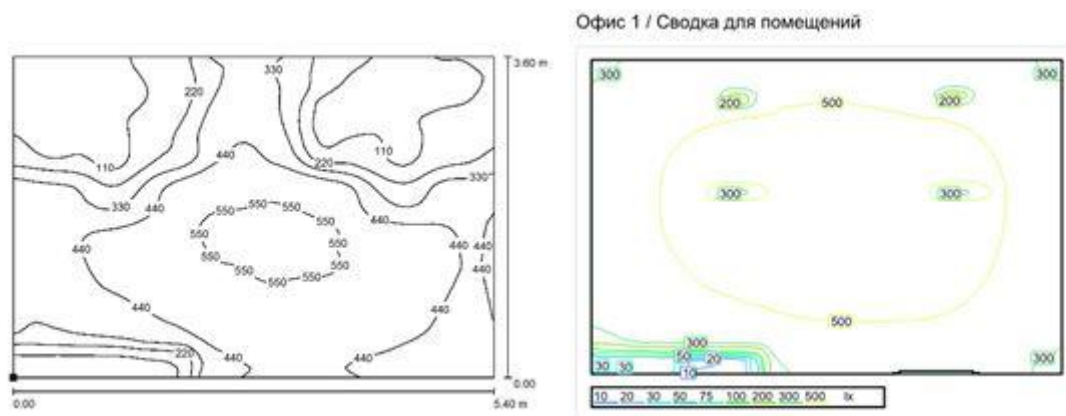


Рис. 2 Расчетные данные в программе Dialux, Dialux Evo

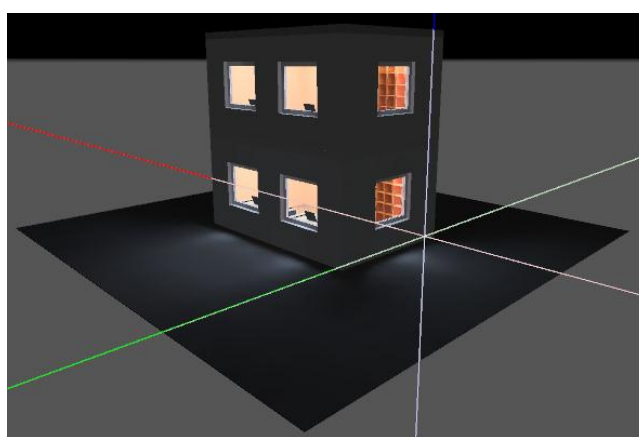


Рис. 3 Вид помещения снаружи (программа Dialux Evo)

Качественное освещение требует моделирования его на компьютере; фото-реалистическая визуализация обеспечивает всестороннюю эстетическую оценку освещения и является "языком общения" проектировщика – светотехника с архитектором и\ или светодизайнером.

Все это подталкивает разработчиков программного обеспечения к его усложнению либо к интегрированию в уже готовый продукт всевозможных дополнений (Plug-In) и расширению рынка распространения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин В.Д., Толкачева К.П. Световое поле в установках наружного освещения: Учебное пособие/ В.Д. Никитин, К.П. Толкачева. – Томск. : Изд-во ТПУ, 2010. – 113с.
2. Толкачева К.П. Особенности дизайн-проекта и технического проектирования/ IX Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. – Томск – 2012. – С.794-796.
3. Официальный сайт «Dialux-Help расчет и проектирование освещения» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.dialux-help.ru/> – 27.11.14
4. Официальный сайт программы Relux [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.relux.biz/> – 29.11.14.



**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛА РАЗРУШЕННОГО РОТОРА ПАРОВОЙ ТУРБИНЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**Н. В. Быкова, Н. В. Абабков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А. Н. Смирнов

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28, 650000

E-mail: n.ababkov@rambler.ru

**THE RESEARCH OF STRUCTURAL AND PHASE STATE OF THE METAL DESTRUCTION OF STEAM TURBINE ROTORS HIGH PRESSURE**

N. V. Bykova, N. V. Ababkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. N. Smirnov

Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev

Russia, Kemerovo, Vesennaya str., 28, 650000

E-mail: n.ababkov@rambler.ru

***Annotation.** The structural-phase state of the metal destroyed steam turbine rotor using modern physical methods is studied. The presence of the metal rotor gradient structures. The cause of the destruction of the rotor. To identify gradient structures proposed method of acoustic structuroscopy.*

Аварийное разрушения ротора паровой турбины №2 ПВС ОАО «ЗСМК» произошло после 194 тыс. часов эксплуатации в перпендикулярном, относительно продольной оси ротора сечении, переходном от диаметра 295 мм (15 ступень) к диаметру 280 мм (16 ступень). Фокусом излома явился концентратор напряжений в зоне шпоночного паза 15 ступени ротора (рис. 1). Вид поверхностей излома свидетельствует об усталостном характере разрушения. Тип турбины ВКВ-22-90, изготовлена на Невском машиностроительном заводе им В.И. Ленина в 1963 г.



Рис. 1. Общий вид поверхности излома ротора

Цель работы заключалась в изучении структуры и фазового состава разрушенного ротора для определения возможной причины его повреждения и предотвращения подобных аварийных ситуаций. Для исследования из разрушенного ротора был отрезан диск (образец) параллельно поверхности излома толщиной  $\sim 40$  мм. Места вырезки шлифов из диска определяли акустическими методами, включая спектрально-акустический (релеевскими волнами сканированием поверхности противоположной излому), и с торца диска продольными волнами по всей окружности. Были выбраны четыре участка с акустическими характеристиками, значительно отличающимися, от всего остального металла диска (образца). Металлофизические исследования проведены в пяти различных участках этого образца на поверхности противоположной излому и на расстоянии 0,5 мм от излома. Схематически положение этих участков относительно поверхности излома приведено на рис. 2.

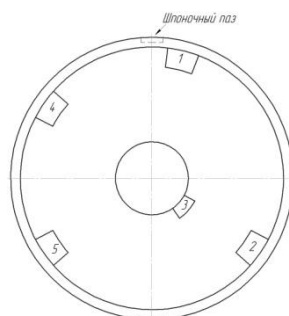


Рис. 2. Схема мест вырезки образцов для исследования

К сожалению, технология изготовления ротора и его проектная марка стали в технической документации на турбину отсутствуют. По химическому составу металл ротора соответствует стали 40Х2Н2МА (ГОСТ 4543). Анализ проведен на оптико-эмиссионном спектрометре «Q4 Tasman».

В работе применяли рентгеноструктурный анализ (РСА) и просвечивающую дифракционную электронную микроскопию на тонких фольгах (ПЭМ). Исследования с использованием рентгеноструктурного анализа проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 [1]. Электронно-микроскопические исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125 (без гониометра), настроенном на высокое разрешение, при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне микроскопа составляло  $\times 25\,000$ . Определение размеров и объемной доли присутствующих в материале фаз проводили по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в рефлексах соответствующих фаз [2].

По совокупности примененных методов исследования определяли следующие параметры: тип, размеры, плотность распределения и количество фаз, параметры кристаллической решетки, скалярная и избыточная плотность дислокаций, внутренние напряжения. Последние определяли несколькими методами: локальные – методом ПЭМ, интегральные – методом РСА [1].

Вблизи поверхности излома основной морфологической составляющей является фрагментированный бейнит с анизотропными фрагментами. Во всех морфологических составляющих, как и в исходном образце (обр. №3) присутствуют частицы цементита пластинчатой формы. Объемная доля цементита в различных морфологических составляющих структуры и в среднем по материалу представлена в табл.

Таблица

*Структурные и фазовые составляющие металла разрушенного ротора  
паровой турбины, сдвиговые и моментные напряжения*

Номер образца		Бейнит фрагментированный		Нижний бейнит, %	Фрагмент, %		Нано- структур а, %	V <sub>цсм</sub> , %	С в Ц, %	$\sigma$ , МПа	$\sigma_{\partial} (\sigma_{пл} + \sigma_{упр})$ , МПа
		$\sigma$ , МПа	$\sigma_{\partial}$ , МПа		Анизотр.	Изотр.					
№1	№ 1-1	430	370	25	60	15	0	5,0	0,36	380	~600
	№ 1-2	390	300	25	70	0	10	2,4	0,17	360	550
№2	№ 2-1	460	340	40	40	20	0	3,0	0,21	440	~700
	№ 2-2	380	300	75	25	0	0	4,3	0,3	370	410
№3		360	340	75	25	0	0	4,8	0,34	410	350
№4	№ 4-1	460	340	50	50	0	0	3,6	0,25	430	520
	№ 4-2	430	180	80	20	0	0	5,1	0,37	420	340
№5	№ 5-1	420	370	20	80	0	0	2,1	0,15	450	4825
	№ 5-2	-	-	0	0	0	100	0,02	0,00 1	-	~23730
	№ 5-3	420	320	20	45	20	15	2,0	0,14	430	330

Таким образом, по результатам исследований можно сделать заключение, что высокая амплитуда локальных полей внутренних напряжений, возникающая на наружной поверхности ротора, и наличие градиентных структур привели в процессе эксплуатации к образованию в зоне шпоночного паза концентратора напряжений (фокуса излома), зарождению и развитию усталостной трещины и к разрушению ротора. Неравномерность распределения углерода в объеме материала и образование градиентных структур вызваны, по всей видимости, как нарушением технологии изготовления ротора (режим термической обработки), так и эволюцией структурно-фазового состояния металла ротора в процессе длительной эксплуатации. Для предотвращения подобных аварийных разрушений роторов турбин необходимо на заводе-изготовителе усилить контроль за технологическим процессом изготовления роторов. Рекомендуется проводить исследование структурно-фазового состояния металла в исходном состоянии и после различных сроков эксплуатации на наличие градиентных структур, характера и амплитуд распределения полей внутренних напряжений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов, А. Н. Современное методическое обеспечение для оценки состояния металла потенциально опасного оборудования. Часть 1. Микроскопия и рентгеноструктурный анализ / А. Н. Смирнов, Э. В. Козлов, Н. В. Абабков и др. // Вестн. КузГТУ. 2010. – №4. – С.62–68.
- Иванов, Ю. Ф. Градиентные структурно-фазовые состояния, формирующиеся в стали 08X18H10T при многоциклового усталости до разрушения / Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, С.В. Горбунов и др. // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 112. – № 1. – С. 85–93.

**СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ АКУСТИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ  
ИМПУЛЬСНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ С ГЛУБИНОЙ ТРЕЩИНЫ В БЕТОНЕ**

Д.Д. Данн

Научный руководитель: д.т.н. Т.В. Фурса

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [dddann@tpu.ru](mailto:dddann@tpu.ru)

**THE COMMUNICATION OF THE PARAMETERS OF THE ACOUSTIC AND ELECTRIC SIGNAL  
UNDER PULSED MECHANICAL EXCITATION WITH THE DEPTH OF CRACKS IN CONCRETE**

D.D. Dann

Scientific Supervisor: Dr. T.V. Fursa

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

E-mail: [dddann@tpu.ru](mailto:dddann@tpu.ru)

***Annotation.** The researches of communication of the parameters of the acoustic and electric signal under pulsed mechanical excitation with the depth of cracks in concrete were conducted. It is established that the attenuation coefficient of the energy of the electric signal increases as the depth of crack in concrete increases.*

Строительные конструкции из бетона часто эксплуатируются в условиях значительных нагрузок, которые приводят к образованию трещин и являются одной из главных причин разрушения строительных конструкций из бетона. В настоящее время наибольшее распространение получили акустические методы неразрушающего контроля, которые позволяют обнаруживать поверхностные трещины [1,2] и определять степень трещиноватости материала [3]. Для решения этих задач так же может быть использован неразрушающий метод контроля на основе явления механоэлектрических преобразований [4], который разрабатывается в Томском политехническом университете.

Суть метода заключается в возбуждении образца коротким механическим ударом, при котором возникает сферическая акустическая волна. Под действием механических напряжений, обусловленных акустическими волнами, происходит смещение двойных электрических слоев, расположенных на границах компонентов в гетерогенном материале, либо возникновение пьезоэлектрического эффекта в пьезосодержащих материалах, следствием чего, является возникновение внешнего электромагнитного поля, которое регистрируется приемниками сигнала, расположенными вблизи исследуемого объекта.

Исследования были выполнены с помощью лабораторного комплекса, позволяющего производить импульсное механическое возбуждение образцов и регистрацию электрического и акустического отклика. Импульсное механическое возбуждение образцов производили электромеханическим ударным устройством с нормированной силой удара, через металлическую подложку. Для регистрации электрического сигнала использовался дифференциальный электрический датчик, позволяющий существенно повысить соотношение сигнал-помеха, акустический сигнал регистрировался с помощью пьезопреобразователя. Сигналы регистрировались с помощью многофункциональной платы ввода-

вывода «NI PCI-6251», позволяющей осуществлять оцифровку временной реализации электрического сигнала.

Проведенными ранее исследованиями было показано, что глубина искусственной трещины влияет на параметры затухания спектральной энергии электрического отклика на ударное возбуждение [5]. Поэтому было предложено сравнить параметры затухания электрических и акустических сигналов от глубины естественной трещины. Для этого был изготовлен образец тяжелого бетона размером  $100 \times 100 \times 400$  мм, на котором проводились измерения электрического и акустического отклика на ударное возбуждение образца без трещины, и после каждого этапа ее прорастания. Трещина создавалась следующим образом, в образце через всю ширину делался пропил, вставлялся металлический клин, и производилось нагружение образца с клином на ручном прессе. После того как трещина прорастала нагрузку убирали и производили измерения электрического и акустического отклика на ударное возбуждение. Глубина трещины определялась визуально.

Распространение внутри материала при его ударном возбуждении упругих волн приводит к появлению регистрируемого в ходе экспериментов акустического и электрического сигнала, наличие трещины в материале приводит к трансформации волновой картины акустических колебаний [6]. В соответствии с этим при увеличении глубины трещины, акустический и электрический сигнал также в значительной степени трансформируется. Для отслеживания глубины прорастания трещины был использован коэффициент затухания энергии электрических и акустических откликов, основанный на частотно-временном анализе. На рисунке 1 приведены зависимости коэффициента затухания энергии электрического и акустического откликов от глубины трещины.

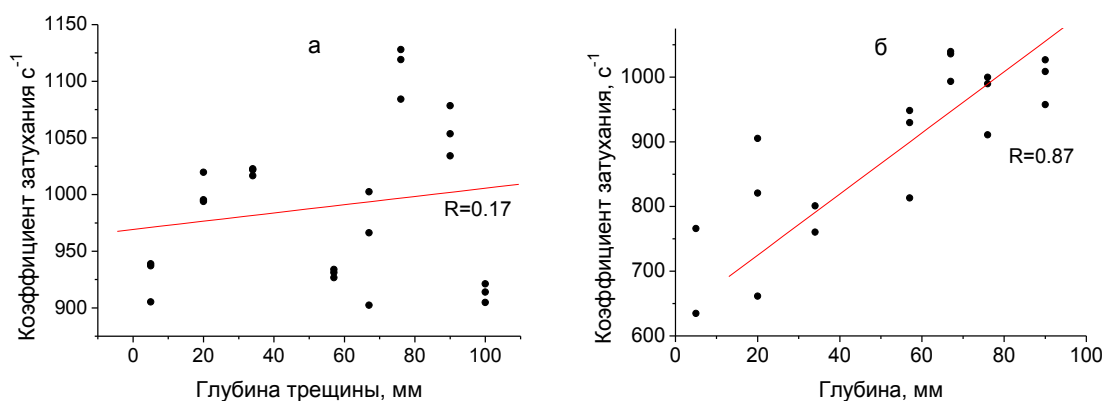


Рисунок 1. Коэффициент затухания акустического (а) и электрического (б) сигнала от глубины трещины

Из рисунка 1а видно, что затухание акустического сигнала при прорастании трещины изменяется сложным образом и описывается линейной зависимостью  $\beta = 969 + 0.36 \cdot h$  с коэффициентом корреляции 0.17. Из рисунка 1б видно, что затухание электрического сигнала увеличивается по линейной зависимости  $\beta = 630 + 4.7 \cdot h$  более надежно с коэффициентом корреляции 0.87. Большой разброс значений затухания акустического сигнала может быть связано с тем, что трещина имеет сложный фронт (рисунок 2).



*Рисунок 2. Образец с трещиной*

Проведенные исследования говорят о том, что затухание энергии электрического сигнала хорошо отслеживает изменение глубины трещины и не зависит от направления распространения трещины в отличие от затухания энергии акустического сигнала. Следовательно, метод на основе явления механоэлектрических преобразований может быть использован для определения глубины трещины в бетонных изделиях.

*Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shah S. P., Subramaniam K. V., Popovics J. S. Use of nondestructive ultrasonic techniques for material assessment and in-service monitoring of concrete structures. NDTnet, 2000, v.5, № 2.
2. Wu T.-T., Liu P.-L. Advancement of the nondestructive evaluation of concrete using transient elastic waves. Ultrasonics, 1998, v.36, p. 197-204
3. Bui D., Kodjo S. A., Rivard P., Fournier B.. Evaluation of Concrete Distributed Cracks by Ultrasonic Travel Time Shift Under an External Mechanical Perturbation: Study of Indirect and Semidirect Transmission Configurations. Journal of Nondestructive Evaluation, 2013, Vol. 32, Is. 1, P. 25- 36.
4. Фурса Т.В., Данн Д.Д. Разработка метода дефектоскопии гетерогенных диэлектрических материалов, основанного на использовании явления механоэлектрических преобразований //Дефектоскопия, 2010. - т. - № 1. - с. 8-13
5. Осипов К. Ю. , Фурса Т. В. Разработка метода определения глубины открытой трещины в бетоне по параметрам затухания электрического отклика на упругое ударное возбуждение // Письма в журнал технической физики. - 2013 - Т. 39. - Вып. 10. - С. 65-71
6. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. – М.: Мир, 1981. - Т. 1. - 281с



**РАСЧЕТ ПРОЧНОСТИ НАКЛОННЫХ СЕЧЕНИЙ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО  
РОССИЙСКИМ И ЗАРУБЕЖНЫМ НОРМАМ**Н.Н. Телеличко, С.В. Балдин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.С. Плевков

Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет,

Россия, г.Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: [telelichko@yandex.ru](mailto:telelichko@yandex.ru)**CALCULATION OF THE STRENGTH OF THE INCLINED SECTIONS OF REINFORCED  
CONCRETE ELEMENTS ACCORDING TO RUSSIAN AND INTERNATIONAL STANDARDS**N.N. Telelichko, S.B. Baldin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.S. Plevkov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq. 2, 634003

E-mail: [telelichko@yandex.ru](mailto:telelichko@yandex.ru)

***Annotation.** Harmonization of Russian and foreign norms requires an analysis of the calculation results according to them. Program «QR» was developed to allow to compare the results of the calculation of the strength of concrete elements with the action of shear forces to these standards. Calculation of reinforced concrete beams was made to analyze standards of different countries. The results were summarized in the table from which it is clear that the constructions designed by Russian standards require less expenditure of steel reinforcing bars, which increases fabrication requirements.*

Действующая нормативная база проектирования и строительства в Российской Федерации полностью обеспечивает надёжность и безопасность эксплуатирующихся и проектируемых зданий и сооружений. Практически отсутствуют аварии при соблюдении требований действующих норм РФ, аварии имеют место только как результат их нарушения. В силу ряда причин разработка и обновление нормативных документов в строительстве отставала от зарубежных аналогов в части применения новых материалов и технологий. С принятием Федерального закона РФ «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений» и постановления Правительства Российской Федерации от 16 июня 2010 г. №ИШ-П9-4012 о включении Еврокодов на альтернативной основе в доказательную базу «Технического регламента о безопасности зданий и сооружений» начался новый этап гармонизации российских и зарубежных норм проектирования железобетонных конструкций.

Расчет железобетонных элементов на действие поперечных сил по российским нормам выполняется на основе модели наклонных сечений, при расчете по которой должны быть обеспечены прочность элемента по полосе между наклонными сечениями, по наклонному сечению на действие поперечных сил, по наклонному сечению на действие момента [1]. Расчеты также выполняются по методам ферменной аналогии и модифицированных полей сжатия. Расчет по зарубежным нормам (в том числе по Еврокодам) производится на основе только ферменной аналогии, при расчете по которой железобетонный элемент,



воспринимающий поперечную силу, разбивается на систему элементов, которая работает аналогично раскосной ферме.

Расчет по нормам России, Франции, Великобритании и США, а также по Еврокодам производится по предельным состояниям. И только в нормах ФРГ – по разрушающим нагрузкам. Отличаются также способы определения основной характеристики прочности бетона (его сопротивления сжатию) и эмпирические зависимости, определяющие модуль начальных деформаций бетона. Разными являются также модули упругости арматурных сталей и коэффициенты надежности для нагрузок и для материалов [2].

В связи с различием расчетов по отечественным нормативным документам и по зарубежным, в том числе и по европейским нормам, появляется необходимость в оценке результатов, полученных по разным нормам. Для этой цели разработана программа «QR» (рис. 1) расчета прочности железобетонных элементов при действии изгибающих моментов, продольных и поперечных сил, которая позволяет выполнять расчеты по российским и зарубежным нормам и сравнивать полученные результаты.

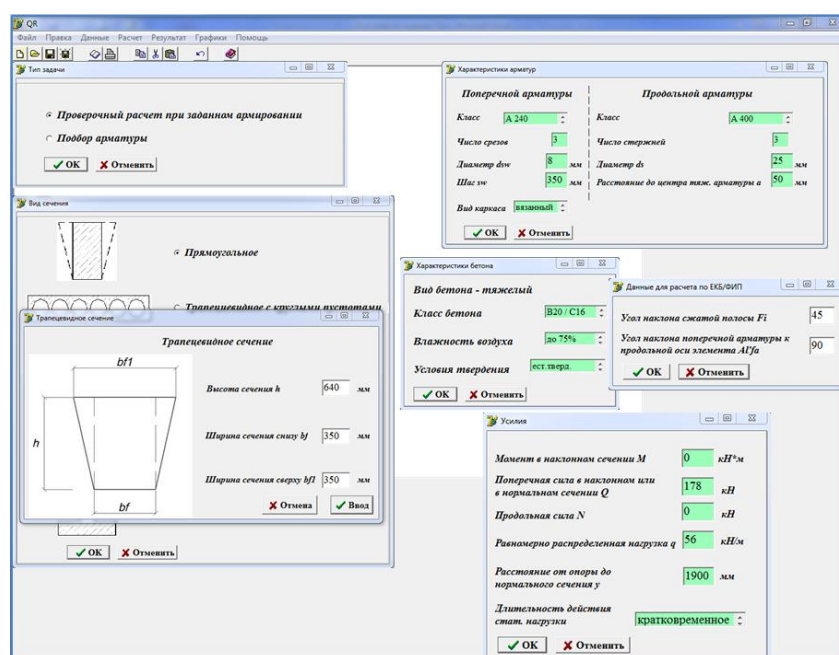


Рис. 1. Программа «QR»

Программа «QR» включает в себя блоки с расчетами по СНиП 2.03.01-84\*, по СП 52-101-2003 и СП 63.13330.2012. При составлении разделов программы, производящих расчет по каждому из нормативных документов, были разработаны алгоритмы, которые разбиты на блоки, реализующие отдельные задачи расчета железобетонных элементов при действии поперечных сил. По составленным алгоритмам написан код программы в «Borland Delphi 7» - среде объектно-ориентированного программирования, являющейся одной из популярнейших средств разработки прикладных программ и основанной на языке Паскаль. Работа с программой происходит через последовательно сменяющиеся окна, в которых вводимая исходная информация и вывод результатов расчета разбиты по блокам. При вводе исходных данных программа автоматически проводит проверку их корректности по ряду параметров. При неправильном вводе какого-либо параметра выдается сообщение о неправильном значении. Такой подход позволяет сократить количество случайных ошибок.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Разработанная программа упрощает задачи прямого и обратного проектирования железобетонных элементов при действии поперечных сил, а также позволяет снизить время при проектировании и проверке прочности существующих железобетонных конструкций.

Выполнены тестовые расчеты несущей способности по разработанной программе на примере железобетонной балки сечением  $b \cdot h = 350 \cdot 640$  см, пролетом  $l_0 = 6,4$  м загруженной равномерно распределенной нагрузкой. Нормативное значение постоянной нагрузки  $g_n = 30$  кН/м, временной полезной нагрузки –  $v_n = 30$  кН/м. Класс бетона принят В20. Рабочая арматура принята из стали класса А400, хомуты – из арматуры А240. Основные результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1

*Сравнение результатов расчета наклонного сечения балки*

Характеристики	Значение по нормам					
	СП [1] Россия	Еврокод 2 [3]	BEAL-91 Франция	CP 110 Англия	ДИН 1045 ФРГ	АСИ 318-83 США
Максимальная поперечная сила от расчетных нагрузок, кН	225,6	273,6	273,6	288	192	297,6
Расстояние от опоры до расчетного наклонного сечения, м	0,885	0,59	0,32	0	0,32	0,59
Поперечная сила в расчетном наклонном сечении балки, кН	225,6	223,2	246,24	288	174,3	270,17
Усилие в сечении с наклонной трещиной, кН, воспринимаемое: - сжатым бетоном над трещиной - поперечной арматурой	185,85	108,41	96,64	96,23	55,76	115,57
	56,85	114,79	149,6	191,77	118,54	154,60
Теоретический коэффициент армирования наклонного сечения	0,0014	0,0010	0,0039	0,0048	0,0054	0,0039
Конструкция хомутов (число ветвей хомутов, диаметр)	3Ø8	3Ø8	3Ø8	3Ø8	3Ø8	3Ø8
Требуемый теоретический шаг поперечных хомутов, мм	300	142	110	90	80	110
Максимальный шаг хомутов, требуемый по конструктивным соображениям, мм	300	443	530	440	-	295

Анализ результатов расчетов показывает, что при прочих равных условиях, при расчете по российским нормам требуется меньше поперечной арматуры, чем по зарубежным нормам, что позволяет проектировать железобетонные конструкции с более экономичным расходом арматуры. Однако при этом повышаются требования к изготовлению конструкций и выполнению строительных работ [2].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СП 63.13330.2012 «Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения» Актуализированная редакция СНиП 52-01-2003 – М.: 2012. – 84 с.
2. Колмогоров, А.Г. Расчет железобетонных конструкций по российским и зарубежным нормам: Учебное издание. / А. Г. Колмогоров, В. С. Плевков. – М.: Изд-во АВС, 2014. – 512 с.
3. Биби, Э.В. Руководство для проектировщиков к Еврокоду 2: Проектирование железобетонных конструкций. / Э.В. Биби, Р.С. Нараянан. – М.: МГСУ, 2013. – 292 с.

**ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ СЕРОАСФАЛЬТОБЕТОН. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ  
И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

В.А. Гладких, Д.Л. Хусид

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.В. Королев

ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет»

Россия, г. Москва, Ярославское шоссе 26, 129337

E-mail.ru: [gladkich\\_87@mail.ru](mailto:gladkich_87@mail.ru)

**ENERGY EFFICIENCY SULFUR-BITUMINOUS CONCRETE. MECHANICAL  
AND PERFORMANCE PROPERTIES**

V.A. Gladkikh, D.L. Husid

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.V. Korolev

Moscow State University of Civil Engineering (MGSU), 26 Yaroslavlshoshe, Moscow, 129337,

Russian Federation

E-mail.ru: [gladkich\\_87@mail.ru](mailto:gladkich_87@mail.ru)

***Annotation.** The report presents the results of a study sulfur-bituminous concrete modified complex additive on the basis of technical sulfur. Use of economic incentives sulfur-bituminous concrete is: the ability to reduce the consumption of petroleum bitumen, reducing the cooking temperature, as well as improving performance of operational properties sulfur-bituminous concrete affecting the duration of the reserve maintenance periods. Presentation of the results of physico-mechanical and performance properties. The report contained the results of research rut sulfur-bituminous concrete by two methods: AASHTO TP 63 u AASHTO T 324. It is established that sulfur-bituminous concrete have increased resistance rutting. Study the fatigue life, showed high resistance sulfur-bituminous concrete to cyclic loading.*

Получение долговечных, энергоэффективных и экологически безопасных асфальтобетонных покрытий является приоритетной задачей исследователей различных университетов и компаний всего мира. Перспективной добавкой, получившей достаточное признание в зарубежных странах, является техническая сера. Асфальтобетоны, приготовленные с использованием комплексного вяжущего, состоящего из нефтяного дорожного битума и технической серы, получили название сероасфальтобетоны.

Асфальтобетоны, модифицированные серой, имеют повышенные показатели физико-механических свойств, особенно при повышенных температурах. Экономическими стимулами применения сероасфальтобетонов является: возможность снижения расхода нефтяного битума, снижение температуры приготовления, а также повышение показателей эксплуатационных свойств сероасфальтобетонов, влияющих на продолжительность межремонтных периодов.

По мнению авторов данного доклада, получение энергоэффективной и экологически безопасной технологии изготовления асфальтобетонов, модифицированных серой, возможно путем введения гранул серного модификатора, содержащего компоненты, нейтрализующие выделение токсичных газов, обеспечивающих снижение температуры приготовления асфальтобетонной смеси и повышающих

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

интенсивность взаимодействия на границе раздела фаз «битум – дисперсная фаза». Проведенные экспериментальные исследования показали, что использование серного модификатора, содержащего нейтрализаторы эмиссии токсичных газов, позволяет снизить концентрации диоксида серы и сероводорода до безопасных значений, обеспечив тем самым санитарно-гигиенические требования [1].

Результаты определения физико-механических показателей свойств асфальтобетонов, модифицированных комплексной добавкой на основе технической серы и нейтрализаторов эмиссии токсичных газов, приведены в таблице 1.

Таблица 1

*Физико-механические свойства асфальтобетона и сероасфальтобетона*

Наименование показателей	Требования ГОСТ 31015-2002 (II дорожно-климатическая зона)	Контрольный состав (ЩМА 20)	Сероасфальтобетон, с содержанием серного модификатора, %		
			20	30	40
Пористость минеральной части, %	15-19	15,98	16,01	16,20	16,70
Предел прочности при сжатии при 20 °С, МПа при 50 °С, МПа	не менее 2,2 не менее 0,65	3,34 1,46	3,35 1,60	4,15 2,09	5,30 2,40
Средняя плотность асфальтобетона, кг/м <sup>3</sup>	-	2620	2640	2650	2650
Остаточная пористость, %	от 1,5 до 4,5	2,31	2,35	2,55	2,90
Водонасыщение, % по объему	от 1 до 4	2,26	1,93	1,54	1,4
Предел прочности на растяжение при расколе при 0°С, МПа	не менее 2,5 не более 6	3.24	3,85	3,63	3,78
Сдвигоустойчивость: - коэффициент внутреннего трения - сцепление при сдвиге при температуре 50 °С, МПа	не менее 0,93 не менее 0,18	0,95 0,27	0,93 0,30	0,95 0,38	0,94 0,45
Водостойкость при длительном водонасыщении	не менее 0,85	0,90	0,89	0,95	0,90

Оценка стойкости асфальтобетона и сероасфальтобетона к колееобразованию проводилась с использованием Анализатора асфальтового покрытия [2] по методам: AASHTO TP 63 и AASHTO T 324 (Гамбургский тест). Результаты лабораторных испытаний колесной нагрузкой показали, что стойкость к колееобразованию сероасфальтобетона значительно выше, чем у традиционных асфальтобетонов (рис. 1 а, б).

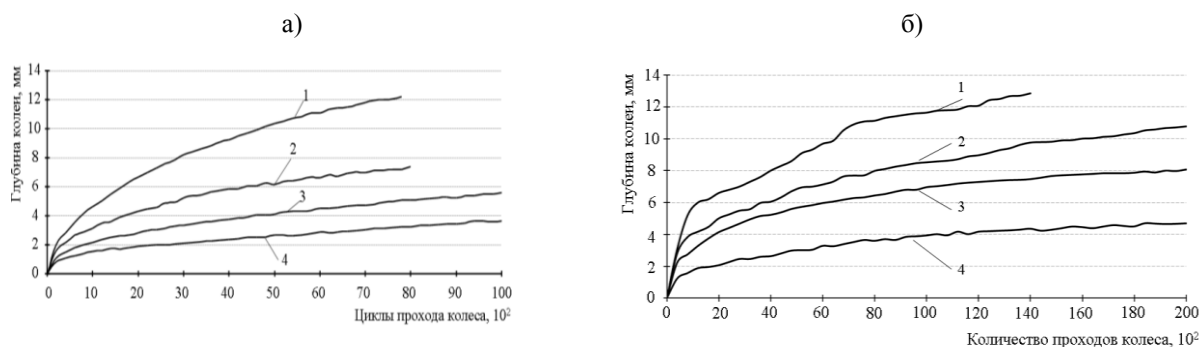


Рис. 1. Зависимость глубины колеи от количества проходов колеса и содержания серного модификатора: а) испытание по методу AASHTO TP 63; б) испытание по методу AASHTO T 324  
1 – контрольный состав; 2 – 20 % серного модификатора; 3 – то же, 30 %; 4 – то же 40 %

Исследования усталостной долговечности, проведенные с использованием комплекса динамических испытаний Дунарве 130 [2], показали высокую стойкость сероасфальтобетона к многократному циклическому нагружению. Установлено, что предел усталости сероасфальтобетона, в условиях приложения повторяющихся нагрузок, с использованием схемы на не прямое растяжение выше, чем у контрольного состава (рис. 2).

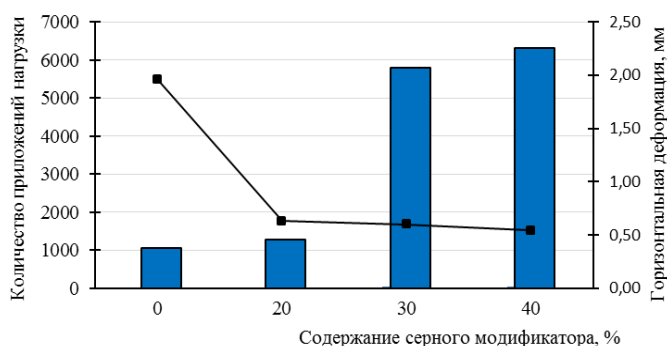


Рис. 2. Зависимость предела усталости и горизонтальной деформации от количества серного модификатора

Таким образом, результаты экспериментальных исследований, приведенные в докладе, показывают, что сероасфальтобетоны, модифицированные комплексной добавкой на основе технической серы, имеют повышенные показатели физико-механических и эксплуатационных свойств и целесообразны для покрытия дорог РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладких В.А. Снижение эмиссии сероводорода и диоксида серы из серобитумных материалов, В.А.Гладких, Е.В. Королёв // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. 2014. Вып. 2(33). Ст. 3. Режим доступа: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>
2. Оборудование НОЦ «Наноматериалы и Нанотехнологии» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.nocnt.ru](http://www.nocnt.ru) – 02.02.2015.

**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНО АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ НА  
ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Т.А. Ермилова, Е.В. Румянцева

Научный руководитель: профессор, к.т.н. В.Н. Сафронов  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003  
E-mail: ermilovatatyana@icloud.com

**CEMENT STONE STRENGTH AFFECTED BY MAGNETICALLY ACTIVATED MIXING WATER**

T.A. Ermilova, E.V. Rummyantseva

Scientific Supervisor: V.N. Safronov, PhD, Professor,  
Tomsk State University of Architecture and Building  
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia  
E-mail: ermilovatatyana@icloud.com

***Annotation.** The paper presents experimental data on strength of cement stone at different number of activation cycles used for mixing water. The properties of obtained mixing water are studied herein.*

За последнее время улучшение качества композиционных строительных материалов все в большей степени связывается с развитием электрофизических технологий активации их компонентов [1]. Среди широкого спектра подобного рода технологий практически важной является магнитная технология обработки воды затворения и ее разновидности в сочетании одновременного воздействия электрических и электромагнитных полей [2].

При течении физико-химических межфазных взаимодействий и процессов структурообразования в строительных композициях при магнитной активации их компонентов нельзя не учитывать роли слабомангнитных веществ, входящих в состав объекта магнитной обработки.

Общеизвестным считается [3], что парамагнитные вещества (вещества с положительной магнитной восприимчивостью) при наложении внешнего магнитного поля усиливают последнее. В то время как диамагнитные вещества (вещества с отрицательной магнитной восприимчивостью), внесенные в магнитное поле, уменьшают его. Все составляющие вещества, за исключением железа, имеют отрицательную магнитную восприимчивость, что приводит к снижению эффективности магнитной обработки при ее реализации в прикладных целях. Уменьшение подобного отрицательного действия диамагнитных веществ связывается с введением в воду до ее магнитной обработки парамагнитных веществ.

В ТГАСУ на кафедре «Строительные материалы и технологии», разрабатывается цикловая магнитная обработка воды затворения, в которой после каждого единичного цикла магнитной обработки вода подвергается воздействию воздушной среды. В результате подобного технологического приема в воде увеличивается содержание кислорода, являющегося парамагнитным веществом с положительной

парамагнитной восприимчивостью, что приводит к повышению эффективности магнитного воздействия и, как следствие, к улучшению качества строительных композитов.

Проведены экспериментальные исследования прочности цементного камня в 28- суток твердения при затворении портландцемента омагниченной водой. Обработка воды осуществлялась в постоянном магнитном поле. Количество циклов магнитной обработки воды затворения было принято равным 25 с шагом 5 циклов. В качестве портландцемента принят ПЦ500-Д0.

Результаты экспериментальных исследований по оценке прочности при различных циклах магнитной обработки воды затворения приведены на рисунке 1.

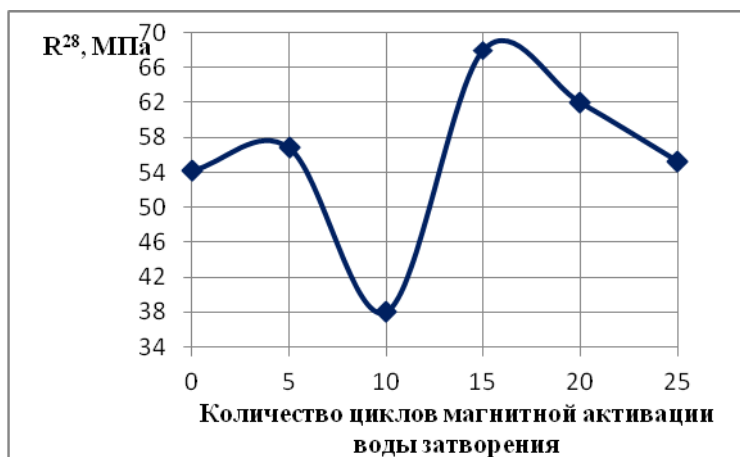


Рис. 1. Зависимость прочности цементного камня от количества циклов омагничивания воды затворения

Как видно из рисунка 1 зависимость прочности активированных образцов от количества циклов магнитной обработки воды затворения носит явно выраженный полиэкстремальный колебательный характер, который взаимосвязан с механизмом влияния магнитного поля на воду.

Указанное деление всех существующих гипотез на три группы является условным, так как отдельные существующие гипотезы во многом сходны между собой и, поэтому некоторые из них трудно отнести к какой – либо группе.

Из рисунка 1 видно, что зависимость прочности цементного камня в диапазоне изменения количества циклов омагничивания воды имеет два максимума. Первый максимум равный 56,5 МПа имеет место при количестве циклов омагничивания равном 5. Второй максимум равный 68 МПа получен при количестве циклов магнитной обработки воды затворения равном 15. Увеличение количества циклов обработки более 15 приводит к снижению прочности активированных образцов цементного камня.

Проведены исследования по установлению влияния магнитной обработки модельных жидких сред негазированных, имеющих различный химический состав, разную общую минерализацию и жесткость (природная обогатенная ионами серебра; природная минеральная негазированная). Результаты исследований приведены на рис. 2 и 3.

Из данных рисунков видно, что при магнитной обработке принятых негазированных модельных жидких сред зависимости прочности активированных образцов цементного камня от количества циклов магнитной обработки носят полиэкстремальный характер. Введение в исследуемую модельную



жидкость ионов серебра, что, как известно [4] повышает эффективность магнитной обработки воды (рисунок 2).



Рис. 2. Зависимость прочности цементного камня от количества циклов омагничивания природной воды обогащенной ионами серебра

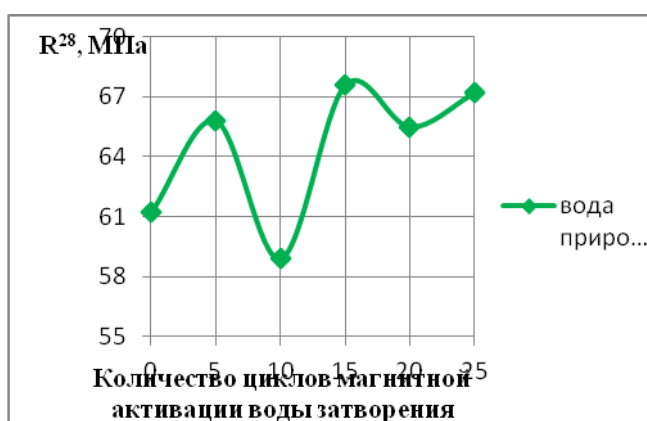


Рис. 3. Зависимость прочности цементного камня от количества циклов омагничивания воды природной минеральной негазированной

Это подтверждает принятое нами положение о доминирующей роли парамагнитных веществ, в том числе несущих заряд, в эффектах последствия от разрабатываемой технологии магнитной обработки жидких сред.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронов В.Н. Электрофизические технологии активации строительных материалов / В.Н. Сафронов. – Томск : Изд-во ТГАСУ, 2014. – 430 с.
2. Тебенихин Е.Ф. Обработка воды магнитным полем в теплоэнергетике / Е.Ф. Тебенихин, Б.Т. Гусев. – М. : Энергоиздат, 1970. – 144 с.
3. Сафронов В.Н., Кугаевская С.А. Технология цикловой магнитной обработки воды затворения в производстве строительных материалов// Сб. Статей Международной науч. - техн. конференции «Новые энерго-и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов».- Пенза: ПДЗ, 2008. -С. 190 -193.
4. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой фазы / Г.Г. Маленков // Журнал структурной химии. Том 47 [приложение], 2006. – С. 5–35.

**АЛГОРИТМ И ПРОГРАММА РАСЧЕТА ПРОЧНОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
ПРИ СОВМЕЩНОМ ДЕЙСТВИИ ПРОДОЛЬНЫХ СИЛ, ИЗГИБАЮЩИХ И КРУТЯЩИХ  
МОМЕНТОВ**

Р.А. Плевков, Е.В. Гузева,

Научные руководители: профессор, д.т.н. В.С. Плевков и к.т.н. С.В. Балдин

Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет,

Россия, г.Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: [guztav@mail.ru](mailto:guztav@mail.ru)

**THE ALGORITHM AND PROGRAM FOR CALCULATION OF STRENGTH OF REINFORCED  
CONCRETE ELEMENTS UNDER COMBINED ACTION OF LONGITUDINAL FORCES,  
BENDING AND TORSIONAL MOMENTS**

R.A. Plevkov, E.V. Guzeva,

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.S. Plevkov, PhD S.B. Baldin

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq. 2, 634003

E-mail: [guztav@mail.ru](mailto:guztav@mail.ru)

***Annotation.** The article describes the theory for the calculation of the strength of reinforced concrete elements under the joint action of the longitudinal forces, torsional and bending moments. A program «JBK -NMT».*

Проблема исследования сжатых или растянутых железобетонных элементов, работающих на кручение с изгибом, в современной теории железобетона относится к одной из наиболее сложных и недостаточно изученных. В любом конструктивном элементе, работающем на изгиб, возникает кручение за счет случайного эксцентриситета, обусловленного асимметрией сечения, неоднородностью материалов или внецентренным приложением вертикальной нагрузки. Существует целый класс конструкций (криволинейные и краевые балки, балки с боковыми консолями, наклонные арки, сложные рамы и пространственные блоки при ветровых и сейсмических воздействиях, опоры ЛЭП при одностороннем обрыве проводов и т.п.), в которых не учет кручения в расчетах может привести к конструктивным неполадкам и авариям, а также к неверному представлению картины распределения усилий в конструкциях. Современная научная литература, посвященная исследованию железобетонных конструкций, практически не затрагивает проблемы совершенствования метода расчета сжатых элементов на кручение с изгибом. Действующие нормативные документы рекомендуют метод расчета, базирующийся на исследованиях, выполненных в 60-х годах прошлого века. В основе действующей нормативной методики лежит упрощенная схема с заменой реальной поверхности разрушения на идеализированную, согласно которой разрушение элемента происходит с образованием пространственной трещины, перпендикулярной направлению главных деформаций растяжения бетона на растянутой грани элемента, по сжатой грани фронт трещины совпадает с направлением главных деформаций сжатия бетона [1, 2, 4, 7]. При кручении наблюдаются четыре случая разрушения. В свою очередь характер разрушения зависит от формы поперечного сечения, схемы поперечного и продольного армирования, соотношения силовых интенсивностей продольного и поперечного армирования, а также от соотношения ресурса прочности

бетона на сжатие и ресурса прочности арматурной стали на растяжение. В настоящее время имеется больше десятка предложений по оценке прочности железобетона при наличии кручения [1-3]. Наиболее прогрессивные методы и предложения, как правило, включаются в нормы [3].

Согласно российским нормам [3] расчет по прочности железобетонных элементов прямоугольного поперечного сечения на действие крутящих моментов производят на основе модели пространственных сечений, которая рассматривает прочность элемента между пространственными сечениями и прочность пространственных сечений. Прочность по бетону между пространственными сечениями характеризуется максимальным значением крутящего момента, определяемым по сопротивлению бетона осевому сжатию с учетом напряженного состояния в бетоне между пространственными сечениями.

Расчет по пространственным сечениям производится на основе уравнений равновесия всех внутренних и внешних сил относительно оси, расположенной в центре сжатой зоны пространственного сечения элемента. Внутренние моменты включают момент, воспринимаемый продольной и поперечной арматурой, пересекающей пространственное сечение. При расчете рассматривают все положения пространственного сечения, принимая сжатую зону пространственного сечения у нижней, боковой и верхней граней элемента.

В зарубежных нормах [6] сопротивление кручению может быть определено на основе расчета тонкостенного замкнутого пустотелого или сплошного сечения, для которого равновесие удовлетворяется замкнутой системой касательных напряжений.

Расчет прочности и трещиностойкости железобетонных элементов при совместном действии продольных сил, крутящих и изгибающих моментов авторами настоящей работы выполняется по расчетным моделям с использованием поверхностей относительного сопротивления по прочности и трещиностойкости, учитывающих нелинейную работу бетона и арматуры, влияние скорости деформирования на прочностные характеристики материалов, форму поперечного сечения, величину продольного и поперечного армирования, а также расположение арматуры в сечении. На основе деформационной модели были выявлены закономерности изменения границ поверхностей относительной прочности и трещиностойкости железобетонных элементов при совместном действии продольных сил, крутящих и изгибающих моментов. При этом за единичные величины приняты: прочность бетонного сечения на осевое сжатие и прочность сжатого бетонного сечения на изгиб.

По результатам выполненных исследований составлен алгоритм расчета и разработана программа «JBK-NMT» расчета железобетонных элементов при совместном действии изгибающих моментов, продольных и поперечных сил с использованием поверхностей относительного сопротивления по прочности и положений российских и зарубежных норм. Программа разработана в среде «Turbo Delphi», использующей язык объектно-ориентированного программирования высокого уровня «Pascal». В «JBK-NMT» используется простой, понятный оконный интерфейс, позволяющий пользователю, имеющему знания о работе железобетонных конструкций сразу начать работу с программой. Ввод исходных данных производится через последовательно сменяющиеся окна, в которых вводимая информация разбита по блокам, например: выбор типа сечения, ввод геометрических параметров, ввод данных о бетоне или арматуре и др. При вводе программа автоматически проводит корректность исходных данных по ряду параметров (например, геометрические размеры прямоугольного сечения не могут быть менее 30 мм по ширине (толщина ребра плиты) и высоте (толщина полки плиты)). При неправильном вводе какого-либо

параметра выдается сообщение о некорректном значении. Такой подход позволяет сократить количество случайных ошибок.

При помощи подпрограммы «*RsuSCAD*», входящей как модуль в основную программу, после статического или динамического расчета (например, пространственной системы в БК «*SCAD*») формируется массив с РСУ и записывается в отдельный файл [5]. При малом количестве РСУ или при аналитическом расчете ввод осуществляется вручную. Далее выбирается тип решаемой задачи (подбор арматуры или проверочный расчет при заданном армировании) и тип расчета (при статическом или динамическом нагружении). Расчет железобетонных элементов по программе выполняется сначала для нормальных сечений в диапазоне действия внутренних усилий  $N$  и  $M$  (от центрального сжатия до центрального растяжения). Далее расчет продолжается в диапазоне действия внутренних усилий  $N$  и  $T$ . После выполненных расчетов при действии внутренних усилий в областях  $N-M$  и  $N-T$  производится расчет на совместное действие изгибающего и крутящего момента при фиксированном значении  $N$ . В программе также предусмотрен вариант расчета прочности железобетонных элементов по российским и зарубежным нормативным документам.

Программа «*JBK-NMT*» позволяет решать задачи прямого и обратного проектирования железобетонных элементов при действии продольных сил, изгибающих и крутящих моментов во всем диапазоне действия внутренних усилий – от центрального растяжения до осевого сжатия, а также наглядно, в графическом виде представить результаты выполненных расчетов и оценить действительные запасы прочности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байков В.Н., Фомичев В.И. Особенности расчета прочности железобетонных элементов прямоугольного сечения при чистом кручении // Железобетонные конструкции промышленного и гражданского строительства / МИСИ им. В.В. Куйбышева. - М.: МИСИ, 1981. - №185 С. 91-95.
2. Касаев Д.Х. Прочность железобетонных элементов при кручении и изгибе с кручением: Автореф. дис. докт. техн. наук. – Ростов-на-Дону, 2002. - 45 с.
3. СП 63.13330.2012. Свод правил. Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. Актуализированная редакция СНиП 52-01-2003. - Москва, 2012. – 161 с.
4. Фомичев В.И., Камолов Х.Ш. Экспериментальное исследование железобетонных призматических стержней при совместном действии крутящего момента и продольной сжимающей силы // Строительные конструкции и материалы. - М.: ВНИИТПИ, 1993. - Вып. 2. - С. 50-56.
5. Балдин С.В. Программы расчета железобетонных элементов на действие изгибающих моментов, продольных и поперечных сил с использованием областей относительного сопротивления по прочности и нормативных документов // «Перспективы развития фундаментальных наук» Труды VII Международной конференции студентов и молодых ученых. Россия, Томск. 20- 23 апреля 2010 г. / Под ред. Г.В. Ляминой, Е.А. Вайтулевич. – Томский политехнический университет, 2010. – С. 558-561.
6. Колмогоров, А.Г. Расчет железобетонных конструкций по российским и зарубежным нормам: Учебное издание. / А. Г. Колмогоров, В. С. Плевков. – М.: Изд-во «АВС», 2014. – 516 с.
7. Плевков В.С., Болдышев А.М., Стуков П.В. Прочность железобетонных элементов при кручении с учетом воздействия продольных сил и изгибающих моментов. - Деп. в ВИНТИ, 17.05.00 г., №1418-В00. – 2000. – 27 с.

**ПРОЧНОСТЬ И ДЕФОРМАТИВНОСТЬ СБОРНЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ  
КРУПНОПАНЕЛЬНЫХ МНОГОЭТАЖНЫХ ЗДАНИЙ НОВОЙ СЕРИИ КЕМЕРОВСКОГО ДСК**

В.О. Васильев

Научный руководитель: д.т.н., профессор, В.С. Плевков

Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, Россия, г. Томск,

пл. Соляная, 2

E-mail: [fbi\\_vitalya@mail.ru](mailto:fbi_vitalya@mail.ru)

**STRENGTH AND DEFORMABILITY OF PRECAST REINFORCED CONCRET STRUCTURES OF  
LARGE HIGH-RISE BUILDINGS OF A NEW SERIES OF KEMEROVO DSK**

V.O. Vassilyev

Scientific Supervisor: Prof., Dr., V.S. Plevkov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, 2 Solyanaya Sq., 634003

E-mail: [fbi\\_vitalya@mail.ru](mailto:fbi_vitalya@mail.ru)

***Annotation** .In given article presents the design options of large high-rise buildings, and the results of numerical and experimental researches supporting reinforced concrete structures for static and dynamic loading.*

Крупнопанельные дома зарекомендовали себя как быстровозводимое, качественное и недорогое жилье. В связи с этим объем крупнопанельного домостроения продолжает расти с каждым годом. Соответственно появляются новые серии крупнопанельных домов, отвечающие требованиям потребителя.

На сегодняшний день перед проектировщиком возникают вопросы, решение которых обуславливает появление множества конфигураций и вариантов конструктивного решения здания. Появление современных вычислительных комплексов дает возможность проведения более точных расчетов и конструирования конструкций новых серий крупнопанельных зданий. Такие расчеты позволяют определить напряженно-деформированное состояние несущих конструкций при совместном действии статических и динамических нагрузок, напряжения в стыках конструкций и закладных деталях, что отражает более реальную работу конструкций.

На примере проектируемого 12-этажного жилого дома из крупнопанельных железобетонных изделий новой серии в г. Кемерово было рассмотрено вариантное проектирование несущих конструкций. Общий вид расчетной схемы представлен на рис. 1. Данная расчетная

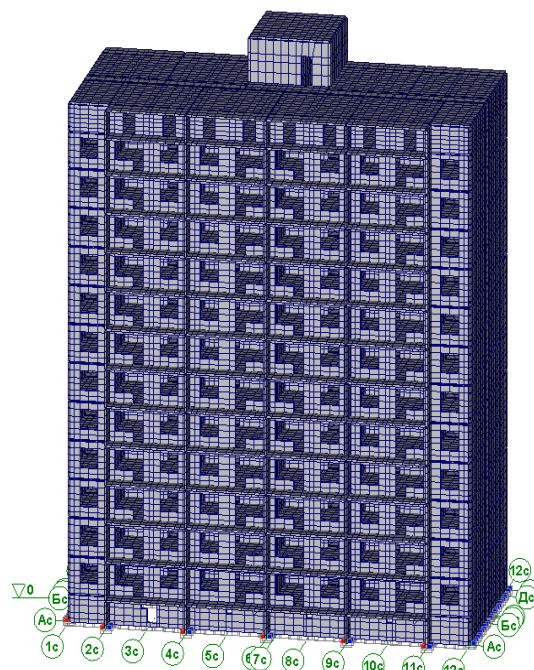


Рис. 1. Общий вид расчетной схемы 12-этажного дома

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

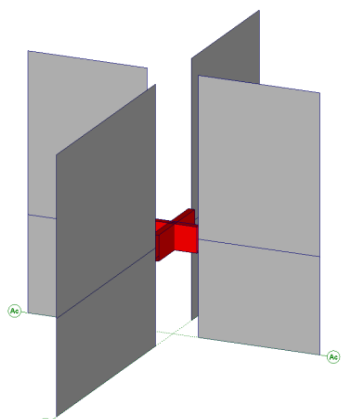


Рис. 2. Объемные связи между панелями

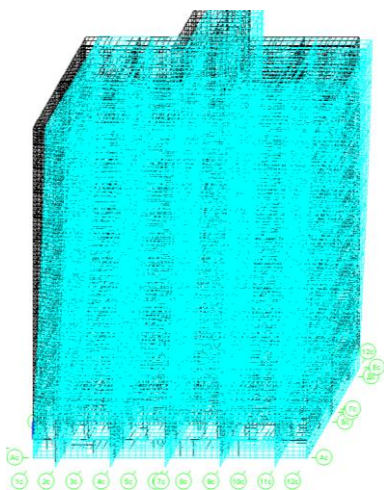


Рис. 3. Пятая форма перемещений при совместном действии статической и динамической нагрузки

схема - это совокупность плоских оболочек (плит) и связей, соединяющих эти оболочки в местах реальных проектных стыков панелей.

Особенностью данного расчета является наличие в расчетной модели объемных связей между панелями, в виде металлических пластин, отражающими более реальную работу крупнопанельного здания (рис. 2). Расчет выполнялся в ПК SCAD с заданием постоянных и динамических нагрузжений в виде пульсационной ветровой нагрузки.

Благодаря введению элементов-связей между панелями данная расчетная схема позволяет определить более реалистичную работу каждой отдельно взятой панели, каждого узла сопряжения панелей. По требуемому проекту была принята толщина стен – 200 мм, толщина перекрытий – 160 мм. Одинаковая толщина стен и перекрытий позволяет сравнить конструктивные решения.

По результатам расчета при действии статических и динамических нагрузок были получены формы колебаний конструкций с максимальными перемещениями, значения которых приведены в таблице 1, также было установлено требуемое армирование несущих конструкций. В таблице 2 приведены варианты армирования плит перекрытия типового этажа. На рис. 3 представлена пятая форма колебания, полученная при расчете на действие статической и динамической нагрузки (пульсация ветра). При одинаковых нагрузках, значения перемещений характеризуют пространственную жесткость здания.

Таблица 1.

Значение перемещений при совместном действии статических и динамических нагрузок для каждого варианта схемы по результатам расчета.

Вариант конструктивной схемы	по оси X, в мм	по оси Y, в мм	по оси Z, в мм
1) Поперечное расположение плит с шагом 6,6 м	-0,17	-2,91	-0,33
2) Поперечное расположение плит с шагом 3,3 м	-0,2	-1,39	0,18
3) Продольное расположение плит с шагом 6,6 м	-0,16	-2,5	0,28

Таблица 2.

Требуемое армирование плит перекрытия типового этажа (по вариантам).

Вариант конструктивной схемы	Требуемое армирование (на 1 м ширины сечения)			
	в нижней зоне		в верхней зоне	
	по оси X	по оси Y	по оси X	по оси Y
1) Поперечное расположение плит с шагом 6,6 м	5 Ø14A400	5 Ø14A400	5 Ø14A400	5 Ø12A400
2) Поперечное расположение плит с шагом 3,3 м	5 Ø14A400	5 Ø10A400	5 Ø12A400	5 Ø10A400
3) Продольное расположение плит с шагом 6,6 м	5 Ø18 A400	5 Ø12A400	5 Ø12A400	5 Ø16A400



На основе результатов расчета здания принимаем 1 вариант с поперечным расположением плит при шаге стен 6,6 м.

В лаборатории «Железобетонные и каменные конструкции» Томского государственного архитектурно-строительного университета были произведены испытания плит перекрытия при поперечной схеме расположения. Для определения прочности, деформативности и трещиностойкости были испытаны 7 плит нагружением штучным грузом с варьированием различных параметров.

Испытанные плиты перекрытия имели одинаковые размеры 6,59х2,98 м и толщину 160 мм. Плиты запроектированы из тяжелого бетона класса В25 и армированы тринадцатью предварительно напряженными стержнями класса Ат800 диаметром 14 мм.

Расчетная и контрольная (по жесткости и образованию трещин) нагрузки без учета собственного веса были равны 4,5 кН/м<sup>2</sup>. При этом контрольные нагрузки по проверке прочности (для первого типа разрушения) и по раскрытию трещин составили 6,1 кН/м<sup>2</sup>, для второго типа разрушения 7,2 кН/м<sup>2</sup>.

Нагрузку на плиты прикладывали с помощью штучных металлических грузов весом  $P=205$  Н, при этом расстояние между грузами составляло не менее 50 мм. Нагрузка прикладывалась ступенями по 0,64...0,72 кН/м<sup>2</sup>. После приложения очередной ступени нагрузки проводилась выдержка в течение 8-10 минут. В это время производился визуальный осмотр плиты, после выдержки под нагрузкой снимались показания приборов.[1]

В процессе испытания происходило увеличение ширины раскрытия начальных трещин. Образование нормальных и наклонных трещин в плите не обнаружено. В результате при максимальных контрольных нагрузках разрушения испытываемых плит перекрытия по нормальным и наклонным сечениям не произошло. Суммарные прогибы в середине пролета не опертой грани не превысили максимально допустимый прогиб  $f_k=33$  мм, максимальное смещение напряженных стержней составило не более 0,01 мм, что меньше предельного значения смещения, равного 0,1 мм. [2]

Анализ результатов расчетов и испытаний показал, что исследуемые железобетонные конструкции удовлетворяют требованиям по двум группам предельных состояний и могут использоваться при эксплуатации.



*Рис. 4. Общие виды испытываемых плит перекрытия на этапе контрольного нагружения по прочности*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 8829-94 Изделия строительные железобетонные и бетонные заводского изготовления. Методы испытания нагружением. Правила оценки прочности, жесткости и трещиностойкости. – Госстрой России, ГУП ЦПП, 1997. – 27с.
2. СП 63.13330.2012 Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. Актуализированная редакция СНиП 52.01-2003. – М: Минрегион России, 2011. – 165с.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
АРМАТУРЫ КОМПОЗИТНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПРИ ОСЕВОМ СЖАТИИ**

А.В. Невский, А.В. Тур, И.А. Русаков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.С. Плевков; доцент, к.т.н. И.В. Балдин

Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [lokop888@gmail.com](mailto:lokop888@gmail.com)

**RESEARCH OF STRENGTH AND DEFORMATION PROPERTIES OF COMPOSITE  
POLYMERIC REINFORCEMENT UNDER AXIAL COMPRESSION**

A.V. Nevskii, A.V. Tur, I.A. Rusakov

Scientific Supervisors: Professor, Dr. V.S. Plevkov; Associate Professor, Ph.D. I.V. Baldin

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya square, 2, 634003

E-mail: [lokop888@gmail.com](mailto:lokop888@gmail.com)

***Annotation.** This article presents the results of experimental research of strength and deformation characteristics of composite reinforcement based on glass and carbon fibers under axial compression.*

В последнее время в России активно развивается производство арматуры композитной полимерной (АКП), представляющей собой неметаллические стержни, выполненные из стеклянных, базальтовых, углеродных или арамидных волокон, пропитанных полимерным связующим. Волокна, используемые в АКП, отличаются высокими прочностными показателями при низком весе, коррозионной стойкостью, диэлектрическими свойствами, а сама композитная арматура хорошо конкурирует с металлической по себестоимости. Из-за высоких прочностных показателей и специфических свойств АКП интерес к её изучению проявляется во всём мире [1, 2, 3]. Но имеющихся на сегодняшний день данных исследований недостаточно для создания нормативной базы для проектирования и расчёта конструкций, армированных композитной арматурой. Всё это указывает о необходимости проведения широких экспериментальных и теоретических исследований АКП с целью выявления области её рационального применения. В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований некоторых видов АКП при осевом сжатии.

Для определения прочностных и деформационных характеристик композитной арматуры на осевое сжатие были подготовлены две серии образцов из стержней наружного диаметра 10 мм: арматура стеклокомпозитная (АСК) марки MONSTEROD и арматуры углекомпозитная (АУК) марки FibARM Rebar. Эксперимент проводился в соответствии с ГОСТ 31398-2012 [4]. Серии образцов для испытаний на осевое сжатие представлены на рис. 1.

Приспособление для испытания образцов на осевое сжатие представляло собой систему оснасток, состоящую из двух муфт для фиксации в них образца и направляющей втулки, служащей направляющей для обеих муфт и обеспечивающей возможность приложения нагрузки вдоль оси стержня. Оснастка

обеспечивала разрушение образцов на рабочем участке. Схема образца и приспособление для испытания композитной арматуры на осевое сжатие представлены на рис. 2.



Рис. 1. Серии образцов для испытания на осевое сжатие, выполненных из АКП на основе:

а) стеклянных волокон MONSTEROD; б) углеродных волокон FibARM Rebar

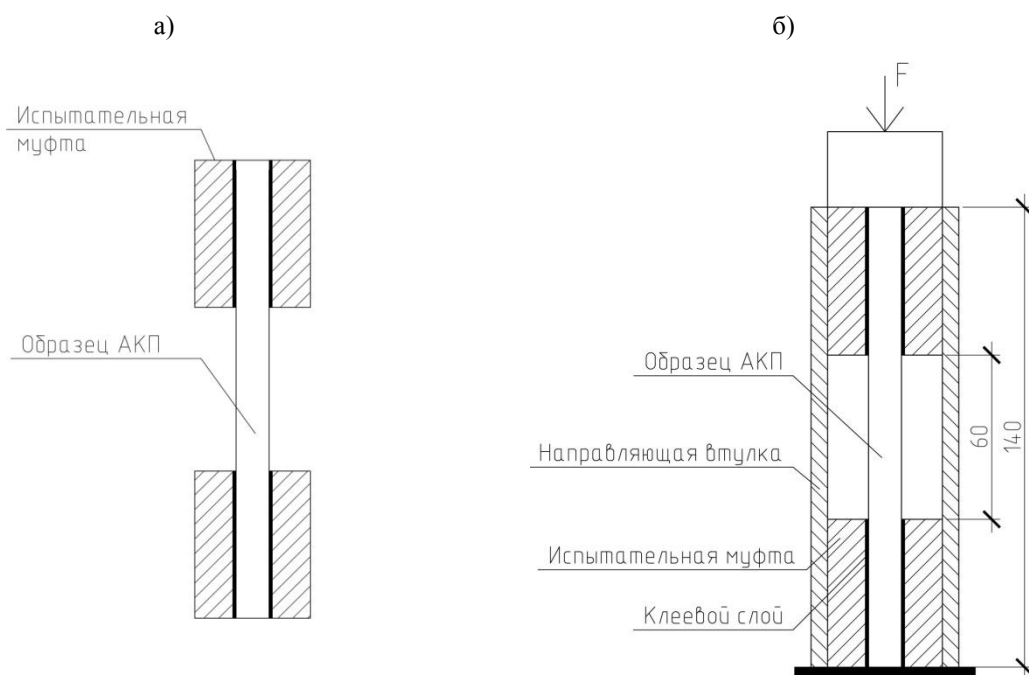


Рис. 2. Схема испытания композитной арматуры на осевое сжатие:

а) схема экспериментального образца; б) приспособление для испытания

Испытания образцов композитной арматуры на осевое сжатие производились на электромеханическом прессе Instron-3382 с автоматической фиксацией изменения нагрузки и относительных деформаций при постоянной скорости нагружения 10 мм/мин до наступления разрушения.

Схема разрушения образцов АСК имела вид среза рабочего участка стержня, что сопоставимо с ранее полученными результатами исследований других авторов [2]. Схема разрушения АУК имела вид выпучивания рабочего участка стержня в поперечном направлении от центральной сжимающей нагрузки. Во всех случаях наблюдалось хрупкое разрушение образцов. Характерные схемы разрушения образцов композитной арматуры представлены на рис. 3.



Рис. 3. Испытания композитной арматуры при осевом сжатии: а) общий вид испытания;  
б) характерные схемы разрушения образцов АСК и АУК

Полученные экспериментальные данные были обработаны с использованием математических методов статистики. Результаты испытаний сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты испытания образцов композитной арматуры на осевое сжатие

Тип арматуры	Среднее значение предела прочности при сжатии $\sigma_f$ , МПа	Предельные относительные деформации $\epsilon_f$ , $1 \cdot 10^{-5}$	Начальный модуль упругости $E_f$ , МПа
Композитная арматура на основе стеклянных волокон MONSTEROD	365	2580	14160
Композитная арматура на основе углеродных волокон FibARM Rebar	645	2550	25510

В результате проведенных экспериментальных исследований прочностных и деформационных характеристик арматуры на основе стеклянных волокон марки MONSTEROD и углеродных волокон марки FibARM Rebar при осевом сжатии были выявлены высокие показатели пределов прочности и низкие показатели модулей упругости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапшинов, А.Е. Исследование работы СПА и БПА на сжатие// Вестник МГСУ.-2014.-№ 1.-С. 52–57.
2. Блазнов, А.Н. Исследование прочности и устойчивости однонаправленных стеклопластиковых стержней при осевом сжатии / А.Н. Блазнов, В.Ф. Савин, Ю.П. Волков, В.Б. Тихонов // Механика композиц. матер. и констр. - 2007. - Т.13. - № 3. - С. 426-440.
3. Rovira J. Development and applications of glass fiber bars as reinforced in concrete structures / J. Rovira, A. Almerich\*, J. Molines, P. Martin // 18th international conference on composite materials, ICCM-18 Jeju Island, Korea. – 2011.
4. ГОСТ 31398-2012 «Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Общие технические условия» – Москва: 2012. – 46 с.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПТИМИЗАЦИИ ДАННЫХ ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО  
КОНТРОЛЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА ПО ПАРАМЕТРАМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА  
НА УДАРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ**

М.В. Петров, Т.В. Фурса

Научный руководитель: д.т.н. Т.В. Фурса

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [max11-92@bk.ru](mailto:max11-92@bk.ru)

**DEVELOPMENT OF OPTIMIZATION DATA METHODOLOGY FOR NON-DESTRUCTIVE  
TESTING OF CONCRETE STRENGTH BY THE PARAMETERS OF ELECTRIC RESPONSE  
TO IMPACT EXCITATION**

M.V. Petrov, T.V. Fursa

Scientific Supervisor: Dr. T.V. Fursa

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

E-mail: [max11-92@bk.ru](mailto:max11-92@bk.ru)

***Annotation.** The article presents the results of investigation to improve the method of non-destructive testing of concrete strength by the parameters of electric response to impact excitation. The Electric response parameters of concrete samples with the same composition in size 100x100x100mm were studied. It is shown that the use of linear filtering procedure reduces the variance of diagnostic electric parameter to determine the strength of concrete.*

Бетон широко используется в силовых конструкциях, поэтому контроль его прочности имеет важное практическое значение. Для этих целей усовершенствуются существующие [1] и разрабатываются новые методы контроля прочности бетона [2, 3]. Большинство из этих методов обладает рядом недостатков и не находит применения на практике. Для решения задачи определения прочности бетона разрабатывается метод, основанный на использовании явления механоэлектрических преобразований [4]. В рамках этого подхода используется следующий алгоритм неразрушающего контроля. На основе проведенных исследований разработан алгоритм определения прочности образцов бетона размером 50x50x100 мм, основанный на использовании обобщенного параметра электрического отклика [5]. Обобщенный параметр имеет вид: где:  $\gamma_{\max}$  – максимальный коэффициент корреляции спектра электрического сигнала из исследуемого образца с амплитудно-частотной характеристикой эталона;  $S$  – величина смещения по частоте спектра электрического сигнала из исследуемого изделия относительно спектра эталона, при котором наблюдается максимальный коэффициент взаимной корреляции, с-1. В качестве математического эталона электрического сигнала из бездефектного образца такой формы использован спектр свободно затухающих гармонических колебаний, так как в таком образце формируются преимущественно продольные акустические колебания вдоль длины образца.

На практике изделия из бетона могут иметь различную форму. В рамках данной работы были проведены исследования на партии образцов тяжелого бетона размером 100x100x100 мм, состоящей из 16 образцов.

Исследования были выполнены с помощью аппаратно-программного комплекса, позволяющего производить ударное воздействие на образец и регистрировать электрический отклик. Ударное воздействие производится с помощью устройства на основе электромагнита. Измерение электрического отклика производится с помощью дифференциального электрического датчика. Более подробно методика проведения измерения представлена в статье [6].

На рисунке 1 приведены спектры электрических откликов из образцов тяжелого бетона различной формы.

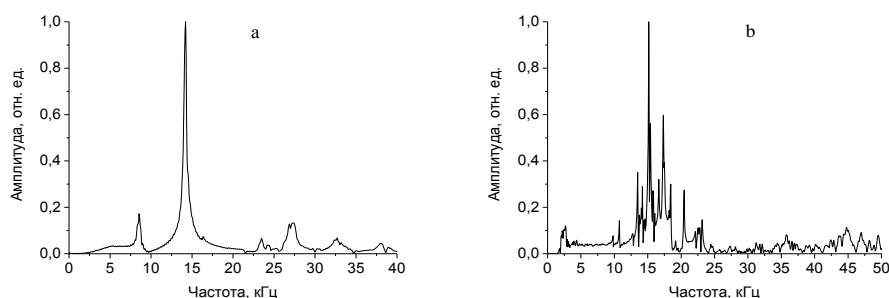


Рис 1. Спектры электрических откликов из образцов бетона размером 50x50x100 мм (а) и 100x100x100 мм (б)

Как видно из рисунка спектры сигналов из образца по форме близкого к стержню имеет практически один доминирующий пик, а спектры сигналов из образца кубической формы имеют более сложный вид. Наряду с наличием доминирующего пика наблюдается значительное количество значимых спектральных пиков, расположенных по ту и другую сторону от основного максимума. Это связано с формированием в образце кубической формы более сложных волновых процессов.

Проведенными исследованиями установлено, что даже в образцах одинакового состава, изготовленных из одного и того же замеса наблюдаются значительные различия в соотношении спектральных пиков, расположенных вблизи с доминирующим пиком. С помощью разработанной программы в среде программирования LabView был произведен расчет обобщенного параметра по приведенной выше формуле. На рисунке 2. приведены результаты расчета и усреднения данных многократных испытаний.

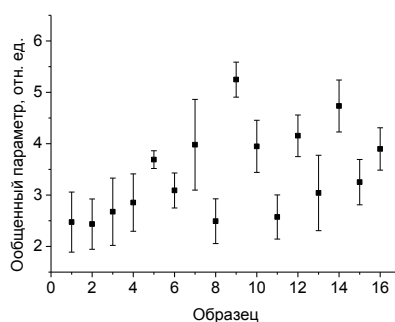


Рис. 2. Вариации обобщенного параметра при использовании описанного выше алгоритма

Как видно из рисунка наблюдается значительный разброс значений, как при многократных испытаниях каждого отдельного образца, так и между образцами. Чтобы снизить разброс значений, было предложено производить линейную фильтрацию спектров в режиме скользящего среднего. Программа для расчета обобщенного параметра была дополнена этой процедурой.

На рисунке 3 приведены результаты расчета обобщенного параметра при сравнении спектра эталона со сглаженным спектром.

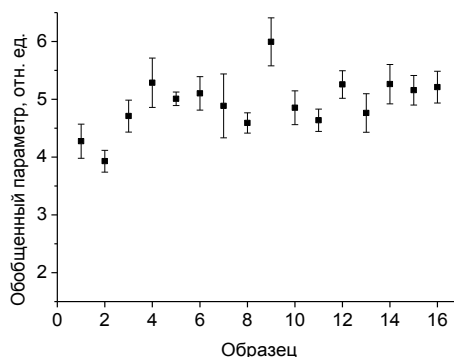


Рис. 3. Вариации обобщенного параметра при использовании процедуры линейной фильтрации

Проведенные исследования показывают, что использование процедуры линейной фильтрации позволяет значительно уменьшить разброс значений диагностического параметра для идентичных образцов.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ключев В.В. Неразрушающий контроль. Справочник в 8 т. Т.3: В 2 кн. Кн. 1: Визуальный и измерительный контроль. М.: Машиностроение, 2008, 560 с.
2. Shah A.A., Alsayed S.H., Abbas H., Al-Salloum Y.A. Predicting residual strength of non-linear ultrasonically evaluated damaged concrete using artificial neural network // Construction and Building Materials, 2012, 29, P. 42–50.
3. Taillet E., Lataste J.F., Rivard P., Denis A. Non-destructive evaluation of cracks in massive concrete using normal dc resistivity logging // NDT & E International, 2014, Vol. 63, P. 11–20.
4. Фурса Т.В., Данн Д.Д. Механоэлектрические преобразования в гетерогенных материалах, содержащих пьезоэлектрические включения // ЖТФ, 2011, том.81, вып.8, С. 53-58.
5. Пат. 2453824 РФ. МПК G01N 3/32. Способ контроля прочности изделий из твердых материалов / Т.В. Фурса, К.Ю. Осипов, Д.Д. Данн. Заявлено 22.02.2011; Опубл. 20.06.2012, Бюл. №17.
6. Fursa T.V., Osipov K.Yu., Lyukshin B.A., Utsyn G.E. The development of a method for crack-depth estimation in concrete by the electric response parameters to pulse mechanical excitation // Meas. Sci. Technol. 2014 25 055605 (10pp).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ СТЕНОВЫХ ПАНЕЛЕЙ  
ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА КАРКАСНЫХ ЗДАНИЙ**

А.А. Овчинников, А.В. Матвеев

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.В. Родевич

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск,

пл. Соляная 2, 634003

E-mail: [ovchinnikov2009@yandex.ru](mailto:ovchinnikov2009@yandex.ru)

**RESEARCH OF ENERGY EFFICIENT WALL PANELS FOR CONSTRUCTION  
OF FRAME BUILDINGS**

A.A. Ovchinnikov, A.V. Matveev

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. V.V. Rodevich

Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya Pl., 2, 634003

E-mail: [ovchinnikov2009@yandex.ru](mailto:ovchinnikov2009@yandex.ru)

**Annotation.** *This article is devoted to numerical studies of operational and thermal parameters of external three- wall panels with flexible composite binder layers in static and special effects.*

В связи с растущей тенденцией строительства полносборных каркасных зданий промышленными методами, задачи исследования узлов и конструкций каркасных зданий, направленные на повышение их эксплуатационных и теплотехнических характеристик, являются актуальными.

Одним из важных направлений таких исследований является повышение энергоэффективности наружных ограждающих конструкций путем совершенствования их конструктивных решений, например, осуществление соединения конструктивных слоев композитными гибкими связями [1].

На первом этапе исследования проведены численные исследования эксплуатационных и теплотехнических параметров рассматриваемых конструкций (рис. 1).

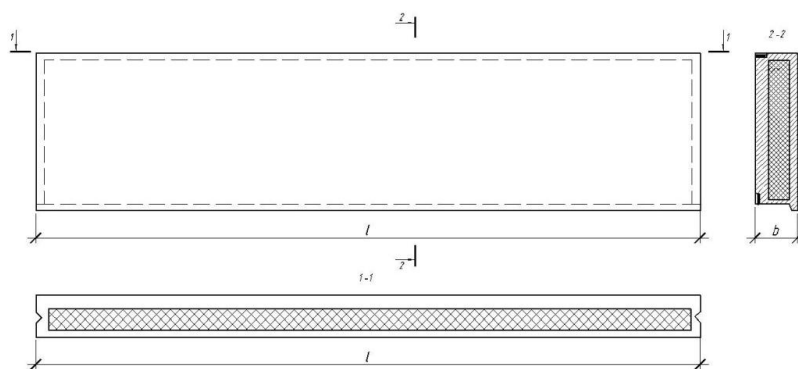


Рис. 1. Геометрическая схема навесной трехслойной стеновой панели

Статический расчет на определение эксплуатационных параметров производится в линейной постановке на статические нагрузки «собственный вес; сдвигающие усилия, действующие на наружный железобетонный слой относительно внутреннего», ветровые нагрузки, и специальные нагрузки,



возникающие при температурных деформациях, в соответствии с СП 20.13330.2011. Схема расстановки гибких связей и разбивка на конечные элементы представлена на рис. 2.

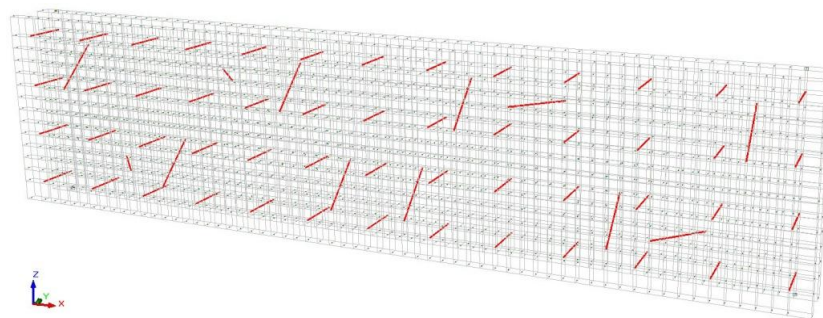


Рис. 2. Схема расстановки гибких связей

Результаты численных расчетов представлены в виде изополей главных растягивающих напряжений на внешней поверхности наружного слоя трехслойной стеновой панели от температурных нагрузок при разности летней и начальной зимней температур, так как они, согласно результатам расчетов, имеют наибольшее влияние на напряженно-деформированное состояние конструкции (рис. 3).

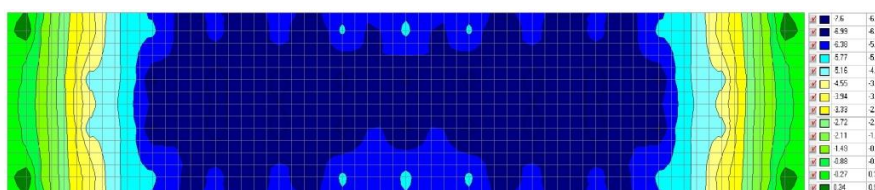


Рис. 3. Изополя главных растягивающих напряжений  
на внешней поверхности наружного слоя, МПа

На рисунке 3 наглядно продемонстрировано, что главные растягивающие напряжения по полю панели не превышают 0,95 МПа, что значительно ниже, чем в стеновых панелях с жестким соединением слоев [1], при этом максимальное вертикальное смещение наружного слоя относительно внутреннего не превышает 1,48 мм.

Численный расчет теплотехнических параметров производился в программе Temper3D [3], основанной на методе конечных элементов, производящей расчеты трехмерных температурных полей, в том числе нелинейных с фазовыми переходами. Исходные данные для создания граничных условий приняты в соответствии с СП 131.13330.2012 для г. Томска. При этом требуемое сопротивление теплопередачи ограждающих конструкций для жилых зданий г. Томска составляет  $R_{op} = 2,37 \text{ м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$ .

Результаты расчета в Temper3D представлены в виде таблицы с данными о тепловом потоке, проходящем как со стороны холодной поверхности, так и в обратном «по аналогии как с улицы в квартиру и наоборот» (рис. 4).

1					
-.388265E+02 .196556E+02					
N/N	Коэфф. тепл.	Т среды	Площадь	Т средняя	Тепл. поток
1	.2300E+02	-.3900E+02	.9450E+01	-.3879E+02	-.2175E+03
10	.8700E+01	.2100E+02	.9450E+01	.1874E+02	.2175E+03
Итого Q вход. = .21753E+03 Q выход. = -.21751E+03 Погрешность = .00919%					

Рис. 4. Результаты расчета теплового потока в Temper3D

Приведенное сопротивление теплопередаче  $R_o$  неоднородной ограждающей конструкции определяется по известной формуле:

$$R_o = \frac{n \cdot (t_e - t_n)}{Q} \cdot A_p = \frac{1 \cdot (21 - (-39))}{217,5} \cdot 9,45 = 2,607 (\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C} / \text{Вт})$$

Выполнение условия  $R_o \geq R_o^{mp}$  с превышением в 10% позволяет сделать вывод о достаточном сопротивлении теплопередаче исследуемой ограждающей конструкции, что соответствует определению энергоэффективности. Температурные поля трехслойной стеновой панели с применением стеклопластиковых гибких связей и с учетом контурных железобетонных ребер приведены на рис. 5.

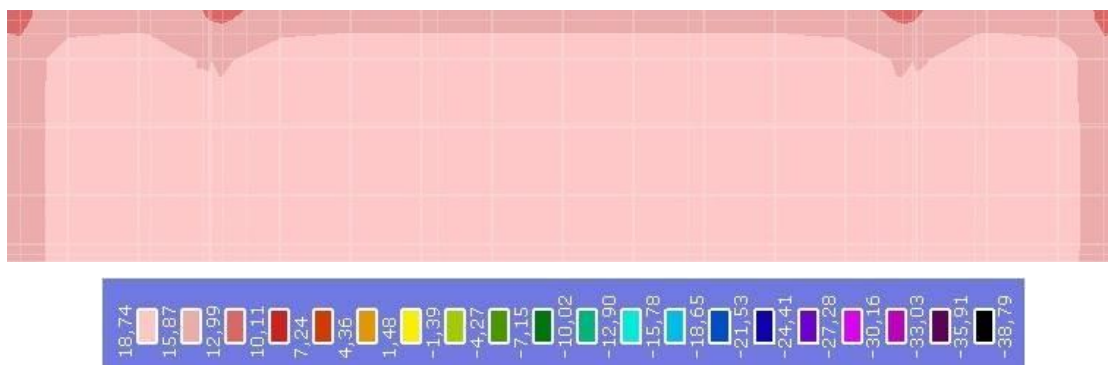


Рис. 5. Температурные поля трехслойной стеновой панели  
с применением стеклопластиковых гибких связей

По результатам численных исследований эксплуатационных и теплотехнических параметров трехслойных железобетонных стеновых панелей, применяемых для каркасных зданий и работающих по принципу навесных, применение композитных гибких соединительных связей обеспечивает жесткость конструкции и повышает приведенное сопротивление теплопередаче, а также коэффициент теплотехнической однородности конструкции.

Для подтверждения результатов численных исследований были проведены экспериментальные, включающие в себя определение физико-механических характеристик композитных гибких связей, совместную работу слоев трехслойных стеновых панелей с гибкими связями и теплотехнические испытания. Сходимость численных и экспериментальных исследований достигает не менее 90 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рекомендации к применению стеклопластиковой арматуры (СПА) в качестве гибких связей трехслойных стеновых панелей / Рук. тем. В.И. Устинов. - Новосибирск: СГУПС, 1999.-41 с.
2. Федоров, С.В. Temper-3D. Теплотехнические расчеты в Temper-3D [Электронный ресурс]: Temper 3D. – электрон. Текст. Дан. – Омск. URL: <http://www.temper3d.ru/temper-3d>.
3. Ovchinnikov, A.A. Evaluation of Operational Properties of Composite Reinforcement Used in Concrete Structures / A. A. Ovchinnikov, V. V. Rodevich, E. V. Shilnikova // Advanced Materials Research, journal, №880, 2014, p. 57-62.

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ**

П.В. Космачев, Н.К. Скрипникова, К.А. Безухов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Власов

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [pvkosm@gmail.com](mailto:pvkosm@gmail.com)

**TECHNOLOGY OF OBTAINING HEAT-RESISTANT MATERIALS**

P.V. Kosmachev, N.K. Skripnikova, K.A. Bezukhov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Vlasov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: [pvkosm@gmail.com](mailto:pvkosm@gmail.com)

**Annotation.** *The research shows possibility to obtain heat-resistant materials such as shotcrete-mass from local raw such as zircon concentrate of Tugansk deposit and white clay of Kailinsk deposit. XRD analysis demonstrates that mullit and zirconium compounds are in samples content after roasting.*

Эффективным способом увеличения срока службы промышленных тепловых агрегатов является восстановление горячего слоя их футеровок по мере износа методом торкретирования. Наибольшее распространение находит полусухое торкретирование, когда огнеупорный порошок увлажняют на выходе из сопла торкрет-установки. Составы торкрет-масс определяются главным образом материалом восстанавливаемой футеровки и условиями её службы. Например, для ремонта сталеразливочных ковшей, шахт доменных печей применяют шамотные и высокоглиноземистые торкрет-массы, для торкретирования задних стен и сводов мартеновских печей – периклазовые и периклазохромитовые и т.д. [1].

В последнее время является актуальным использование наноматериалов для улучшения физических характеристик. В качестве одного из таких материалов может быть рекомендован «Таркосил». «Таркосил» и нанопорошки других веществ являются основой для создания широкого спектра новых материалов, обладая в ряде случаев уникальными свойствами и характеристиками [2-4].

Целью работы является получение термостойких материалов типа торкрет-масс из местного сырья, способных заменить импортные смеси для получения торкрет-масс для футеровок промышленных тепловых агрегатов.

Образцы изготавливались из белой глины Кайлинского месторождения и цирконового концентрата Туганского месторождения. В серию образцов был добавлен нанопорошок диоксида кремния («Таркосил»). Составы исследуемых сырьевых смесей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Сырьевые составы торкрет-масс, мас. %

Торкрет-масса	Состав							
	Белая глина	Циркон. конц.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Таркосил
1	17.17	28.58	38.55	2.85	7.15	2.85	2.85	–
2	17.16	28.56	38.53	2.85	7.15	2.85	2.85	0,05

Как видно из таблицы, наибольшую часть составов представляют оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , поскольку это основные компоненты используемых сырьевых материалов.

Процесс изготовления лабораторных образцов включает в себя несколько основных стадий: подготовка сырьевой смеси, формование, сушка и обжиг [5-6].

Для получения образцов термостойких материалов было выбраны наиболее оптимальное количество вяжущего – 15 % по массе, после добавления которого смесь тщательно перемешивали, получая однородную массу.

Следующим этапом было изготовление лабораторных образцов размером 50x50x10 мм, при этом применялся метод полусухого формования. Затем проводилась сушка образцов и обжиг при температуре до 1300°C. Стоит отметить, что при температуре обжига до 950°C не наблюдалось надлежащей прочности образцов, что обуславливается отсутствием необходимых реакций образования соединений, придающих прочностные характеристики материалу. Температурный режим обжига образцов представлен на рисунке 1.

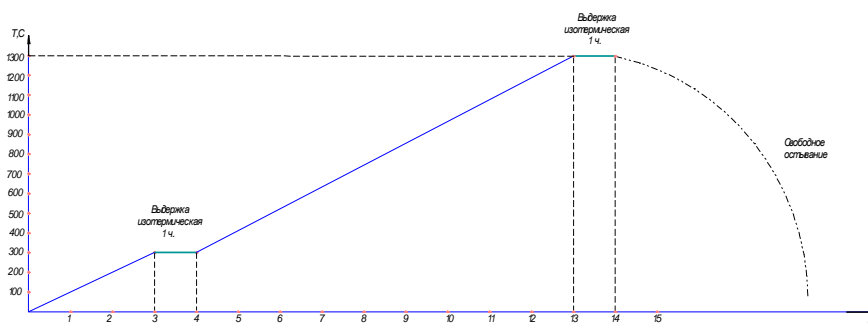


Рис. 1. Температурный режим обжига образцов

Образцы торкрет-масс были получены согласно приведенному температурному режиму: первые три часа происходил равномерный нагрев до 300°C, затем была изотермическая выдержка в течение часа, затем равномерный нагрев до 1300°C в течение 9 часов, потом еще одна часовая изотермическая выдержка, после чего происходило свободное остывание.

С целью выяснения физико-химических процессов, протекающих при получении торкрет-масс, был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) образцов без добавления нанопорошка и образцов, в составе которых он присутствовал. Результаты анализа представлены на рисунках 2 и 3.

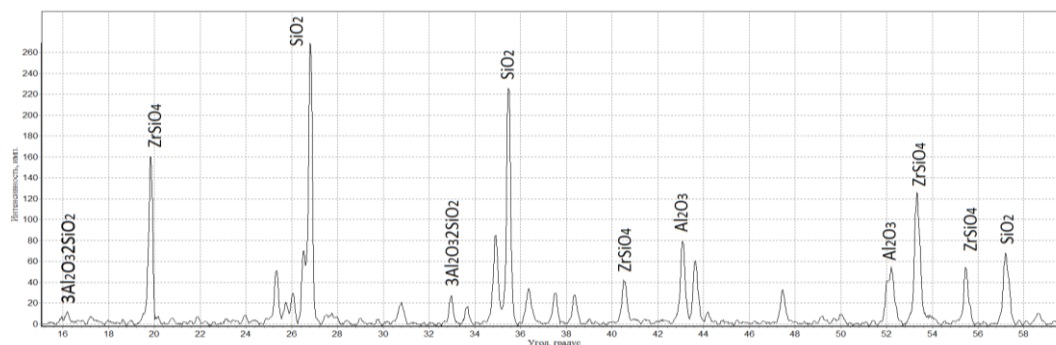


Рис. 2. РФА образцов без нанопорошка

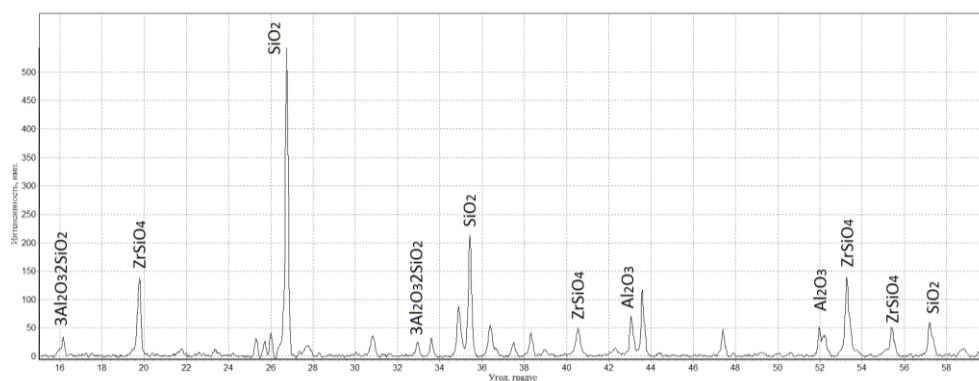


Рис. 3. РФА образцов с добавлением нанопорошка

Из графиков видно, что составы образцов представлены следующими фазами: цирконом –  $\text{ZrSiO}_4$  ( $d=0,447;0,336;0,253;0,234;0,171;0,165$  нм); оксидом алюминия –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d=0,208;0,175;0,166$  нм); муллитом –  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $d=0,548;0,271;0,165$  нм) и кварцем –  $\text{SiO}_2$  ( $d=0,333;0,253;0,161$  нм). Рентгенофазовый анализ показал, что у образцов, в состав которых был добавлен нанопорошок возросла интенсивность пиков кварца и циркона, за счет увеличения содержания  $\text{SiO}_2$ , а также его соединений в составе химических соединений, в которые он входит. Кроме того, появились новые пики, характерные для муллита. Это происходит за счет того, что наночастицы  $\text{SiO}_2$  более реакционноспособны и взаимодействуют с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Таким образом, проведенные исследования показали, что при использовании местных сырьевых материалов, таких как цирконовый концентрат Туганского месторождения и белая глина Кайлинского месторождения, после обжига образуются муллитоподобные цирконовые соединения, которые свидетельствуют о том, что данные композиционные материалы могут быть использованы для футеровок промышленных тепловых агрегатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коломыцев П.Т./ Жаростойкие диффузионные покрытия. М.:Металлургия, 1979. с.75.
2. Функциональная керамика/ Под ред. В.И. Верещагина – Новосибирск: ИНХ. - 2004. - 348 с
3. Павлушкин Н.М./Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
4. Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пашенко – М.: Высш. шк. 1986. – 368 с.
5. Космачев П.В. Разработка составов и технологии получения нанобадделеитовых огнеупоров для стекловаренной промышленности // Вестник ТГАСУ – 2014. – №6. – С.141-147.
6. Космачев П.В. Исследование физико-механических свойств бадделеито-корундовых огнеупоров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2014.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf)

**ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ОГРАЖДАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ  
НА ТЕПЛОПОТРЕБЛЕНИЕ ЗДАНИЙ<sup>1</sup>.**Т.А. Степанова

Научный руководитель: профессор, д.т.н., С.Н. Овсянников

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [Madam.kentavrik@yandex.ru](mailto:Madam.kentavrik@yandex.ru)**THE INFLUENCE OF THERMAL PROPERTIES OF BUILDING ENVELOPES ON THE  
HEAT CONSUMPTION OF BUILDINGS<sup>1</sup>.**T.A. Stepanova

Scientific Supervisor: DcS., Prof. S.N. Ovsyannikov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: [Madam.kentavrik@yandex.ru](mailto:Madam.kentavrik@yandex.ru)

***Annotation.** This article is devoted the various factors that affect the thermal performance external structures, which have hight thermal performance, and how to control their thermal performance to create a comfortable condition.*

Сокращение потребления тепловой энергии на отопление зданий является одной из актуальных проблем на сегодняшний день. В соответствии с принятым Федеральным законом от 23.11.2009 №261-ФЗ «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности» был проведен ряд мероприятий по расчету и анализу применения энергоэффективных конструкций, способствующих снижению теплопотерь здания, а следовательно, и расхода энергии на отопление. Государственное регулирование в области энергосбережения и повышения энергетической эффективности осуществляется путем установления: 1) требований к обороту отдельных товаров, функциональное назначение которых предполагает использование энергетических ресурсов; 2) обязанности по учету используемых энергетических ресурсов; 3) требований энергетической эффективности зданий, строений, сооружений; 4) обязанности проведения энергетического обследования.

Использование энергетических ресурсов в нашей стране характеризуется тем, что у нас показатель удельного потребления энергоресурсов на единицу валового национального продукта ( или на 1м<sup>2</sup> отапливаемой площади в 3-4 раза выше, чем в развитых странах. Поэтому снижение тепловых потерь в зданиях является одним из наиболее эффективных мероприятий по уменьшению расхода тепловой энергии на отопление зданий [1].

По результатам исследований специалистов сделан вывод, что тепловые потери через подвальное перекрытие составляют около 15%, через кровлю около 20%, через стены 25% и через окна около 40%.

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке работ по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации.



Теплопередача через светопрозрачные ограждающие конструкции представляет собой сложный процесс, который включает в себя теплопроводность, конвективный теплообмен и тепловой излучение. Основной теплотехнической характеристикой наружных ограждающих конструкций является сопротивление теплопередаче.

Существует несколько способов увеличения теплозащитных свойств светопрозрачных ограждающих конструкций:

- увеличение толщины межстекольного пространства между стеклами;
- заполнение межстекольного пространства стеклопакета инертными газами;
- применение теплоотражающих покрытий;

По результатам расчетов описанных в работе [2] следует, что наиболее эффективным является способ повышения сопротивления теплопередаче светопрозрачных конструкций, является совместное использование теплоотражающих покрытий в стеклопакете со специальными газовыми заполнениями, что позволяет также улучшить как лучистую, так и конвективную составляющую теплообмена в межстекольном пространстве.

Таблица 1

Факторы, влияющие на увеличение сопротивления теплопередаче

Факторы, влияющие на повышение сопротивление теплопередаче	Увеличение сопротивления теплопередаче, %
Увеличение толщины промежутка между стеклами	~12
Заполнение промежутка между стеклами инертным газом	~15
Нанесение на стекло теплоотражающего покрытия	~60
Заполнение промежутка инертным газом и нанесение теплоотражающего покрытия на стекло	~85

Таким образом, приведенное сопротивление теплопередачи энергоэффективной конструкции окна составляет 1,4 – 1,5 м<sup>2</sup>С/Вт.

В работе [3] был проведен анализ теплотребования здания в зависимости от изменения толщины эффективного утеплителя в конструкции стены. В результате исследования был сделан вывод, что снижение теплотерь здания может быть достигнуто путем создания единого непрерывного теплового контура (тепловой оболочки).

Таблица 2

Удельный расход тепла на отопление здания при толщине утеплителя 50мм

Климат. данные:	Томск					Внутр. температура:		20		°C				
Объект:	Пансионат					Тип здания/вид использ-я:								
Местоположение:						Энергозависимая площадь A <sub>ЭП</sub> :		400		м²				
	Янв	Фев	Март	Апр	Май	Июнь	Июль	Авг	Сент	Окт	Нояб	Дек	Год	
Град.-часы, наруж. возд	28,3	27,8	19,6	9,1	5,4	2,9	-0,3	1,8	6,8	15,1	13,5	31,2	161	к°Сч
Град.-часы, грунт	15,3	15,5	17,8	16,5	15,1	12,1	9,9	8,1	7,2	8,2	9,8	12,7	148	к°Сч
Потери - наруж. возд.	17297	16976	11985	5580	3314	1757	-182	1090	4174	9216	8260	19022	98487	кВтч
Потери - грунт	4595	4656	5349	4959	4541	3636	2981	2421	2155	2452	2937	3819	44500	кВтч
Сумма удел. потерь	54,7	54,1	43,3	26,3	19,6	13,5	7,0	8,8	15,8	29,2	28,0	57,1	357,5	кВтч/м²
Солн. теплопост. - сев.	44	74	140	177	340	428	355	273	170	103	52	37	2194	кВтч
Солн. теплопост. - вост	9	16	20	17	40	46	34	31	25	14	7	5	263	кВтч
Солн. теплопост. - юг	642	914	691	384	739	753	600	663	753	649	377	405	7569	кВтч
Солн. теплопост. - зап.	9	16	21	17	38	43	33	31	27	17	7	5	265	кВтч
Солн. теплопост. - гор.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	кВтч
Сол. теплопост. - непроз	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	кВтч
Внутр. источн. тепла	625	564	625	605	625	605	625	625	605	625	605	625	7358	кВтч
Сумма удел. поступл. с	3,3	4,0	3,7	3,0	4,5	4,7	4,1	4,1	3,9	3,5	2,6	2,7	44,1	кВтч/м²
Показатель затрат	100%	100%	100%	100%	100%	100%	99%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	
Расх. тепла на отоп.	20563	20047	15837	9339	6074	3518	1173	1893	4749	10259	10149	21763	125365	кВтч
Уд. расх. тепла на отоп	51,4	50,1	39,6	23,3	15,2	8,8	2,9	4,7	11,9	25,6	25,4	54,4	313,4	кВтч/м²



Таблица 3

Удельный расход тепла на отопление здания при толщине утеплителя 500мм.

Климат. данные:	Томск												Внутр. температура:	20	°C
Объект:	Пансионат												Тип здания/вид использ-я:		
Местоположение:													Энергозависимая площадь $A_{ЭП}$ :	400	м²
	Янв	Фев	Март	Апр	Май	Июнь	Июль	Авг	Сент	Окт	Нояб	Дек	Год		
Град.-часы, наруж. воз	28,3	27,8	19,6	9,1	5,4	2,9	-0,3	1,8	6,8	15,1	13,5	31,2	161	к°Сч	
Град.-часы, грунт	15,3	15,5	17,8	16,5	15,1	12,1	9,9	8,1	7,2	8,2	9,8	12,7	148	к°Сч	
Потери - наруж. возд.	5145	5049	3565	1660	986	523	-54	324	1241	2741	2457	5658	29293	кВтч	
Потери - грунт	2371	2402	2759	2558	2343	1876	1538	1249	1112	1265	1515	1970	22958	кВтч	
Сумма удел. потерь	18,8	18,6	15,8	10,5	8,3	6,0	3,7	3,9	5,9	10,0	9,9	19,1	130,6	кВтч/м²	
Солн. теплопост. - сев.	34	57	108	137	263	331	274	211	131	80	40	29	1695	кВтч	
Солн. теплопост. - вост	6	12	15	12	30	34	26	23	18	11	5	4	195	кВтч	
Солн. теплопост. - юг	496	706	534	297	571	582	464	512	582	501	291	313	5849	кВтч	
Солн. теплопост. - зап.	7	12	15	13	28	32	25	23	20	13	5	4	196	кВтч	
Солн. теплопост. - гор.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	кВтч	
Сол. теплопост. - непроз.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	кВтч	
Внутр. источн. тепла	625	564	625	605	625	605	625	625	605	625	605	625	7358	кВтч	
Сумма удел. поступл.	2,9	3,4	3,2	2,7	3,8	4,0	3,5	3,5	3,4	3,1	2,4	2,4	38,2	кВтч/м²	
Показатель затрат	100%	100%	100%	100%	100%	100%	96%	98%	100%	100%	100%	100%	99%		
Расх. тепла на отоп.	6347	6100	5027	3155	1812	815	125	205	997	2777	3026	6654	37038	кВтч	
Уд. расх. тепла на отоп	15,9	15,2	12,6	7,9	4,5	2,0	0,3	0,5	2,5	6,9	7,6	16,6	92,6	кВтч/м²	

С помощью программы MultiComfortDesigner был проведен расчет годового потребления пятиэтажного жилого дома проектируемого для резко континентального климата. Конструктивная схема здания каркасная, со встроенными в колонны стеновыми панелями. Использована система вентилируемого фасада (приведенное сопротивление передачи  $9,1 \text{ м}^{20}\text{C/Вт}$ ). Приведенное сопротивление теплопередаче конструкции окон составило  $1,41 \text{ м}^{20}\text{C/Вт}$ , кровли  $9,09 \text{ м}^{20}\text{C/Вт}$ , подвального перекрытия  $6,25 \text{ м}^{20}\text{C/Вт}$ . Также в здании используется альтернативный источник тепла – система вентиляции с рекуперацией тепла и грунтовый теплообменник длиной 80м и эффективностью 33%.

В результате расчета годовое потребление пятиэтажного жилого дома составило  $30,57 \text{ кВтч/м}^2\text{год}$ . Следовательно, можно сделать вывод, что теплозащитные свойства ограждающих конструкций оказывают большое влияние на теплопотребление зданий. Только комплексное использование энергоэффективных конструкций с высокими показателями приведенного сопротивления теплопередаче могут привести к положительным результатам в снижении теплопотерь здания и расхода тепловой энергии на отопление. Расчет и анализ применения таких конструкций должен проводится на стадии проектирования с учетом технико-экономических показателей и рентабельности принятых мероприятий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанова Т.А., Петров Е.В. Факторы, влияющие на тепловые характеристики светопрозрачных ограждающих конструкций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2014.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf), стр 820-822.
2. Зайцев И.А., Степанова Т.А. Теплопередача через светопрозрачные ограждающие конструкции // материалы 60-й университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2014. стр 191-196.
3. Степанова Т.А. Оболочка здания как единая энергоэффективная система / Молодежь, наука, технологии: идеи и перспективы (МНТ-2014). Материалы I Международной конференции студентов и молодых ученых. - Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2014. Стр 149-150.
4. Программа MultiComfortDesigner 3.5.
5. Программа НРНН 2007.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО КУПОЛЬНОГО  
СТРОЕНИЯ

Д.С. Горкольева

Научный руководитель: доцент А.П. Ашихмин

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [raffinee@sibmail.com](mailto:raffinee@sibmail.com)

TIMES RESEARCH AND DEVELOPMENT DOMED BUILDING ENERGY EFFICIENCY

D.S. Gorkoltseva

Scientific Supervisor: A/Professor, A.P Ashihmin

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003

E-mail: [raffinee@sibmail.com](mailto:raffinee@sibmail.com)

**Annotation.** *Conducted a geometric calculation of the geodesic dome. Shows the effect of the dome design for energy efficiency, the analysis of morphogenesis. Determined efforts of the dome section of its own weight and the roof, the efforts in the sections of the dome from the symmetric and unilateral uploading snow load. Set economic efficiency dome structure in comparison with various design schemes.*

Пространственные конструкции предназначены для покрытия общественных зданий, спортивных, зрелищных, торговых, выставочных и т.д. Они различаются по статической работе, геометрическими очертаниями срединной поверхности, форме перекрываемого плана здания или сооружения, конструктивными особенностями, материалами. Применение пространственных конструкций способствует значительной экономии материала и уменьшению массы по сравнению с покрытиями из плоских конструкций. Кроме того, такие конструкции обладают архитектурной выразительностью.

Геодезический купол известен с давних времен как особо прочная конструкция на грамм используемого материала, которым можно накрывать большие площади с использованием наименьшего количества строительных материалов [1].

Проведен геометрический расчет геодезического купола пролетом 27 метров. Он заключается в определении всех необходимых для статистического расчета размеров и углов. Основными характеристиками являются: радиус сферы  $R=13.5\text{м}$ , центральный угол  $\Phi_0=63^\circ$ , радиус основания купола, высота купол  $f=8,343\text{ м}$ . По безмоментной теории производится статистический расчет каркаса купола. После этого подбираются сечения каркаса купола. Подбор сечения производится на действии в них максимальных усилий – изгибающих моментов, продольных и поперечных сил, при наиболее неблагоприятных сочетаниях расчетных нагрузок [2]. Производится проверка принятых сечений:

- на действие нормальных напряжений в сечениях каркаса
- на жесткость
- на местную и общую устойчивость

Проводиться расчет узловых соединений.

Сферическую форму поверхности последовательно заменяется икасаэдром, а затем, используя четырехчастотную разбивку.

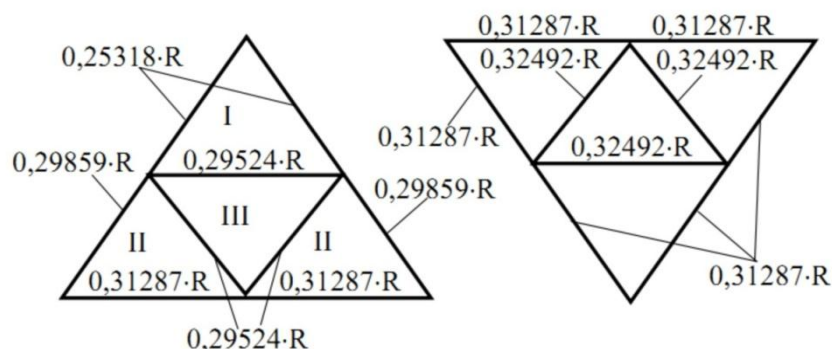


Рис.1. Размеры треугольных граней купола

Основной фактор, влияющий на рациональное использование материалов и энергоэффективность конструкции — это форма. Обоснованию выбора геометрической схемы купола уделено особое внимание, поскольку именно от этого зависят число типоразмеров элементов, конструкция узлов сопряжения, способы изготовления и монтажа элементов и, в конечном итоге, эффективность и надежность конструкции [3].

Сфера имеет наименьшее отношение площади наружных стен к внутреннему объёму здания среди всех фигур одинаковой емкости. Чем меньше общая площадь стен и крыши, тем выше КПД энергозатрат на контроль климата в помещении [4].

Поверхность шара примерно на четверть меньше, чем поверхность куба такого же объема, а значит и материалов для строительства купола потребуется на 30 % меньше. Помимо этого, у купола, на 50% меньше деталей в самом каркасе конструкции, что позволяет сэкономить дополнительно 5-10% энергии на отсутствии «мостиков холода» из-за однородности материала защитных ограждений и еще сэкономить 40% времени на сборке. Как видно из результатов исследований приведенных в таб.1.

Таблица 1

Сравнение площади поверхности купольной конструкции и других видов конструкций

Сравнение	Купольная конструкция	Др. Виды конструкций	Итог
Материалы, требуемые для постройки	100%	70	Для возведения купольного дома требуется на 30% меньше материала
Виды строительства	От 4 мес.	До 3 мес.	В среднем постройка купольного дома занимает в 2 раза меньше времени
Ресурсы, потраченные на отопление	100%	50-60 %	Купольный дом быстро и равномерно подогревается за счет своей формы и системы обогрева. Экономия на 40% ресурсов в холодное время года
Влияние размера дома на стоимость кв. м.	Нет	Да	Чем больше диаметр купольного дома, тем дешевле цена на кв.м

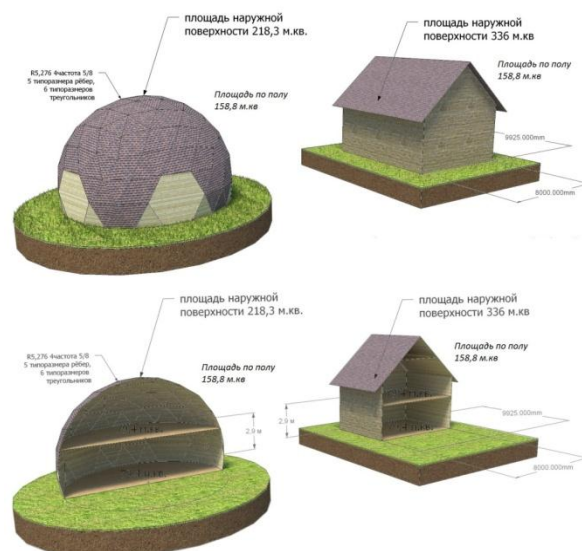


Рис.2. Сравнение площади поверхности купольного и квадратного сооружения

Теплопотери здания находятся в прямой пропорции к его аэродинамическому сопротивлению. Ветер плавно скользит поверх и вокруг купола, создавая недостаточные завихрения и воронки, чтобы нарушить пограничный слой воздуха, который крепится к поверхности любого объекта интермолекулярной микрогравитацией. Благодаря аэродинамическому эффекту конструкции ветер огибает купол с меньшим сопротивлением [5]. Аэродинамический эффект конструкции экономит немалые средства на отоплении и кондиционировании, удвоение размеров купола приводит к удвоению его термоэффективности [6].

В процессе исследований и геометрического расчета геодезического купола, установлено, что конструкция обладает достаточной прочностью, жесткостью и надежностью с коэффициентом безопасности по нагрузке 1,2. Сравнительная оценка экономической эффективности геодезических куполов с различными конструктивными схемами показывает, что предполагаемая конструкция является конкурентно способной.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арленинов Д.К. Эффективные деревянные конструкции и методы их расчета с учетом нелинейных зависимостей: Автореф. дис. докт. техн. наук / Моск. гос. ун-т путей сообщ. М., 1995. — 43 с.
2. Строительные конструкции. Строительная физика: ЦИНИС, Реферат, инф., серия VIII.М., вып. И, 1978.- с. 15-17.
3. Буаллаг Бубакер. Расчет пологих оболочек из плоских элементов и с учетом геометрической и физической нелинейности. Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва, 1991. -23 с.
4. Григолюк Э.И., Кабанов В.В. Устойчивость оболочек. М., Наука, 1978. -360 с.
5. Журавлев А.А., Скуратов С.В. Расчет многогранных куполов на воздействие ветровой нагрузки // Легкие конструкции зданий: Сб. тр. — Ростов н/Д, 1989. С. 68-78.
6. Варвак П.М., Дехтярь А.С., Котова Л.Б. Некоторые новые результаты в области оптимального проектирования оболочек — покрытий в виде куполов // Известия вузов. Строительство и архитектура, 1976.- № 7.-С. 30-35.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ  
ПРОЕКТИРУЕМОГО НЕФТЕСБОРНОГО ТРУБОПРОВОДА УГУТСКОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ В МЕСТЕ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ С АВТОМОБИЛЬНОЙ ДОРОГОЙ**

В.Д. Самигуллин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. П.В. Бурков  
Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003  
E-mail: samigullinvd@gmail.com

**STRESSED-DEFORMED STATE ANALYSIS OF PROJECTED FLOWLINE OF  
UGUTSKOE FIELD IN ROAD BED CROSSING**

V.D. Samigullin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.V. Burkov  
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: samigullinvd@gmail.com

***Annotation.** Article is concerned with project stages of Ugutskoe field flowline. The detailed data on stressed-deformed state is given; attention is drawn on reliability management of projected line.*

Одной из основных задач, решаемых при проектировании промысловых трубопроводов, является определение устройства линейной части трубопровода. Так как трассы проектируемых трубопроводов зачастую проходят в общем коридоре с другими проектируемыми линейными коммуникациями, необходимо принимать все возможные меры для сохранения их целостности. К примеру, при пересечении с автомобильными дорогами широко применяется прокладка проектируемых трубопроводов в защитных футлярах из стальных труб [1]. Исследование напряженно-деформированного состояния таких участков является важной и актуальной задачей, решение которой определяет безопасную эксплуатацию данного промыслового трубопровода.

Для того чтобы изучить напряженно-деформированное состояние участка трубопровода, прокладываемого в защитном футляре, необходимо определиться со всеми проектными решениями строительства. В качестве объекта исследования был выбран участок проектируемого промыслового нефтесборного трубопровода Угутского месторождения. В программном комплексе "PIPESIM" был выполнен гидравлический расчет, на основании которого был определен требуемый диаметр проектируемого трубопровода – 219 мм. Расчет выполнен на максимальные значения объемов добычи жидкости по рассматриваемому району. По результатам гидравлических расчетов была проведена предварительная трассировка трубопровода. Нормативное давление в промысловом нефтесборном трубопроводе было принято по давлению срабатывания предохранительного клапана установки измерительной площадки куста скважины и составило 4,0 МПа. Для строительства трубопровода были приняты трубы из стали 09ГСФ, которая обладает повышенными прочностными свойствами. Исходные данные для гидравлического расчета представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Исходные данные для гидравлического расчета

Параметр	Значение
Среднесуточный дебит жидкости по скв., м <sup>3</sup> /сут	61
Количество скважин	14
Расход жидкости, м <sup>3</sup> /сут	854
Дебит нефти, м <sup>3</sup> /сут	404
Плотность нефти, кг/м <sup>3</sup>	855,3
Вязкость нефти при 20 °С, мПа·с	20,3
Давление на ДНС-Угут, МПа	0,4
Температура на устье скважин, °С	50

Нормативное давление в промысловом нефтесборном трубопроводе было принято по давлению срабатывания предохранительного клапана установки измерительной площадки куста скважины и составило 4,0 МПа. Для строительства трубопровода были приняты трубы из стали 09ГСФ, которая обладает повышенными прочностными свойствами. Далее были проведены прочностной расчет по СП 34-116-97, на основании которых была выбрана требуемая толщина стенки трубопровода – 8 мм, а также минимальная глубина заложения трубопровода от поверхности земли до верхней образующей трубы – 1,8 м. Основные механические характеристики стали труб, принятые для расчета, приведены в Таблице 2.

Таблица 2

Основные механические свойства металла примененных труб

ТУ, сталь, диаметр и толщина стенки труб	Временное сопротивление разрыву Н/мм <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Предел текучести Н/мм <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup> (кгс·м/ см <sup>2</sup> )	Относительное удлинение, не менее, %
ТУ 1383-010-48124013-2003, сталь 09ГСФ 219х8 мм	510 (52)	353 (36)	39,2 (4,0)	20

На основании принятых проектных решений был построен продольный профиль трассы нефтесборного трубопровода, на котором было отмечено место пересечения трубопровода с автомобильной дорогой. На данном участке трассы трубопровод прокладывается в защитном футляре длиной 45 м из стальных труб диаметром 426 мм. Участок продольный профиль трассы и схема укладки трубопровода через дорогу представлены на Рис.1. и Рис.2. соответственно.

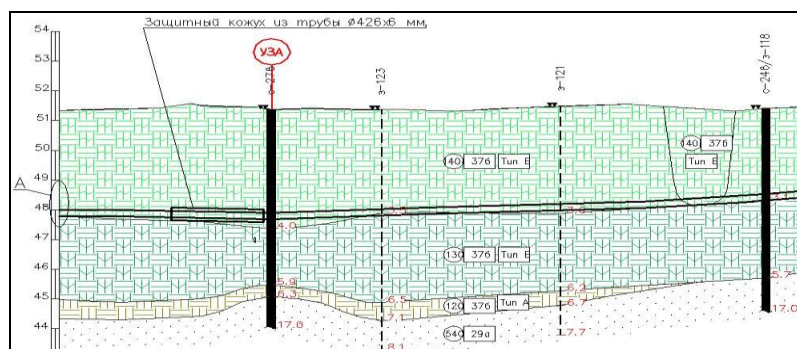


Рис. 1. Продольный профиль трассы трубопровода



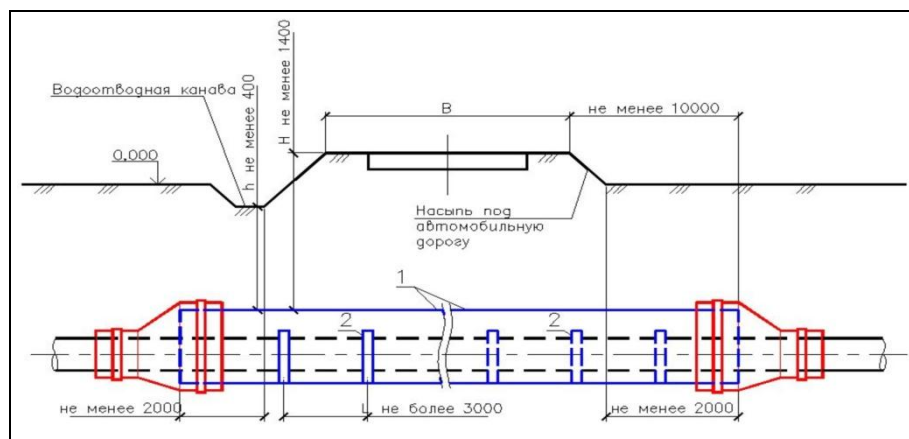


Рис. 2. Схема укладки трубопровода на переходе через автодорогу

Напряженно-деформированное состояние трубопровода в футляре исследовалось с помощью метода конечных элементов (МКЭ), реализуемого в программном комплексе «Autodesk Inventor». После создания твердотельной модели трубопровода был произведен анализ напряжений с учетом всех нагрузок, рассчитанных на стадии проектирования. Твердотельная модель трубопровода в футляре представлена на Рис. 3. Значения напряжений по длине трубопровода представлены на Рис. 4.



Рис. 3. Твердотельная модель участка трубопровода в футляре

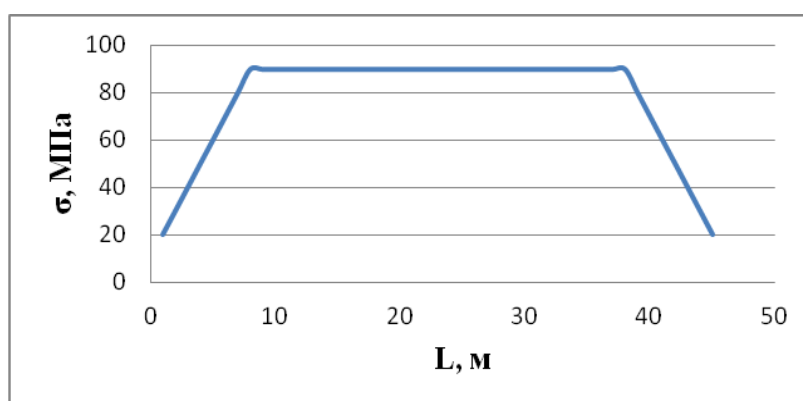


Рис. 4. Распределение напряжений ( $\sigma$ ) по длине ( $L$ ) трубопровода

Основываясь на полученных результатах напряженно-деформированного анализа можно сделать вывод о том, что все принятые ранее проектные решения обеспечивают безопасную эксплуатацию трубопровода в футляре в месте пересечения с автомобильной дорогой, так как максимальные значения напряжений, возникающие в трубопроводе, не превышают предела текучести металла трубной стали.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мустафин Ф.М. Технология сооружения газонефтепроводов. – М.: «Издательство Недра», 2007. – 632 с.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОЛОНН И ИХ СТЫКОВ С УЧЕТОМ  
ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РАБОТЫ ЗДАНИЙ**

М.Е. Гончаров

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.С. Плевков  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003, Россия, г.Томск, пл. Соляная, 2  
E-mail: [Goncharov-84@mail.ru](mailto:Goncharov-84@mail.ru)

**RESEARCH OF DURABILITY OF FERROCONCRETE COLUMNS AND THEIR JOINTS TAKING  
INTO ACCOUNT SPATIAL WORK OF BUILDINGS**

M.E. Goncharov

Scientific Supervisor: Professor, DSc. V.S. Plevkov  
Tomsk state university of architecture and building, 2, Solyanaya sq., 634003 Tomsk, Russia  
E-mail: [Goncharov-84@mail.ru](mailto:Goncharov-84@mail.ru)

***Annotation.** In presented article summarizes the research strength of joints of reinforced concrete columns using the three-dimensional works of buildings, as well as the presence and absence of defects in the joints of the columns. Reviewed, developed by the authors, the program for calculating the joints.*

Учитывая техническое состояние основных фондов страны, в последнее время проблемы реконструкции зданий и сооружений, связанные с переоборудованием и изменением их функционального назначения, являются по-прежнему актуальными и напрямую связаны с вопросами обеспечения конструктивной безопасности зданий и сооружений. К увеличению параметров действующих усилий в несущих железобетонных конструкциях и их стыках для каркасных зданий и сооружений приводит не только их реконструкция, но также способствуют изменения в современной нормативной базе.

Анализ конструктивных решений стыков сборных железобетонных колонн каркасных зданий позволил выявить, что широкое распространение для многоэтажных каркасных зданий и сооружений рамной, рамно-связевой и связевой систем получил стык колонн, выполняемый с ванной сваркой продольных стержней [1]. Данные стыки очень чувствительны к технологическим, конструктивным и другим отступлениям, что может привести к отказу отдельных несущих железобетонных конструкций или зданий в целом с повреждениями дорогостоящего оборудования, травмами и даже гибелью людей. Из-за дефектов, допущенных при проектировании, изготовлении и монтаже сборных железобетонных конструкций, в 2006 г. произошел отказ отдельных стыков сборных железобетонных колонн первого этажа 14-этажного здания Кардиологического центра в г. Кемерово (рисунок 1). Разрушение стыков произошло со смещением колонн в вертикальной плоскости до 30...50 мм и со смещением в горизонтальной плоскости до 15...20 мм.

Исследования прочности железобетонных колонн и их стыков с учетом пространственной работы зданий проводились на примере каркаса здания Кардиологического центра в г. Кемерово. Расчеты выполнялись при помощи ВК «SCAD» на статические и динамические (с учетом пульсации ветра)

нагрузки. При этом были рассмотрены расчетные схемы пространственного каркаса с отсутствием и наличием дефектов, а также с учетом смещения колонн в вертикальной горизонтальной плоскостях. В результате расчетов были получены максимальные значения перемещений узлов пространственных систем и максимальные усилия в элементах; частоты и периоды собственных колебаний систем при динамических загрузках и другие параметры. Полученные результаты использовались для оценки несущей способности железобетонных конструкций, которые показали, что при фактическом армировании и при фактических нагрузках не обеспечивается несущая способность колонн подвального, первого, второго, третьего, четвертого, пятого и восьмого этажей. Перегрузка составляет 3,6...23,8 %.



Рис. 1. Разрушение стыков сборных железобетонных колонн

Проверочные расчеты сборных железобетонных колонн и их стыков выполнялись с использованием метода, основанного на теории поверхностей относительной прочности железобетонных элементов при одновременном действии изгибающих моментов в двух плоскостях  $M_{x,i}$ ,  $M_{y,i}$  и продольных сил  $N_i$  от статических и динамических нагрузений, реализующей деформационную модель и учитывающей нелинейные диаграммы деформирования бетона и арматуры при составлении уравнений равновесия внутренних усилий в сечении элемента и внешних сил от действующих нагрузок. Рассчитываемое нормальное сечение железобетонной колонны или ее стыка по высоте сечения условно разбивалось на малые участки, в пределах высоты которых напряжения считались равномерно распределенными, то есть усредненными. При этом прочность стыков сборных железобетонных колонн принимается минимальной при рассмотрении трех расчетных сечений по высоте стыка (рисунок 2):

- в сечении 1-1, проходящем в уровне центрирующей прокладки, результирующая несущая способность определяется усилиями, воспринимаемыми: центрирующей прокладкой ( $A_3$ ); раствором, которым зачеканивается зазор между торцами колонн ( $A_1$ ); бетоном замоноличивания подрезок ( $A_{2n}$ ); продольной арматурой ( $A_{s,tot}$ );

- в сечении 2-2, проходящем в уровне подрезок, результирующая несущая способность определяется усилиями, воспринимаемыми: бетонным выступом колонны с учетом сеток косвенного армирования ( $A_4$ ); бетоном замоноличивания подрезок ( $A_{2n}$ ); продольной арматурой ( $A_{s,tot}$ );

- в сечении 3-3, проходящем по телу колонны на участке установки сеток косвенного армирования, результирующая несущая способность определяется усилиями, воспринимаемыми: бетоном колонны с учетом сеток косвенного армирования ( $A_5$ ); продольной арматурой ( $A_{s,tot}$ ).

При этом несущая способность стыков сборных железобетонных колонн для рассматриваемых сечений должна быть выше несущей способности сечения колонны вне стыка (сечение 4-4).

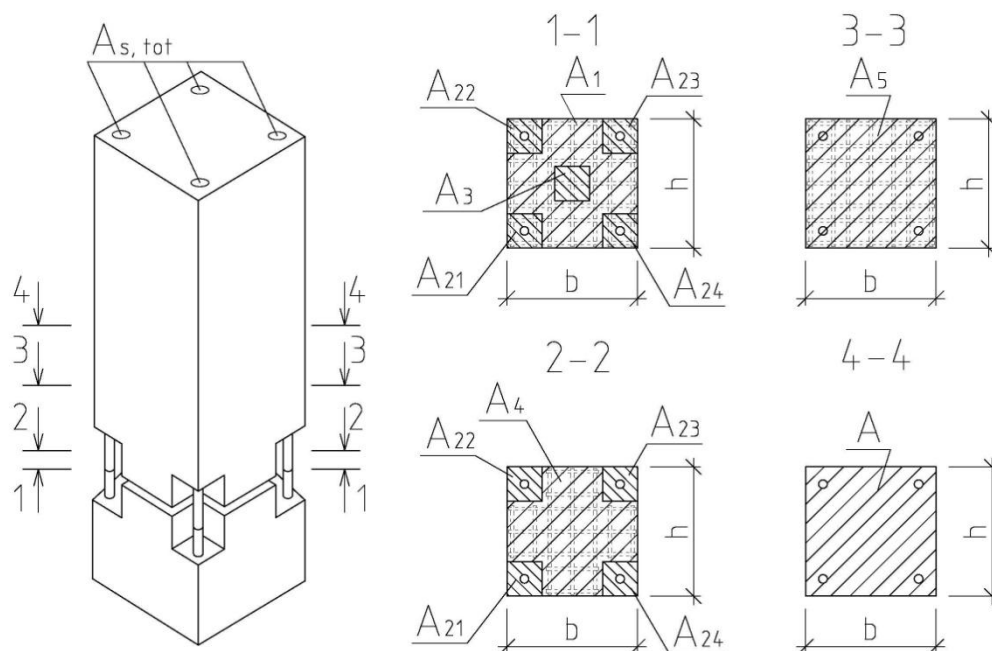


Рис. 2. Зоны для определения несущей способности стыка

Расчет нормальных сечений железобетонных колонн и их стыков на основе нелинейной деформационной модели связан с большим объемом вычислений, и его реализация возможна при помощи специализированных компьютерных программ. В связи с этим был составлен алгоритм и разработана программа «JBK-DM-Styk» расчета железобетонных колонн и их стыков при статическом и кратковременном динамическом нагружении на основе нелинейной деформационной модели.

Программа создана в интегрированной среде разработки программного обеспечения «Turbo Delphi» и позволяет производить оценку несущей способности существующих железобетонных колонн и их стыков, а также проектировать новые конструкции, при действии на них продольных сил и изгибающих моментов в двух плоскостях во всем диапазоне действия внутренних усилий.

Анализ теоретических результатов расчетов, выполненных по разработанной программе «JBK-DM-Styk», показал хорошую сходимость с результатами экспериментальных исследования, проведенными автором [1, 2]. Отклонения теоретических результатов расчета от экспериментальных данных составляют 7-15 % в сторону запаса прочности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плевков В.С., Балдин И.В., Гончаров М.Е., Максимов В.Б., Ботьева И.А. Методика и результаты экспериментальных исследований стыков железобетонных колонн, усиленных металлическими элементами // Том. гос. архит.-строит. ун-т-Томск, 2010 – 43 с.-Ил.:26.-Библиогр.: 10 назв.-Рус.-Деп. в ВИНТИ РАН 25.01.2010, № 25-В2010.
2. Плевков В.С., Гончаров М.Е. Исследование работы стыков железобетонных колонн, усиленных металлическими элементами, при статическом и кратковременном динамическом нагружениях // Вестник ТГАСУ. – 2013. – №2. – С. 154–165.

**ПОЛУЧЕНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА  
С ПОМОЩЬЮ ПОТОКОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ**

Н.К. Скрипникова, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов, Е.К. Алексеенко

Научный руководитель: профессор, д.т.н Г.Г. Волокитин.

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

**PREPARATION OF QUARTZ GLASS BY A LOW-TEMPERATURE PLASMA FLOW**

N. K. Skripnikova, O.G. Volokitin, V.V. Shekhovtsov, E.K.Alekseenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.G. Volokitin

Tomsk State University of Architecture and Building

Russia, Tomsk, Solyanaya Square 2, 634003

E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

***Annotation.** This paper examines the processes of obtaining quartz glass using low-temperature plasma energy to produce molten glass and quartz materials.*

Среди материалов, создаваемых на основе кремнезема, особое место занимает кварцевая керамика на основе высококонцентрированной суспензии кварцевого стекла. Научный и практический интерес представляют материалы, изготовленные из кварцевого стекла по керамической технологии – кварцевая керамика. Традиционно, для получения кварцевой керамики используют измельченное кварцевое стекло, полученное газопламенным способом.

Целью настоящей работы является исследование процессов получения кремнеземистого расплава из кварцевого песка с использованием энергии низкотемпературной плазмы.

В качестве сырья для получения высококремнеземистого расплава использовалась мелкая фракция кварцевого песка Туганского месторождения (Томская область). Содержание оксида кремния у таких отсеков составляет 98,15 мас. %. Исследуемый материал является высококремнеземистым продуктом с небольшим содержанием примесей. Значение модуля кислотности исследуемого кварцевого песка Туганского месторождения ( $M_k=823,50$ ) значительно выше модуля кислотности силикатного сырья, такого как кварц-полевошпатсодержащие отходы молибденовых руд ( $M_k=11,59$ ), ранее исследуемого нами для получения высокотемпературных расплавов [1,2]. Высокий модуль кислотности положительно влияет на химическую и термическую стойкость готовых изделий.

Для получения высокотемпературного силикатного расплава использовалась электроплазменная установка [3] разработанная, в лабораториях НИИ Строительных материалов Томского государственного архитектурно-строительного университета.



Рис. 1. Фотографии:

*а – Туганский кварцевый песок; б – продукта плавления Туганского песка*

Исходный сырьевой материал (рис. 1, а) представлен мелкодисперсной фракцией (80-120 мкм). Продукт плавления представляет собой стекловидный полупрозрачный материал с разводами углерода.

Следующим этапом работы был проведен ИК-спектроскопический анализ кварцевого песка и продукта после плазменного плавления. ИК-спектры поглощения снимались на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 фирмы Thermo Nicolet. Результаты спектров поглощения алюмосиликатных сырьевых материалов и алюмосиликатных стекол приставлены на рис. 2.

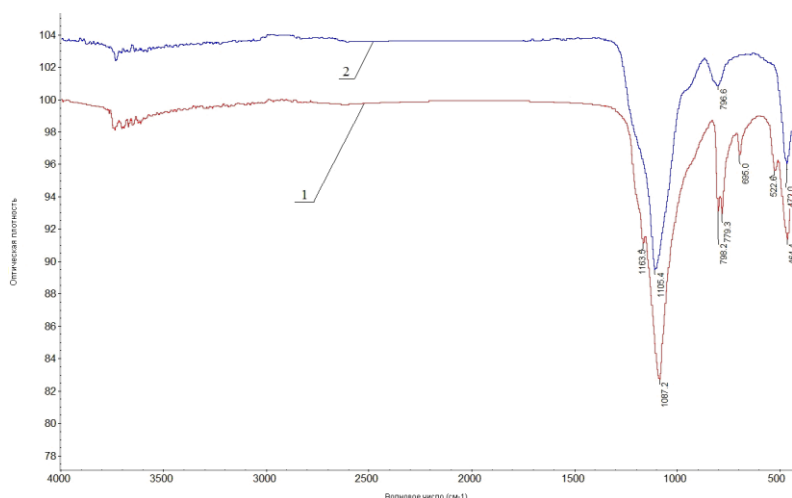


Рис. 2. ИК-спектры:

*1 – кварцевого песка (фракция менее 150 мкм); 2 - продукта плазменного плавления кварцевого песка*

Из рис. 2 видно, что изменение температуры путем плазменного переплава кварцевого песка существенно влияет на положение и интенсивность только специфических полос, характерных для различных модификаций кварца и не влияет на положение интенсивности и ширину основных полос поглощения общих для всех кристаллических модификаций. Отсюда можно сделать вывод, что полосы общие для всех модификаций кремнезема, относящиеся к валентным ( $1000-1200\text{ см}^{-1}$ ), ( $700-800\text{ см}^{-1}$ ) и деформационным ( $400-500\text{ см}^{-1}$ ) колебаниям связи Si-O-Si, обусловлены внутренними колебаниями в молекулах или ионах кремнезема и поэтому не подвержены температурному влиянию, а полосы специфические для каждой кристаллической модификации, обусловлены межмолекулярными колебаниями или комбинацией межмолекулярных колебаний с внутримолекулярными. Основная полоса поглощения  $1087,2\text{ см}^{-1}$  после плавления с помощью низкотемпературной плазмы смещается в длинноволновую область  $1105,4\text{ см}^{-1}$ . Кривая 1 (рис. 2) характерна для  $\alpha$ -кварца, при нагревании, полосы поглощения межмолекулярных колебаний  $695,0\text{ см}^{-1}$  и  $522,6\text{ см}^{-1}$  исчезают, дуплетные полосы поглощения ( $798,2\text{ см}^{-1}$ ,  $779,3\text{ см}^{-1}$ ) плавно переходя в широкую полосу с максимумом  $796,6\text{ см}^{-1}$ . Таким



образов по виду ИК-спектров (рис.2) можно сделать вывод о начале перехода  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -тридимит, (рис.2, кривая 2), ожидаемое появление более высокотемпературной фазы, при плазменном переплаве, (модификация  $\beta$ -кристобалита) по результатам ИК спектроскопии не подтвердилось, по-видимому вследствие высоких скоростей нагрева.

Определение микроструктурных характеристик продукта плавления кварцевого песка проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F (JEOL, Япония) с энергодисперсионным микроанализатором EDXS (рис. 3).

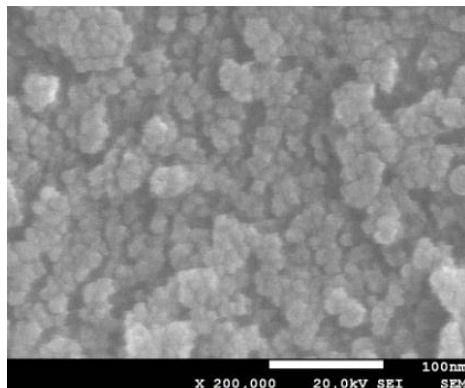


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок поверхности продукта плавления кварцевого песка

По данным электронной микроскопии полученный продукт плавления мелкодисперсного кварцевого песка имеет микрогетерогенное строение. Структура стекловидной массы (увеличение  $\times 200000$ ) характеризуется областями с размерами от 20 нм до 60 нм, подтверждающее микрогетерогенное строение с наноразмерными областями.

Проведенные исследования показали возможность получения высококремнеземистого расплава из мелкодисперсного кварцевого песка. Экспериментально установлено, что на основе исследуемого сырьевого материала подтверждается возможность получения, продукта с высокой степенью аморфности с помощью низкотемпературной плазмы. Продукт плавления кварцевого песка является исходным материалом для получения кварцевой керамики методом высококонцентрированной вяжущей суспензии. Следующим этапом работы является получение кварцевой керамики из полученного кварцевого стекла.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Volokitin O.G. Plasma treatment technology for silicate melt used in mineral fiber production / O.G. Volokitin, Shekhovcov V.V., Maslov E.A // Advanced materials research Vol.880 (2014). pp 233-236.
2. Volokitin O.G. Physicochemical Processes at Plasma Treatment of Quartz-Feldspar Raw Materials. / Volokitin O.G., Volokitin G.G., Shekhovtsov V.V. // Advanced Materials Research Vol. 1085 (2015). pp. 474-478.
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.

**ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ  
С ПОМОЩЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ**

О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов, М.Д. Белицкая, С.Г. Хамзин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Г. Волокитин

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г.Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: marinochkabelitskaya@mail.ru

**LOW-TEMPERATURE PLASMA TREATMENT OF WOOD SURFACES**

O.G. Volokitin, V.V. Shekhovtsov, M.D. Belitskaya, S.G. Khamzin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.G. Volokitin

Tomsk State University of Architecture and Building

Russia, Tomsk, Solyanaya Square 2, 634003

E-mail: marinochkabelitskaya@mail.ru

**Annotation.** In this paper an experiment on the surface treatment of wood with the help of highly concentrated streams of low-temperature plasma, with a view to the application of protective and decorative coatings. The optimal treatment regimens wood surface. Investigated the anatomical structure of the wood surface in the initial state and after the plasma treatment.

Причиной, изменения внешнего вида древесины, нарушения целостности тканей, повреждения древесины, понижающие ее качество и ограничивающие возможность ее применения, является способность поглощать водяные пары из воздуха и, как следствие создания подходящей среды для формирования грибковых заболеваний. На сегодняшний день самой распространенной технологией является химическая обработка поверхности древесины. Альтернативой химической обработке для защиты древесины от воздействия воды и биологических повреждений используются термическая обработка древесины. В качестве источника термической обработки поверхности древесины предлагается использовать высококонцентрированные потоки плазмы. Обработка древесины высокими температурами (3000–5000 °C) приводит к изменению ряда химических и физических свойств материала [1, 2].

Целью работы является проведение экспериментальных исследований по созданию защитно-декоративного покрытия на поверхности различных пород древесины с помощью потоков низкотемпературной плазмы и исследование его свойств.

В качестве исходных образцов для термообработки были выбраны четыре породы древесины: пихта, сосна, осина и береза. Все эксперименты проводились на установке для создания защитно-декоративного покрытия на древесине [3].

Для обработки поверхности древесины использовался генератор низкотемпературной плазмы, а именно модернизированный плазмотрон типа ВПР-410. В процессе работы плазменного генератора были установлены оптимальные удельные тепловые потоки  $1,8-2,6 \cdot 10^6$  Вт/м<sup>2</sup>, которые позволяют добиться



равномерного образования слоя на поверхности древесины и оставляют ее натуральный рисунок видимым [4,5].

Таблица 1.

Теплофизические характеристики плазмотрона

Мощность плазмотрона, кВт	Сила тока, А	Напряжение, В	Удельный тепловой поток, Вт/м <sup>2</sup>	Время воздействия плазмы, с	Характеристика оплавленной поверхности	Цвет поверхности
35,2	200	176	$1,8 \cdot 10^6$	1,0	Равномерный обжиг, глубина 1 мм	Светло-коричневый
35,2	200	176	$1,8 \cdot 10^6$	2,0	Равномерный обжиг, глубина 1 мм	Золотисто-коричневый
56	400	140	$2,6 \cdot 10^6$	1,0	Равномерный обжиг, глубина 2 мм	Золотисто-коричневый
56	400	140	$2,6 \cdot 10^6$	2,0	Равномерный обжиг, глубина 2 мм	Темно-Коричневый



а)

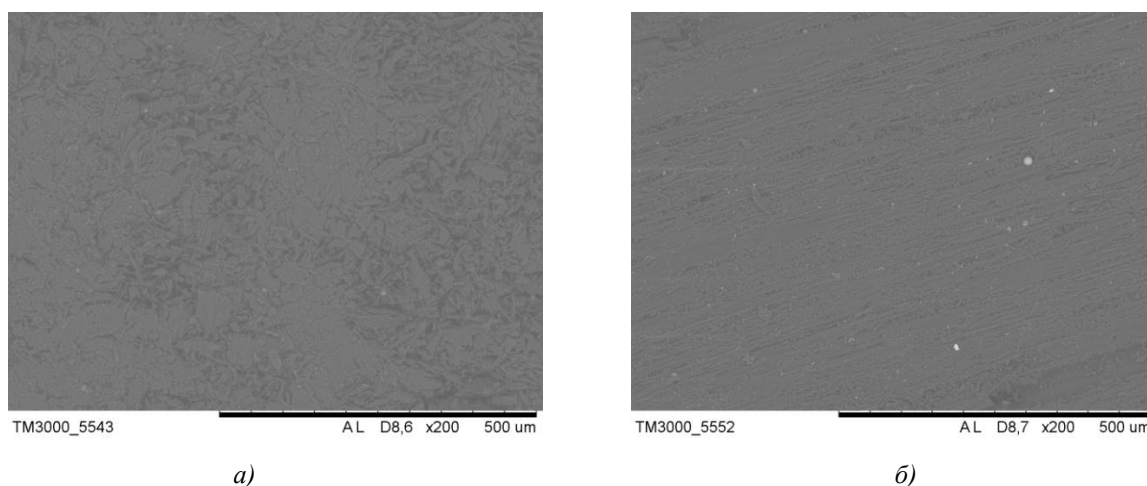


б)

Рис. 1. Блок-хаус в исходном состоянии (а) и после плазменной обработки (б).

После плазменной обработки поверхность древесины окрасилась и приобрела темный золотисто-коричневый цвет, при этом очень хорошо проявилась текстура породы и стали более заметными годовичные кольца. Поверхность после обработки стала более устойчивой к появлению грибков, плесени и других пороков древесины за счет удаления подходящей для их формирования среды.

В качестве исследования анатомического строения поверхности древесины в исходном состоянии и после плазменной обработки была выбрана береза, т.к. для Томской области является наиболее энергоэффективной породой. Анатомическое строение поверхности определяли с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Hitachi TM – 3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка:  $5 \times 10^{-2}$  Па; камера для образца: 30 – 50 Па).



*Рис. 2. Анатомическое строение поверхность древесины в исходном состоянии (а)  
и после плазменной обработки (б).*

Изменение анатомического строения поверхности древесины, происходит главным образом, за счет процесса термодеструкции с образованием гемицеллюлозы под действием разрушения полисахаридов с меньшей, чем у целлюлозы молекулярной массой. Поверхность древесины характеризуется, как однородной без пористых включений.

Анализ проведенных экспериментов позволяет сделать выводы о том, что технология плазменной обработки поверхностей древесины, за счет малого времени воздействия на обрабатываемые изделия, является значительно экономичней по сравнению с традиционными способами термического воздействия. Плазменная обработка позволяет придать древесине уникальные влагоотталкивающие и эксплуатационные свойства, высокую формоустойчивость и стабильность геометрических размеров, при этом улучшается устойчивость древесины к сжатию и снижается уровень внутренних напряжений в материале.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онегин В.И., Удалов Ю.П., Корсаков Г.С., Лукин В.Г. Плазмохимическая обработка поверхности древесины для улучшения ее резонансных свойств // М.:ВИНИТИ, 28.04.97, № 1414-В97, 1997, 10 с.
2. Чухчин, Д.Г. Ресурсосберегающая переработка древесины с использованием плазмохимической технологии: Дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.21.03 / Д.Г. Чухчин; Арх. гос. тех. ун-т. Архангельск, 1998. -с.128.
3. Патент РФ №2484951. Способ получения защитно-декоративного покрытия на древесине. Волокитин О.Г., Черкашина Н.А., Волокитин Г.Г., Цветков Н.А.
4. Волокитин О.Г. Перспективы технологии создания защитно-декоративных покрытий на поверхности древесины с использованием плазменной технологии / О.Г. Волокитин, Н.А. Цветков, Г.Г. Волокитин // Вестник ТГАСУ. – 2012. – № 1. – С. 112–116.
5. Волокитин Г.Г. Распределение температурных полей при плазменной обработке поверхности древесины / Г.Г. Волокитин, О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов, Е.А. Маслов, Н.В. Малюга // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 3. – С. 120–127.

**АНАЛИЗ РЯДА АВАРИЙ ЗДАНИЙ.  
ВОПРОСЫ ЖИВУЧЕСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ.**

Е.В. Глыбина, Ю.О. Виселева, К.А. Косарева

Научные руководители: к.т.н., доц. М.О. Моисеенко, к.т.н., доц. О.Н. Попов

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

634003, Россия, г. Томск, Соляная пл., 2

E-mail: [MMO77@mail.ru](mailto:MMO77@mail.ru)

**ACCIDENT ANALYSIS OF BUILDINGS.  
SEAWORTHINESS OF BUILDING STRUCTURES.**

E.V.Glybina, Yu.O.Viseleva, K.A. Kosareva

The scientific chief: the senior lecturer, PhD M.O. Moiseenko, PhD O.N. Popov

Tomsk State University of Architecture and Building,

634003, Russia, Tomsk, Solyanaya Square 2

E-mail: [MMO77@mail.ru](mailto:MMO77@mail.ru)

***Annotation.** In work the examples of destruction of building structures are resulted. The destruction of a high-altitude warehouse, shop metal rolling and market complex is considered. Thus the destructions are connected to the different reasons: mistakes of designing, acceptance of the wrong decisions at operation, not the account of destruction of the basic bearing elements with transition to avalanche to destruction. The directions of researches connected with survivability of buildings are given.*

Одной из актуальных проблем современного строительства является изучение причин приводящих к аварийному состоянию или полному обрушению зданий или сооружений. В работе приводятся примеры разрушения строительных сооружений: разрушение высотного склада, цеха металлопроката и рыночного комплекса. Разрушения конструкций происходили по разным причинам: ошибки проектирования, принятие неправильных решений при эксплуатации, не учет разрушения основных несущих элементов с переходом к обвальному разрушению. Рассмотрены основные направления исследований, которые связаны с живучестью зданий.

Высотный склад [1] (рис. 1). Основной причиной обрушения являлось отсутствие обеспечения устойчивости каркаса в продольном направлении из-за неудовлетворительной системы вертикальных связей. Верхний и нижний пояса перехватных ферм были не раскреплены в продольном направлении. Отсутствие ребер в местах опирания решетчатых стоек привело к дополнительной потере устойчивости поясов и их скручиванию. Одной из особенностей связевой системы этого каркаса являлось то, что вертикальные связевые устои продольного направления, распорки и стойки здания располагались в разных плоскостях.



Рис. 1. Обрушение высотного склада

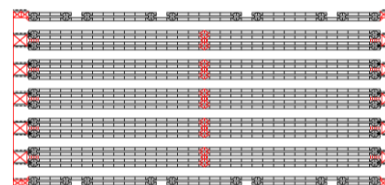


Рис. 2 Расстановка продольных связей

Было проведено усовершенствование схемы каркаса: замена шарнирных узлов крепления стоек к перехватным фермам и монтажных стыков стоек на жесткие (рис. 2). Так же было предусмотрено введение дополнительных вертикальных и горизонтальных связей в связевом блоке, раскосов в ферме покрытия.

Металлургический цех [2] (рис. 3). При устройстве с наружной стороны цеха ямы окалины произошла осадка ряда колонн до 28 см. Это привело к разрушению вертикальных связей между колоннами и прогибу подкрановых балок, а следовательно и невозможности использовать мостовые краны. Было выполнено усиление просевших фундаментов колонн сваями из стальных труб с инъецированием цементно-силикатным раствором образовавшихся пустот, усилили верхние пояса строительных ферм, заменили вертикальные связи между колоннами (рис. 4).



Рис. 3. Цех завода ТАГМЕТ

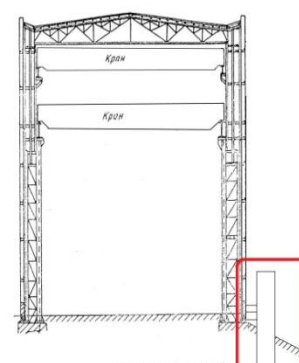


Рис. 4. Усиление фундамента цеха завода

Басманный рынок [3] (рис. 5). Опорное кольцо оболочки разрушалось из-за отказа одной из стальных колонн каркаса, связанной со значительными перемещениями ее оголовка.



Рис. 5. Здание Басманного рынка после обрушения

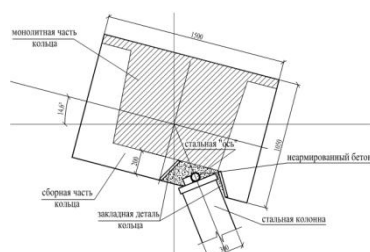


Рис. 6. Узел опирания ж/б кольца на колонну

Узел в результате деформации разрушился. Деформация произошла в результате изменения диаметра оболочки покрытия и угла поворота сечения кольца при изменении температуры и нагрузки на здание.

Как следствие происходило постепенное разрушение и высыпание бетона из полости закладной детали кольца. После разрушения бетона нагрузка от кольца передавалась через цилиндрическую стальную «ось», несущая способность которой была изначально недостаточной для передачи нагрузок с покрытия на колонну, что привело к разрушению самой «оси» и сварных швов в данном узле (рис. 6).

Колонны являлись одними из основных несущих конструкций зданий. При разрушении одной колонны произошла перегрузка оставшихся несущих конструкций, изменение их расчетной схемы и характера действия приложенных на них эксплуатационных нагрузок. Это стало причиной каскадного разрушения оставшихся элементов,

которые не способны выдержать дополнительные нагрузки от разрушенной колонны, что привело к обрушению целого здания.

Начиная с 1990г. существенно увеличилось число работ связанных с обследованием аварийных зданий и ситуаций. «Под живучестью понимают свойство объекта, состоящее в его способности противостоять развитию критических отказов из дефектов и повреждений при установленной системе технического обслуживания и ремонта, или свойство объекта сохранять ограниченную работоспособность при воздействиях, не предусмотренных условиями эксплуатации, или свойство

объекта сохранять ограниченную работоспособность при наличии дефектов или повреждений определённого вида, а также при отказе некоторых компонентов» [4]. Но, как отмечается в работе Назарова Ю.П. [5] «общепринятого термина живучесть конструкций не существует». Внесение новых положений в нормативные документы вызывают у многих специалистов возражения. Но рекомендации вносятся [5- 8]. Отметим работу Шапиро Г.И. [9] и монографию Колчунова В.И. [10], которые внесли новый вклад в изучении вопросов живучести зданий и сооружений.

Заключение. В работе показаны основные направления по обследованию, усилению и восстановлению разрушенных строительных конструкций. Отмечена актуальность указанных направлений. Важнейшей составляющей в решении проблем конструктивной безопасности зданий является учет их эксплуатационного износа и повреждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виселёва, Ю. О. О причинах обрушения высотного складского комплекса и мероприятиях при восстановлении обеспечивающих его несущую способность / Ю.О. Виселёва, Е.В. Глыбина, Е.Ю. Есин, О.Н. Попов, М.О. Моисеенко // Материалы 59-й научно-практической конференции студентов и молодых ученых [Текст]. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2013. – С. 89–95.
2. Виселёва, Ю.О. Анализ обследования конструкций зданий и сооружений завода ОАО «ТАГМЕТ» / Ю.О. Виселёва, Е.В. Глыбина, Е.Ю. Пчелинцева, О.Н. Попов // XI международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Россия, Томск, 22-25 апр. 2014 г. – Режим доступа: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2014.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf) – С. 732–734.
3. Назаров, Ю.П. Басманный рынок: анализ конструктивных решений и возможных механизмов разрушения здания / Ю.П. Назаров, Ю.Н. Жук, В.Н. Симбиркин, М.И. Егоров // Строительная механика и расчет сооружений. – 2007. – № 2. – С. 49–55.
4. ГОСТ 27.002-89 «НАДЕЖНОСТЬ В ТЕХНИКЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ». – М.: Издательство стандартов, 1990.
5. Назаров, Ю.П. К проблеме обеспечения живучести строительных конструкций при аварийных воздействиях / Ю.П. Назаров, А.С. Городецкий, В.Н. Симбиркин // Строительная механика и расчет сооружений. – 2009. – № 4. – С. 5–9.
6. Мальганов А.И., Плевков В.С., Полищук А.И. Восстановление и усиление строительных конструкций аварийных и реконструируемых зданий. - Томск: Изд-во ТГУ, 1992. - 454 с.
7. Кудишин, Ю.И. К вопросу о живучести строительных конструкций / Ю.И. Кудишин, Д.Ю. Дробот // Строительная механика и расчет сооружений. – 2008. – № 2. – С. 36–43.
8. Ведяков, И.И. К статье «К вопросу о живучести строительных конструкций» / И.И. Ведяков, П.Г. Еремеев // Строительная механика и расчет сооружений. – 2008. – № 6. – С. 76–78.
9. «Рекомендации по защите высотных зданий от прогрессирующего обрушения». Г.И. Шапиро, Ю.А. Эйсман, В.И. Травуш. – М.: Москомархитектуры, 2006.
10. Колчунов, В.И. Живучесть зданий и сооружений при запроектных воздействиях / В.И. Колчунов, Н.В. Ключева, Н.Б. Андросова, А.С. Бухтирова. – М.: Издательство АСВ, 2014. - 208 с.



**ЧИСЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЖАТЫХ БЕТОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВНЕШНИМ  
КОМПОЗИТНЫМ АРМИРОВАНИЕМ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН**А.В. Невский

Научный руководитель: доцент, к.т.н. И.В. Балдин

Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [lokop888@gmail.com](mailto:lokop888@gmail.com)**NUMERICAL RESEARCH OF COMPRESSED CONCRETE ELEMENTS WITH EXTERNAL  
COMPOSITE REINFORCEMENT BASED ON CARBON FIBERS**A.V. Nevskii

Scientific Supervisors: Associate Professor, Ph.D. I.V. Baldin

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya square, 2, 634003

E-mail: [lokop888@gmail.com](mailto:lokop888@gmail.com)

***Annotation.** This article presents the results of numerical research of compressed concrete elements with external composite reinforcement based on carbon fibers under axial compression.*

Последние годы большую популярность во всём мире приобретает усиление строительных конструкций при помощи систем внешнего армирования (СВА) на основе тканей из углеродных волокон с полимерным связующим-пропиткой. Появление СВА на российском рынке можно охарактеризовать не только возникновением различных фирм-производителей (как правило, дилеров продукции из зарубежа), но и многообразием видов предлагаемого ими товара для усиления строительных конструкций композитными СВА.

Адаптация такого, относительно нового, подхода к устройству структурного усиления строительных конструкций представляет практический интерес для инженеров-строителей ввиду многочисленных достоинств высокопрочных составляющих СВА материалов [1]: повышения несущей способности усиливаемой СВА конструкции, снижения трудозатрат на устройство систем усиления, увеличения, по сравнению с классическими способами усиления, полезного объёма помещений, в которых расположены усиленные конструкции [2]. Однако ввиду отсутствия в России нормативной литературы по проектированию и расчёту СВА требуются серьёзные научные обоснования, основанные на теоретических и экспериментальных исследованиях напряжённо-деформированного состояния строительных конструкций с такими системами.

В данной статье рассматриваются численные исследования напряжённо-деформированного состояния сжатых бетонных элементов с СВА, исследуется её влияние на напряжённо-деформирование состояние заключённого в обойму бетона.

Для проведения численных расчётов были замоделированы сжатые элементы, представляющие собой бетонные призмы размерами 100x100x400 мм, часть которых выполнена с СВА. В качестве исходных материалов для моделирования СВА была использована двухкомпонентная система структурного

усиления компании Sika, состоящая из углеволокнутой ткани Sikawrap 230C и пропиточного клеевого состава Sikadur 330. Моделирование СВА производилось с учётом физико-механических свойств составляющих СВА материалов, указанных в техническом паспорте к продуктам. Расположение волокон принималось перпендикулярным к оси бетонных элементов по всей его длине с устройством замкнутого контура.

Жесткости для материалов задавались в соответствии их действительным диаграммам деформирования с учётом нелинейности зависимостей между компонентами обобщенных напряжений и деформаций. На конечно-элементные модели сжатых бетонных элементов прикладывалась ступенчатая равномерно распределённая центральная сжимающая нагрузка. Суммарная величина действующей нагрузки принималась одинаковой для всех элементов и составляла 95% от разрушающей нагрузки, в соответствии с принятым классом бетона при сжатии В30. Конечно-элементные модели сжатых элементов представлены на рис.1.

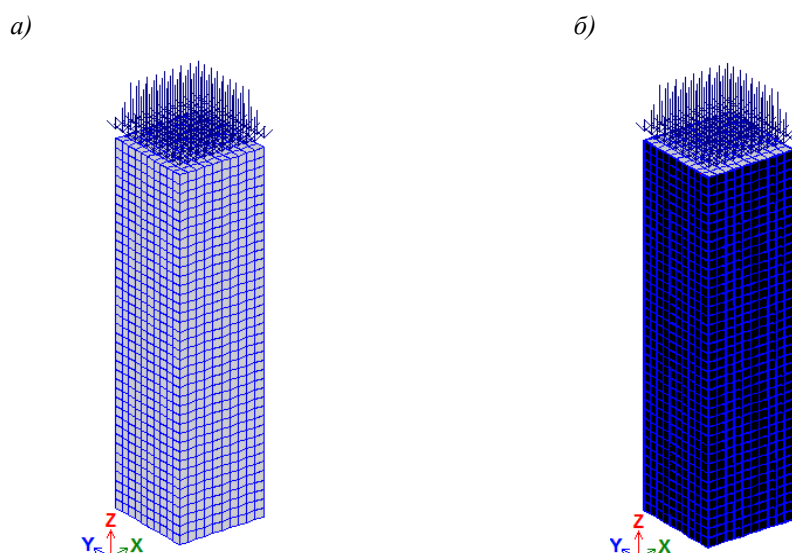


Рис. 1. Конечно-элементные модели: а) призм бетонных (ПБ) размерами 100х100х400мм; б) то же, выполненных с СВА (ПБУ)

Численный расчёт напряжённо-деформированного состояния сжатых бетонных элементов выполнялся шагово-итерационным методом в программном вычислительном комплексе «Лира». Теоретической основой программы является метод конечных элементов. В таблице 1 представлены результаты численных расчётов в виде максимальных относительных деформаций элементов и изополей напряжений, возникающих в элементе.

Оценка несущей способности бетонных сжатых элементов, усиленных СВА, была проведена аналитическим методом согласно руководству [3]. По результатам расчётов при усилении СВА получено увеличение несущей способности сжатых бетонных элементов на 50...80% по сравнению с несущей способностью элементов без усиления.

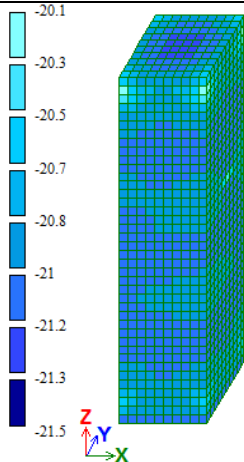
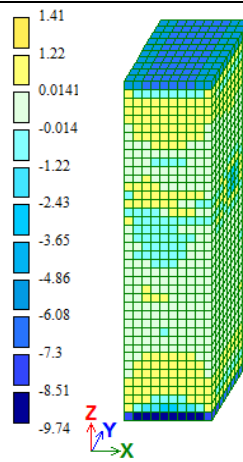
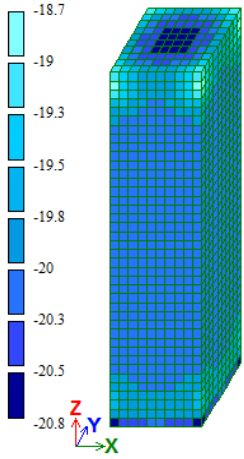
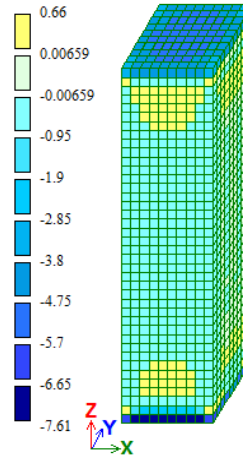
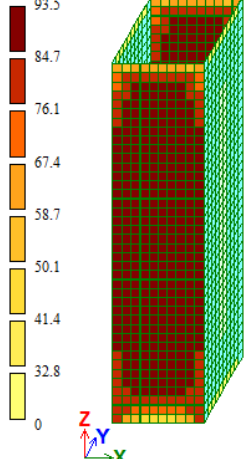
Результаты проведённых расчётов показали, что при усилении сжатых бетонных элементов СВА происходит перераспределение напряжений между бетоном и системой внешнего армирования. При этом наблюдается уменьшение относительных продольных и поперечных деформаций элементов до



21%, уменьшение растягивающих поперечных напряжений в бетоне на 53%, а также увеличение несущей способности в 1,5-1,8 раза.

Таблица 1

## Результаты численного расчёта

Шифр	Максимальные относительные деформации [ $1 \cdot 10^{-3}$ ]			Изополя напряжений, [МПа]		
	бетона		СВА	возникающих в сжатом бетоне		возникающих в СВА
	по оси Z	по оси X	по оси X	по оси Z	по оси X	по оси X
ПБ	2,65	0,062	—			—
ПБУ	2,09	0,049	0,051			

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ключев С.В., Ключев А.В., Лесовик Р.В. Усиление строительных конструкций композитами на основе углеволокна: монография. Lambert, 2011. 123 с.
2. Чернявский В.Л. Усиление железобетонных конструкций композитными материалами / В.Л. Чернявский, Е.З. Аксельрод // Жилищное строительство. 2003. №3. С.15-16.
3. Чернявский В.Л., Хаютин Ю.Г, Аксельрод Е.З., Клевцов В.А., Фаткуллин Н.В. Руководство по усилению железобетонных конструкций композитными материалами. М.: ИнтерАква, 2006. 113 с.

**ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ СИСТЕМ  
ВОДОЗАБОРА НА ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОГО ГОСУДАРСТВА С НАЧАЛА XVII ДО  
СЕРЕДИНЫ XIX СТОЛЕТИЯ.**

Ю.Е. Нижегородцева

Научный руководитель: кандидат архитектуры, доцент Е.В. Кетова  
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (СИБСТРИН),  
Россия, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113, 630008

E-mail: [jn051191@mail.ru](mailto:jn051191@mail.ru)

**KEY ASPECTS OF DEVELOPMENT AND ENGINEERING SYSTEMS WATER INTAKE IN THE  
RUSSIAN STATE WITH THE BEGINNING OF THE XVII UNTIL THE MIDDLE OF XIX CENTURY.**

J.E. Nizhegorodtseva

Scientific Supervisor: PhD in Architecture ., associate professor E.V. Ketova  
The Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering ( Sibstrin ) , Russia, Novosibirsk,  
Leningrad str., 113, 630008

E-mail: [jn051191@mail.ru](mailto:jn051191@mail.ru)

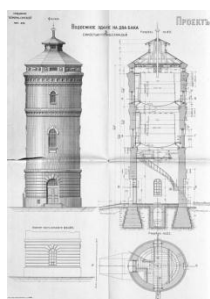
***Annotation.** The emergence of hydraulic structures on the territory of the Russian state has a long historical tradition. Territorial expansion, the formation of the first major settlements resulted in an increase in the water supply needs of the population, and that was one of the main factors leading to water towers on the territory of Russia. Documents show that the choice of location for the construction of water towers based on the study of local natural and geographic features. Towers were built according to the drawings, which are preserved in archival sources, on the basis of which it is possible to trace the main stages of the origin, development of new engineering structures on the territory of the Russian state, as well as their typological, constructive, space-and-planning, architectural and stylistic features.*

Основные этапы развития инженерных систем водозабора можно проанализировать, опираясь на архивные источники, содержащие историю возникновения и эволюции инженерной инфраструктуры в крупнейших городах мира. В результате исследования были выявлены несколько этапов развития инженерных сооружений.

Возникновение гидротехнических сооружений на территории государства Российского берет свое начало в 13-15вв. Поселения людей образовывались обычно на берегах рек, таких как – Днепр, Припять, Западная Двина, Волга, Луга, Ока или озер – Ильмень, Чудское, где в дальнейшем выросли такие города как Киев, Новгород. Русские города состояли из трех частей: укрепленной части, (град, кремль), торгово-ремесленной части (посад) и рыночной площади (торг). Что касемо Московского Кремля, то чтобы обеспечить Кремль родниковой водой, в 12в. с восточной стороны был вырыт ров глубиной более 5м и шириной по верху до 14м. Угловая юго-западная башня Кремля (Свиблова) была оснащена тайником для отбора воды из Москвы – реки и подачи ее в Кремль. Позднее в 1630-х годах, Свиблову башню Кремля переименовали в Водозвонную, так как подъем воды производился при помощи

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

«водяного взвода», то есть водоподъёмной машины, которая работала от конного привода. На башне был устроен выложенный свинцом напорный резервуар, из него вода по свинцовым трубам поступала в регулирующий резервуар, который назывался Водовзводной палаткой, на другой башне. Затем по свинцовым трубам, проложенным в земле, вода направлялась во дворцы Сытный, Кормовой, Хлебный, Конюшенный и Потешный, а так же в службы и сады Кремля. На сети располагались напорные баки и резервуары – «водовзводные лари». [1] Таким образом, Водовзводная башня явилась прототипом водонапорной башни, популяризация которых началась со строительством железной дороги.



*Рис.1 Типовой проект водонапорного здания на два бака. ГАНО 1917*

История развития железнодорожного водоснабжения в России началась с постройки и пуска в эксплуатацию первой железной дороги Санкт-Петербург – Царское село в 1837г., протяженностью всего 26.7 км. Но уже 1 ноября 1851г. состоялось открытие движения поездов по первой магистральной линии, связывающей Санкт-Петербург и Москву, протяженностью 650км.

Анализируя процесс становления железнодорожного дела в России, можно условно выделить два основных этапа в развитии систем водоснабжения железнодорожного дела. Первый - от начала строительства первой железнодорожной магистрали до начала эксплуатации транссибирской магистрали в 1890г., когда строители и инженеры столкнулись с совершенно необычными условиями в области обеспечения объектов железной дороги водой. Ко второму этапу условно относятся годы от начала эксплуатации транссибирской магистрали до 30-х годов двадцатого столетия, когда на железнодорожном транспорте началась коренная реконструкция железнодорожного хозяйства. Всего к 1910г. в России было 1417 пунктов водоснабжения, с общим расходом воды в 500тыс. м<sup>3</sup>. Вдоль Транссибирской магистрали формируется архитектурный ансамбль водонапорных сооружений, инженеры создают типовые проекты этих объектов, существуют так же уникальные объекты, которые формируют не только каркас водоснабжения железной дороги, но и задают мотив архитектурного облика города. Имея представление об истории возникновения водонапорных сооружений, рассмотрим типологический ряд. По характеру расположения в системе водоснабжения, водонапорные башни могут быть установлены в различных частях системы. Тип конструкций башни, так же зависит от климатических условий, наличием материала, а так же от особенностей объекта.

*Таблица 1.*

*Типологический ряд водонапорных сооружений*

По основным размерам			
Емкость бака, м <sup>3</sup>	Диаметр ствола D, м	Высота ствола H, м	Высота полушатра H, м
100	4,7	От 15 до 30	5,3
200	5,7	От 15 до 30	5,3
300	6,7	От 20 до 40	7,0
400	7,0	От 20 до 40	7,2
600	9,0	От 20 до 40	7,6
800	10,5	От 25 до 40	7,8
1000	15-20	От 30 до 45	8-10
По характеру расположения			
1. Вблизи берега реки; 2. Вдоль железной дороги; 3. На возвышенном рельефе.			

Выбор высоты и соотношения размеров отдельных элементов башни и всего сооружения в целом, а так же конструктивная схема его определяются как гидравлическими условиями работы, так и архитектурными соображениями. Баки водонапорных башен должны быть расположены на такой высоте, чтобы обеспечивать создания напора, необходимого в соответствующей системе водоснабжения, поэтому данный тип сооружения строился на самых высоких отметках города. [2]

*Таблица 2.*

*Типологические особенности водонапорных башен Сибирского региона*

По типу конструкций					
1. Дерево	2. Бутовый камень	3. Кирпич	4. Железобетон	5. Металл	6. Комбинирован.
По объемно-планировочному решению					
1. Круг	2. Прямоугольник	3. Восьмиугольник	4. Овал	5. Комбинированные	6. Многоугольник
По стилям архитектуры					
1. Ампир	2. Классицизм	3. Эклектика	4. Сиб. стиль	5. Модерн	6. Конструктивизм

Материалы для строительства принимаются различные. Баки выполняют из железобетона, металла и в некоторых случаях из дерева. Несущая часть башни строят из железобетона, кирпича, бутового камня, металла, дерева. Выбор материала связан с тем местом, где осуществляется строительства объекта, влияние оказывают климатические условия.

Следуя течению времени, происходит много различных процессов, связанных не только с модернизацией общества, его среды обитания, но и производственных процессов, а так же объектов к которым они относятся.

Формируя типологический ряд, можно проследить ту историческую ниточку, которая показывает нам, как шло развитие этих процессов в структуре железной дороги, так и в структуре городов.

Следует отметить, что сохранившиеся водонапорные башни на огромной территории России, имеют разнообразные типологические особенности, изучение которых позволит разработать и внедрить разнообразные новаторские предложения по использованию данного типа сооружений. Наряду с этим, многие из башен, как оригинальные высотные архитектурные постройки, стали украшением городов, но в связи с техническим прогрессом большинство из них потеряли жизненную перспективу. Сооружения постепенно ветшают. Придание им новой функциональной наполненности помогло бы сохранить историко-культурное и инженерно-архитектурное наследие России и позволило бы вдохнуть в старые башни новую жизнь.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронов Ю.В., Пугачев Е.А. История специальности «Водоснабжения и водоотведения» / Учебное пособие для вузов: - М.: издательство Ассоциации строительных вузов, 2008, - 308 с.
2. Зайцева И.С. История водоснабжения и водоотведения : учеб. Пособие / И.С. Зайцева, Н.А. Зайцева ; ФГБОУ ВПО «Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева». – Кемерово, 2011. – 91 с.

**ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АВТОНОМНЫХ СИСТЕМ ОСВЕЩЕНИЯ НА  
СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЯХ**

В.Д. Никитин, Г.Ж. Ногайбекова

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Д. Никитин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [zheniskyzy\\_nur@mail.ru](mailto:zheniskyzy_nur@mail.ru)

**ECONOMICAL EFFICIENCY OF THE SOLAR PANELS BASED OFFLINE ILLUMINATION  
SYSTEMS**

V.D. Nikitin, G.Zh. Nogaybekova

Scientific Supervisor: V.D. Nikitin

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

E-mail: [zheniskyzy\\_nur@mail.ru](mailto:zheniskyzy_nur@mail.ru)

***Annotation.** In this article was specified the offline systems, moreover showed advantages of solar panels using and main purposes. Calculated the costs of illuminating energy unit. Considered several types of the illuminating lamps and the graph of the dependence illuminating energy costs from electricity tariff.*

Автономная система освещения (АСО) на солнечных батареях **позволяет обеспечить бесперебойное освещение удаленных районов при минимальных физических и финансовых затратах [1].** Применение таких систем особенно актуально в местах, где затраты на подведение электрических сетей слишком велика. Панели можно использовать также для подсветки элементов ландшафта, садовых дорожек, аллей, фонтанов [2].

Время работы АСО напрямую зависит от мощности солнечной батареи, емкости аккумулятора, от уровня дневной освещенности и другие. В состав АСО входят элементы, указанные на рисунке 1.



Рис. 1. Схема автономного светового устройства на солнечных батареях

Преимущества данной системы: не требует подключения к электрической сети и прокладки кабеля либо ВЛ; работает в автоматическом режиме, не требует регулировки и обслуживания; не требует затрат при монтаже и эксплуатации; имеет в ряде случаев низкую цену.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Основное назначение АСО со светодиодами – замена уличных светильников с лампами ДРЛ, ДНаТ, ДРИ и, нередко, кратное увеличение экономической эффективности и надежности систем освещения [3].

Для наглядной демонстрации экономической эффективности приведем расчеты стоимости единицы световой энергии [4].

Стоимость ЕСЭ рассчитывается по формуле [5]:

$$G_{12} = \frac{q}{\eta_v} + \frac{C}{\Phi \cdot \tau}, \quad (1)$$

где  $q$  – тариф на ЭЭ, руб/кВт·ч,  $\eta_v$  – световая отдача ИС, лм/Вт,  $C$  – стоимость ИС, руб;  $\Phi$  – поток ИС, клм,  $\tau$  – срок службы ИС, ч. [3].

Для расчета выбраны лампы ДРЛ, ДНаТ и светодиодные (таблица 1).

Таблица 1

Параметры рассматриваемых типов ламп [5]

Тип	Номинальная мощность, Вт	Потребляемая активная мощность, Вт	Средняя продолжительность горения, тыс. часов	Световой поток, клм
ДРЛ-125	125	140	12	6
ДРЛ-250	250	280	12	13
ДРЛ-400	400	450	15	24
ДНаТ-100	100	115	6	9,4
ДНаТ-250	250	290	15	24
ДНаТ-400	400	460	15	47,5
СД-аналог ДРЛ-125	40	40	до 30	2,5
СД-аналог ДРЛ-250	80	80	до 30	5*

Таблица 2

Расчёт значений  $G_{12} = \frac{q}{\eta_v} + \frac{C}{\Phi \cdot \tau}$ , для ламп ДРЛ, ДНаТ и СД.

Тип	Номинальная мощность, Вт	Стоимость единицы световой энергии при тарифе на ЭЭ $q$ , руб./кВт·ч, равном		
		2	3	4
ДРЛ-125	125	48,3	71,7	95,87
ДРЛ-250	250	44,2	65,4	87,4
ДРЛ-400	400	38,5	56,8	75,8
ДНаТ-100	100	27,6	39,4	52,1
ДНаТ-250	250	24,8	36,6	48,9
ДНаТ-400	400	19,7	30,8	39,1
СД-аналог ДРЛ-125	40	32,8	48,9	64,8
СД-аналог ДРЛ-250	80	32,6	48,6	64,6



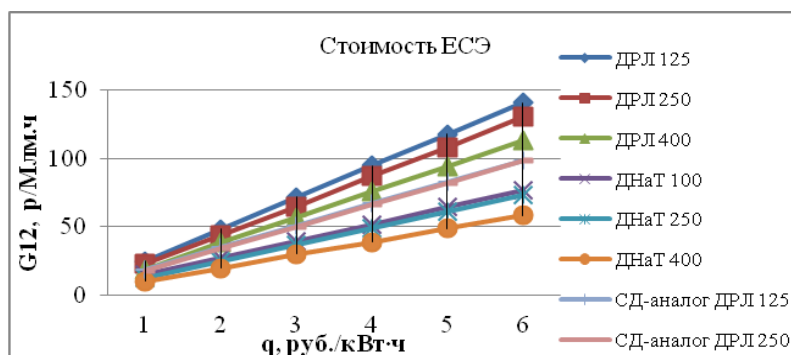


Рис. 2. Зависимость стоимости световой энергии от тарифа на ЭЭ.

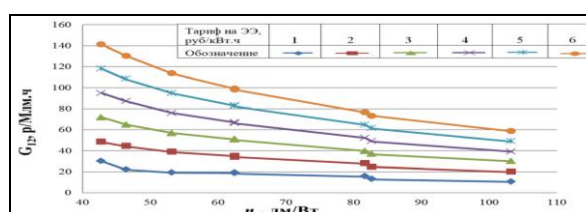


Рис. 3. Зависимость стоимости ЕСЭ от световой отдачи и тарифа на ЭЭ.

**Заключение.** Установка автономной системы освещения не требует устройства траншей, закупки и защиты кабеля, рекультивации траншей, подключения к электросети, оплаты за электроэнергию.

Автономная система освещения на солнечных батареях может обладать экономической эффективностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Компания SPARKLINE, Автономное освещение на солнечных батареях [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sparkline.ru/staty/67-avtonomnye-sistemy-osveshcheniya-na-solnechnykh-batareyakh> – 12.12.14.
2. Компания МУЛЬТИ ВУД, Автономные системы освещение улиц и дорог [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.multiwood.ru/lighting/street/> – 09.11.14.
3. Толкачева К. П., Никитин В. Д. Световое поле в установках наружного освещения: учебное пособие // Томский политехнический университет. Томск: Изд-во ТПУ. – 2010. – 113 с.
4. Никитин В. Д., Крымов А. В. Расчет стоимости единицы световой энергии для светодиодов и традиционных источников света // Вестник КрасГАУ. – 2010. – №4(43). – С. 243–250.
5. Никитин В. Д., Толкачева К. П. Оценка экономической целесообразности использования солнечных и ветровых электроустановок для освещения // Энергоэффективность систем жизнеобеспечения города. Красноярск. 2010 г. 289с.

СРАВНЕНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СВЕТОДИОДНЫХ  
И ТРАДИЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

К.П. Толкачева

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Д.Никитин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: tkp@tpu.ru

COMPARISONS OF ECONOMIC EFFICIENCY LED  
AND TRADITIONAL LIGHT SOURCES

K.P. Tolkacheva

Scientific Supervisor: Ph.D. V.D.Nikitin

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

E-mail: tkp@tpu.ru

***Annotation.** The drawbacks of commonly used for the economic evaluation criteria Shelter " unit price " and " payback . " The criteria , from the point of view of lighting deeper and more reliable , based on the cost of the light energy.*

**1. Анализ традиционных критериев**

Значительные средства на создание и эксплуатацию осветительных установок (ОУ) остро ставят проблему их оптимизации. К современным ОУ предъявляются разнообразные требования (технические, гигиенические, экономические, эстетические, экологические) – с целью создания комфортных и безопасных условий жизнедеятельности (в широком смысле слова) [1].

При решении проблемы оптимизации следует принимать во внимание, в частности, что взаимосвязь методик оценки и характеристик ОУ полифункциональна и с трудом поддается математическому описанию.

В работах по экономической эффективности (ЭЭф) освещения преобладает использование двух показателей:

- удельной цены (ИС-нетто либо, при СД, СП в сборе, поскольку производители обычно не выделяют стоимость чипов в изделии);
- срока окупаемости ( в качестве индикатора ЭЭф):разность стоимости проекта, деленная на экономию затрат.

Оба показателя применены, например, в обстоятельной и убедительной статье А.Т. Овчарова [2], где доказывается необоснованность масштабной реконструкции ОУ в г. Томске: светильники ЖКУ с ДНаТ-150 (мощность «брутто» P=183W) были заменены на светодиодные СП P=234 W.

Полностью соглашаясь с выводами о технической необоснованности мероприятий по реконструкции уличных ОУ в г. Томске [2], в отношении «инструментария» по доказательству экономической

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

несостоятельности принятых и реализованных решений по реконструкции дело обстоит сложнее. Анализ приведен в табл.1.

Таблица 1

## Особенности и недостатки двух экономических критериев

<b>Удельная цена</b> – характеризует затраты на приобретение ИС, но игнорирует все последующие расходы	<b>Срок окупаемости</b> – фактически оценивает время покрытия приведенных затрат (надежность расчета во времени падает из-за «неоднородных» изменений цен)
<p><b>1.</b> Оценивает ИС только «на входе», поскольку, в частности, не учитывает такие существенные факторы:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• мощность – расходы на ЭЭ ей прямо пропорциональны и могут составлять 75-90% всех затрат на освещение;</li> <li>• световую отдачу – доминирующий светотехнический фактор, и срок службы – от него, наряду с ценой ИС, зависит важная статья расходов (на приобретение ламп).</li> </ul> <p><b>2.</b> В результате ИС с высокими значениями <math>\eta_v</math> и <math>\tau</math> и прекрасной (т.е. низкой стоимостью световой энергии (ССЭ)), могут иметь «проигрышные» (высокие) значения \$/lm. Наглядные примеры приведены в табл.2. Твердотельный излучатель по стоимости одного люмена оказывается хуже (наильно) изгоняемого со светотехнической сцены – теплого; это говорит о слабости «стоимости 1лм» как экономического критерия: его можно использовать только для сравнения ИС с равными (или очень близкими) значениями <math>\eta_v</math>.</p>	<p><b>1.</b> Имеет существенные недостатки, подрывающие доверие к нему как критерию целесообразности инвестиций:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• может быть рассчитан только после завершения всего комплекса проектных работ по ОУ (когда все факторы, влияющие на экономический ландшафт, зафиксированы); поэтому бесполезен в оптимизационных задачах;</li> <li>• весьма трудоемок, требует знания 12 (13) факторов, и, при кажущейся точности (учитывает все обстоятельства), дает лишь приблизительную оценку, поскольку существенно меняются во времени тариф на ЭЭ, цена и другие характеристики ламп, стоимость монтажных работ, изделий, чистки ...</li> </ul> <p><b>2.</b> В результате расчет срока окупаемости, (условно) верный в день, когда сметчик закончил оценку приведенных затрат, быстро теряет надежность; и чем больше число учитываемых факторов, тем заметнее «размывание» срока окупаемости (табл.2). В последние годы становится популярным «усеченный» вариант расчета срока окупаемости, учитывающий только стоимость ламп, их мощность и тариф на ЭЭ. Трудоемкость вычислений, разумеется, снижается, но:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• точность расчетов не выше, чем при оценке стоимости световой энергии и смежных факторов;</li> <li>• не учитываются важные светотехнические параметры, определяющие эффективность ОУ.</li> </ul>

Таблица 2

## Удельная цена К, руб/лм, динамика тарифа на ЭЭ и стоимости ламп

ИС	P, W	Φ, lm	η <sub>v</sub> , lm·W <sup>-1</sup>	τ, тыс.ч	C, руб	K, W·lm <sup>-1</sup>	Экономическое сравнение
LED	10	900	90	60	500	0,55	Формально СД проигрывают, хотя имеют более низкую ССЭ*
ЛОН	95	1200	12,5	1	15	0,01	
*ССЭ при лампах LED - 0,034 ЛОН – 0,25							

## 2. Сравнение осветительных установок по стоимости световой энергии и смежным методикам

Впервые понятие СЭ упомянул А.П. Иванов (1955), но без каких-либо пояснений. Попытку предложить формулу для оценки стоимости СЭ сделали В.М. Скобелев и, позднее, И.А. Барина (по сути дали одну и ту же формулу – различия декоративны) [3, 4]. Ни одного свидетельства о пригодном в интересах практики использовании этой (неработающей из-за громоздкости) формулы отыскать не удалось (содержит более десяти факторов, половина из которых очень вариабельна, а некоторые – число чисток и стоимость чисток, замены ламп, утилизации – вообще точно не известны).

По световой энергии, приходящейся на единицу стоимости, все ИС можно разделить на 3 группы, количественно близкие к делению на тепловые, разрядные и твердотельные излучатели; в табл.3 представлено по одному ИС, с примерно равной мощностью (принято  $q_3=3\text{руб/кWh}$ )

Таблица 3

Сравнение и особенности критериев экономичности

Группа	$\eta_v, \text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$	$C_{\text{л}}, \text{руб}$	$\tau, \text{тыс.ч}$	$q_{\text{л}}$	$q_{\text{л}} \cdot q_3^{-1}$	$\mu, \text{klm} \cdot \text{h} \cdot \text{руб}^{-1}$
ЛОН Г220-75	13,3	15	1	0,2	0,067	4,156
НЛВД ДНАТ-70	120	600	15	0,57	0,19	33,61
СД	90	5 600	50	1,6	5,3	19,56
Особенности критериев экономичности						
$\mu = \eta_v (q_3 + q_{\text{л}})^{-1}, q_{\text{л}} = C(P\tau)^{-1}$				$\mu^* = \eta_v \cdot q_3^{-1} \text{ (при } q_{\text{л}} \sim 0)$		
Обратен показателю G (стоимости световой энергии) и имеет четко выраженную светотехническую ориентацию; в знаменателе – сумма тарифа на ЭЭ и на лампу ( $0 < q_{\text{л}} < 0,12q_3$ )				Для экспресс-расчетов экономичности всех ИС, кроме светодиодных (и, возможно, иных с очень высокой стоимостью); $\mu^*$ заменяет $\mu$ с небольшой погрешностью (в табл.3 для МГЛ $\Delta=0.068$ )		

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толкачева К.П. Исследование энергоэффективности наружных осветительных установок при проектировании с применением лазерного сканирования: Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Саранск, 2013. – 23с.
2. Овчаров А.Т. Светодиодная светотехника в наружном освещении// Вестник ТГАСУ. – 2014. – Т. 1. – № 1. – С. 55–68.
3. Никитин В.Д., Шаламова Ю.С., Матющенко А.А. Динамика стоимости единицы световой энергии как критерий научно-технического прогресса // Сборник научных статей "Энергетика и энергосбережение". Красноярск, 2005 – Изд.КрасГАУ, 2005. – С. 45-49.
4. Барина И.А., Харитонов А.В. Оценка эффективности эксплуатации компактных люминесцентных ламп ...// XI Международная специализированная выставка по светотехнике: Сборник тезисов докладов на научно-технической конференции "Молодые светотехники России". Москва, 2005. – М.: ВИГМА, 2005. – С.36-39.

НОВЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ.

Д.Н. Бобров

Научные руководители: к.т.н., доц. О.Н. Попов, к.т.н., доц. М.О. Моисеенко

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

634003, Россия, г. Томск, Соляная пл., 2

E-mail: [denbobr95@mail.ru](mailto:denbobr95@mail.ru)

NEW METHODS OF CALCULATION OF POROUS MATERIALS IN THE CONSTRUCTION  
ENVIRONMENT.

D.N. Bobrov

The scientific chief: the senior lecturer, PhD O.N. Popov, PhD M.O. Moiseenko

Tomsk State University of Architecture and Building,

634003, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2

E-mail: [denbobr95@mail.ru](mailto:denbobr95@mail.ru)

**Annotation.** Currently, due to lack of resources, budget and construction of various factors impact loads (temperature, corrosion), and try to make it easier to apply new materials for load-bearing elements of the structure. This paper considers the example of the calculation of the porous structure of the beam, running on pure bending. The construction of a strain diagrams in pure bending.

В настоящее время из-за нехватки ресурсов, бюджета в строительстве и различных факторов воздействия нагрузки (температуры, коррозии), стараются облегчить и применить новые материалы для несущих элементов сооружения. В то же время стремятся сохранить несущую способность и долговечность. В работе рассматривается применение конструктивных элементов из пористых материалов, таких как пенобетон [1], пеноалюминий. Пористость таких материалов от 0,31 до 0,89 % пор от общего объема материала. Где под пористостью -  $P$  понимают долю объема пор в общем объеме тела. Пористость является безразмерной величиной от 0 до 1 (или от 0 до 100%). Данная тематика актуальна и связана в частности с прочностью и теплоизоляцией.

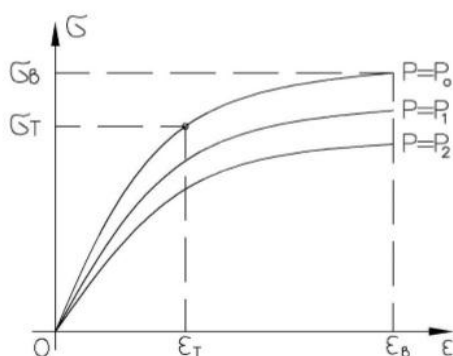


Рис. 1. Диаграмма деформирования материала

Программа строительного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета включает в себя такие предметы как техническая механика, сопротивление материалов, теория упругости и строительная механика, которые помогают будущим строителям рассчитать несущую способность пористых конструкций.

Особенностью пористого материала является зависимость от размеров пор. На рис.1 представлены диаграммы деформирования материала (напряжение-деформация)  $\sigma = \varphi(\varepsilon P_i)$

Для, нелинейно-деформируемого материала, одинаково сопротивляющегося растяжению-сжатию диаграмму деформирования, описывается полином нечетной степени (1).

$$\sigma = A_1 \varepsilon + A_3 \varepsilon^3 + A_5 \varepsilon^5 \quad (1)$$

где  $A_1, A_3, A_5$  – коэффициенты функции пористости  $P$ .

При расчете балки пористой структуры, как указывается в работах саратовских ученых Шляхова С.М., Мозжилина А.В. [2], отмечается необходимость учета изменения геометрии пор.

На рис.2 представлена балка с пронизанными капиллярными каналами в состоянии чистого изгиба.

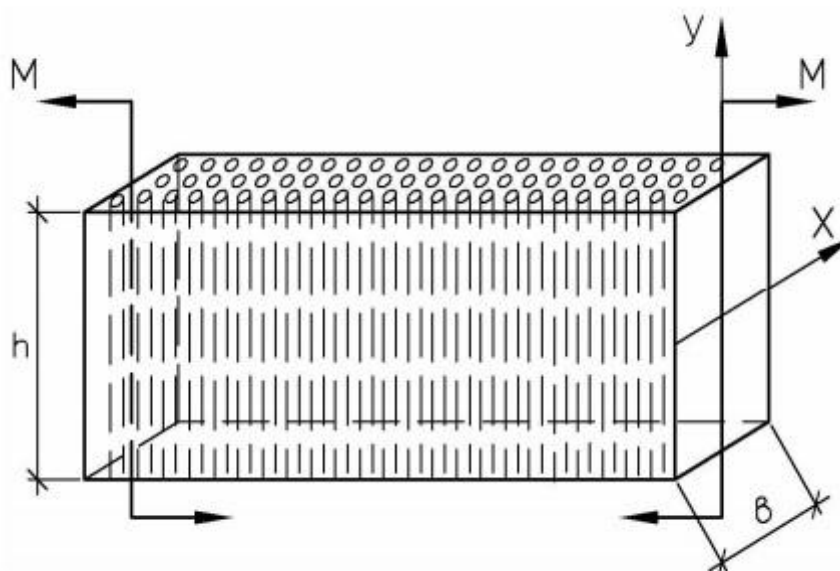


Рис. 2. Балка с капиллярными порами

При изгибе считается справедливой гипотеза плоских сечений. На рис.3 представлена элементарная полоска, выделенная из балки. Рассматривается изменение геометрии пор.

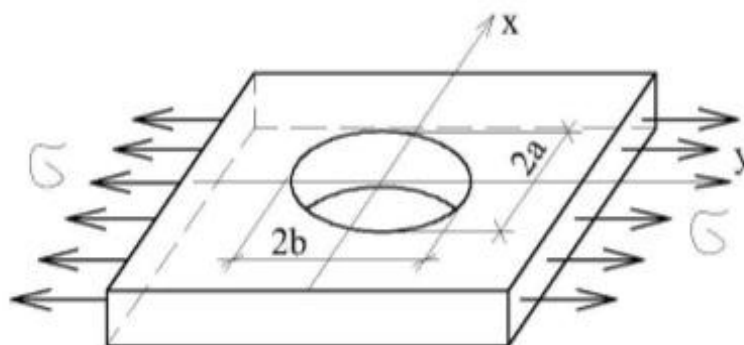


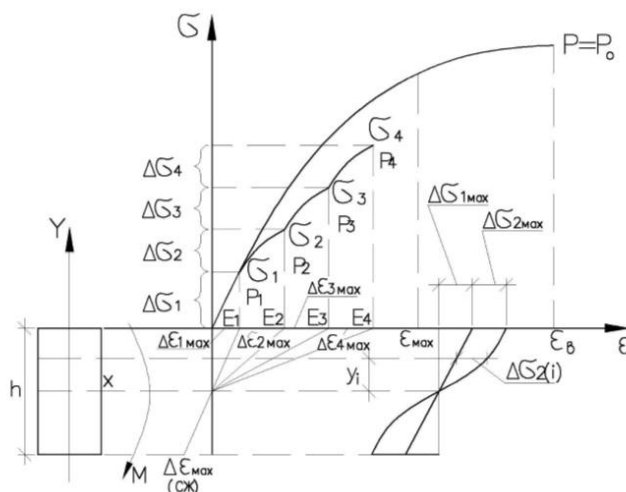
Рис.3. Элементарный участок балки

Первоначально круглая пора радиуса  $a_0=b_0$  становится эллиптической с полуосями  $a, b$ . Первоначальная пористость –  $P_0$  изменяется и становится равной (2):

$$P = P_0 \frac{\pi a b}{\pi a_0^2} \quad (2)$$

Для оценки деформации пор в работе [1] в связи с нелинейностью задачи используется метод последовательного деформирования по следующей схеме, представленной на рис. 4.





На  $i$ -м шаге деформирования, пористость будет равна (3):

$$P_i = P_{i-1} \left[ 1 - \frac{\Delta \sigma_i}{E_i} \right] \left\{ \frac{\Delta \sigma_i}{E_i} \left( \frac{2a_{i-1}}{b_{i-1}} + 1 \right) + 1 \right\} \quad (3)$$

Заключение:

- Рассматривается новый класс актуальных задач связанных с применением разных диаграмм деформирования в зависимости от пористости материала.
- Рассмотрено построение диаграмм деформирования при чистом изгибе.
- Дальнейшие исследования связаны с разработкой расчетов при сложном нагружении (косой изгиб, внецентренное сжатие).
- Представленное научное направление востребовано во всем мире и имеет большие перспективы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прищепа, И.А. О пенобетоне – за десять минут. /За строительные кадры. –М.: ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно- строительный университет» – Томск 2015. -8с. – Режим доступа: [http://www.tsuab.ru/upload/paper/files/\\_\\_\\_\\_1\\_2015\\_file\\_77\\_67\\_9826.pdf](http://www.tsuab.ru/upload/paper/files/____1_2015_file_77_67_9826.pdf)
2. Мозжилин, А.В. Связанные задачи напряженно-деформированного состояния балок и пластин пористой структуры. – Томск 2014. -198с. – Режим доступа: [http://www.sstu.ru/upload/iblock/3f1/teks-dissertatsii-g3\\_104.pdf](http://www.sstu.ru/upload/iblock/3f1/teks-dissertatsii-g3_104.pdf)
3. Белов, С. В. Пористые металлы в машиностроении /С. В. Белов. – М.: Машиностроение, 1981.–247с.
4. Бутарович, Д. О. Расчетное исследование механических свойств пеноалюминия /Д. О. Бутарович, А. А. Смирнов //МГТУ им. Н. Э. Баумана. – Режим доступа: [www.niism-kb.narod.ru](http://www.niism-kb.narod.ru)
5. Бетехтин, С.Ю. Теоретическое и экспериментальное исследование влияния внешней нагрузки на поры в твердых телах. /В. И. Бетехтин, С. Ю. Веселков\*, Ю. М. Даль\*, А. Г. Кадомцев, О. В. Амосова // Физика твердого тела. – 2003. том 45, вып. 4. – С. 618-624.

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ  
ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ**С.А. Мартынов, Р.Р. Балохонов, А. В. Зиновьев, О.С. Зиновьева

Научный руководитель: в. н. с, д. ф.-м. наук Р.Р. Балохонов

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический 2/4, 634021

E-mail: [martynov@ispms.tsc.ru](mailto:martynov@ispms.tsc.ru)**NUMERICAL MODELING OF DEFORMATION OF MATERIAL WITH A MODIFIED SURFACE  
LAYER WITH DIFFERENT THICKNESSES**S.A. Martynov, R.R Balokhonov, A.V. Zinoviev, O.S Zinovieva

Scientific Supervisor: I. r. s, Dr R.R Balokhonov

Institute of Strength Physics and Materials Science of the SB RAS,

Russia, Tomsk, 2/4, pr. Akademicheskii, 634021,

E-mail: [martynov@ispms.tsc.ru](mailto:martynov@ispms.tsc.ru)

**Annotation.** In the paper the mechanisms of deformation and fracture of a material with coatings of different thicknesses and different parameters of coating-substrate interfacial curvature are investigated. Using the finite-difference method the [boundary value](#) problem formulated for the case of plane strain was solved. Constitutive models of the elastic-plastic behavior and elastic-brittle fracture were used to describe the mechanical responses of the substrate and coating materials. The wavy interfacial curvature of the needle-like and sinusoidal types was simulated. The value of stress concentration in the near-interface region is shown to increase with both a [decrease](#) in the coating thickness and an increase in the sine amplitude. It is found that these dependences have exponential character.

В работе рассмотрена задача о растяжении композиции «стальная подложка–боридное покрытие». При моделировании деформации материала с покрытием решается общая система уравнений, включающая законы сохранения массы, количества движения, соотношения для деформаций и определяющие уравнения, характеризующие среду. В данном случае введены модели упруго-пластического поведения стальной подложки и хрупкого разрушения покрытия [1].

На рис. 1в представлена интегральная кривая течения для игольчатой структуры с толщиной покрытия 76.8мкм. Кривая имеет четко выраженную стадийность, общая характеристика которой следующая: область 1 – упругость, 2 – пластичность, 3 – разрушение. На стадии 1 и стальная подложка и керамическое покрытие деформируются упруго. На стадии 2 подложка деформируется пластически, а покрытие продолжает деформироваться упруго. Здесь, в свою очередь, можно выделить две стадии деформирования. На стадии 2.1 пластическая деформация незначительна и локализована вблизи зубьев. В связи с этим, наклон макроскопической кривой течения соответствует наклону кривой на упругой стадии. Стадия 2.2 связана с переходом основной части подложки в пластическое состояние и наклон кривой резко меняется (рис. 1б).

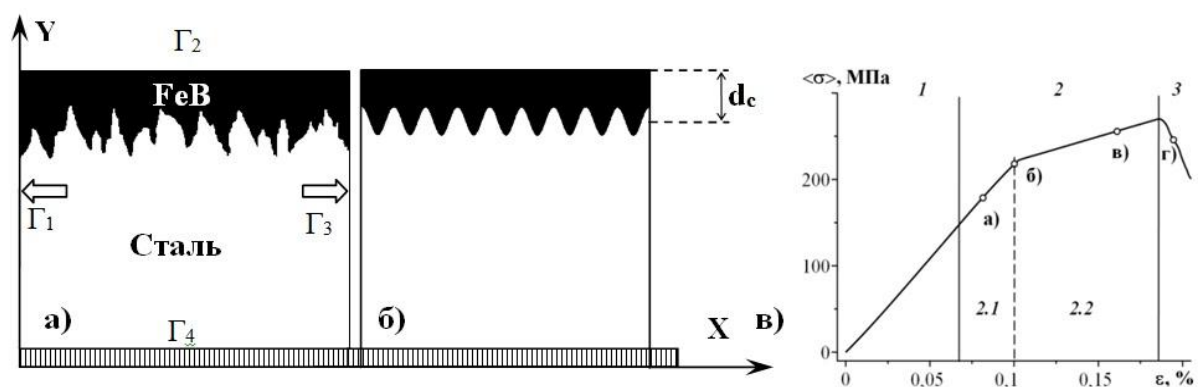


Рис.1 Модельная структура с зубчатой (а) и с синусоидальной (б) границей раздела «покрытие - подложка» и кривая течения при растяжении (в)

На рис. 2 (1) показана область максимальной концентрации напряжений вблизи границы раздела. В данном месте на стадии 3 происходит разрушение материала.

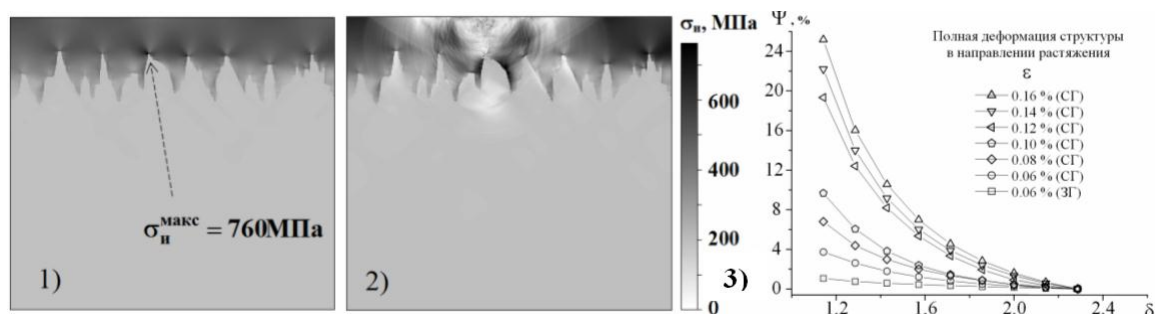


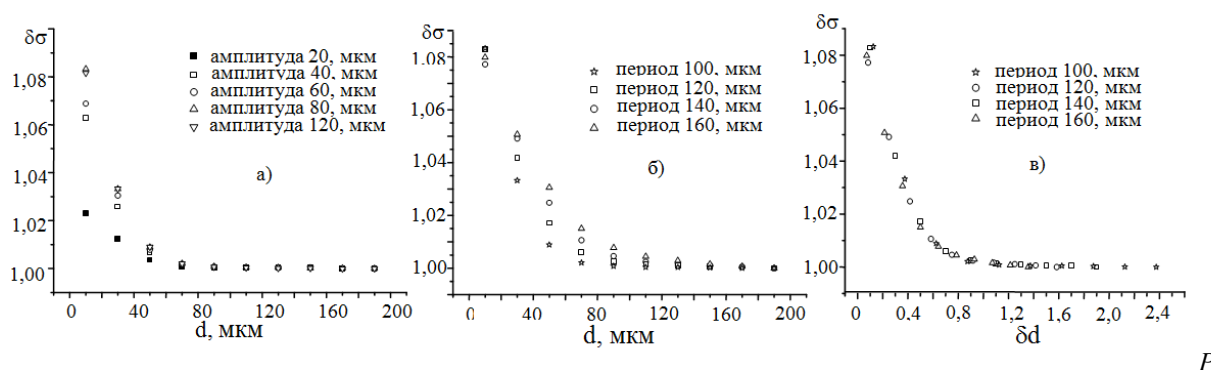
Рис.2 Распределения интенсивностей напряжений (1) для состояния (в), представленного на рис.1в и распределения интенсивностей напряжений (2) и (3) относительное изменение величины концентрации напряжений в зависимости от соотношения толщины покрытия к шероховатости границы раздела «покрытие-подложка» на разных стадиях деформирования композиции

При моделировании варьировалась средняя толщина покрытия  $d_c$  (рис.1). Геометрия игольчатой границы раздела оставалась неизменной. Установлено, что при малых  $d_c$  с увеличением толщины покрытия величина концентрации напряжений в области границы раздела «покрытие-подложка» нелинейно уменьшается до некоторого значения. При дальнейшем увеличении  $d_c$ , величина концентрации напряжений изменяется незначительно. Данный эффект наблюдается как на стадии 1 упругого деформирования, так и на стадии 2 при пластическом течении в подложке.

В предыдущей серии расчетов был обнаружен эффект связанный с оптимальной толщиной покрытия. Для исследования влияния параметров кривизны границы раздела «покрытия - подложка» была проведена дополнительная серия расчетов, в которой использовалась модельная структура с границей раздела в виде идеальной синусоиды (рис. 1б). В данной серии расчетов варьировались следующие параметры синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка»: амплитуда синусоиды (от 20 до 120 мкм), её период (от 100 до 160 мкм) и толщина сплошного слоя (от 10 до 190 мкм). Анализ результатов показал, амплитуда синусоиды влияет на скорость изменения относительных концентраций

напряжений в области границы раздела «покрытие – подложка» в зависимости от толщины сплошного слоя (Рис. 3а). Из рис. 3а видно, с увеличением амплитуды, скорость изменения концентраций напряжений также увеличивается. Но при большой кривизне синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка» данный эффект незначителен. Зависимости на рис. 3а говорят о том, что амплитуда синусоиды не влияет на оптимальную толщину сплошного слоя покрытия, т.к. кривые практически сходятся в одной точке при толщине покрытия примерно 80 мкм (Рис. 3а).

Расчет, проведенный для различной величины периода синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка» показал что, изменение периода определенным образом влияет на величину оптимальной толщины сплошного слоя. Из рис. 3б видно, что при увеличении величины периода величина толщины сплошного слоя, которая является оптимальной, так же увеличивается. Данные зависимости носят экспоненциальный характер. Рассмотрим не толщину сплошного слоя, а ее отношение к периоду синусоиды ( $\delta d$ ), и перестроим графики на рис.3б. Видно что, зависимости при различном периоде совпадают.



ис.3 Относительное изменение величины концентрации напряжений в зависимости от толщины покрытия при различной амплитуде (а) и периоде (б) синусоиды и в зависимости от отношения толщины сплошного слоя к периоду синусоиды (в)

Таким образом, найден безразмерный комплекс, а именно отношение толщины сплошного слоя покрытия к периоду синусоидальной границы раздела «покрытие – подложка». Обобщая, можно предположить, что при оценке прочности материала с покрытием ключевое значение имеет отношение толщины сплошного слоя покрытия к среднему периоду распределения неоднородностей границы раздела «покрытие – подложка».

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда, Российской академии наук и в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R.R. Balokhonov, V.A. Romanova The effect of the irregular interface geometry in deformation and fracture of a steel substrate–boride coating composite// International Journal of Plasticity - 25 11 (2009). - P.2225-2248.
2. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // Успехи физических наук. – 2009. – Т.179. – С. 35–64.

**ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО  
РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД И БЕТОНА**Н.В. Войтенко, А.С. Юдин, Н.С. Кузнецова, А.А. Кладько

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Е. Ремнев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [voitenko.nik@gmail.com](mailto:voitenko.nik@gmail.com)**EVALUATION OF ENERGY CHARACTERISTICS OF HIGH VOLTAGE EQUIPMENT FOR  
ELECTRO BLASTING DESTRUCTION OF ROCKS AND CONCRETE**N.V. Voitenko, A.S. Yudin, N.S. Kuznetsova, A.A. Kladko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.E. Remnev

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

E-mail: [voitenko.nik@gmail.com](mailto:voitenko.nik@gmail.com)

***Annotation.** The splitting off and destruction of concrete via electro-blast technology have been described. Several series of experiments of multi-borehole electro-blast with electrical discharge initiation by exploding have been carried out. The volume of splitted concrete and total consumed energy in one series of electro-blast were estimated. Based on the experiments' results the efficiency of high voltage equipment is (0,85 – 0,9) m<sup>3</sup>/h.*

**Введение.** Электроразрядный способ разрушения основан на использовании энергии, выделяемой в плазменном канале электрического разряда при протекании через него мощного импульса тока. Данный способ позволяет производить разрушение негабаритов горных пород и бетонных блоков, а также реализовывать направленный откол от монолита. Особенностью электроразрядных установок является импульсное воздействие на разрушаемый объект. С одной стороны, для инициирования трещин требуется крутой фронт импульса, с другой – для роста магистральных трещин требуется длинный импульс. Выполнить оба требования в одной установке затруднительно. Производительность электроразрядного разрушения горных пород и бетона зависит от эффективности преобразования накопленной электрической энергии в энергию ударных волн и от длительности выделения энергии во время электровзрыва [1,2]. С целью увеличения времени воздействия на стенки разрушаемого материала, нами были проведены исследования по совместному воздействию импульса электрического разряда и энергии газогенерирующего химического состава.

**Описание** установки. Для проведения экспериментальных исследований шпурового электроразрядного откола и разрушения горных пород и бетона использовался мобильный комплекс, созданный на базе кафедры ТЭВН Томского Политехнического Университета. Мобильный комплекс представляет собой генератор импульсных токов (ГИТ), размещенный в изотермическом контейнере, имеющий следующие характеристики:  $W_{\text{макс}} = 126$  кДж,  $U_{\text{зар макс}} = 15$  кВ, длина высоковольтных кабелей 12 м, масса 4,2 т.

**Результаты** экспериментального разрушения железобетонного фундамента. Эксперименты по много шпуровому электроразрядному отколу производились при разрушении железобетонного



фундамента. В качестве рабочего инструмента использовался электровзрывной картридж (ЭК). ЭК крепился к специальному электроду, выполненному из отрезка кабеля РК 50-17-17, который в свою очередь подключался к подводящему кабелю. Инициирование канала разряда происходило за счет взрыва тонкого медного проводника внутри ЭК [3,4].

Для увеличения длительности выделения энергии, а также создания дополнительных механических нагрузок за счет нарастающего давления в шпуре, был использован газогенерирующий состав – смесь нитрата аммония и дизельного топлива. Каждый ЭК наполнялся 18-20 граммами смеси. Энергетический вклад такого химического состава 3,8 кДж/г. При выполнении некоторых условий его можно отнести к пиротехническим смесям. Как известно, условием детонации является обеспечение минимального критического диаметра цилиндрического заряда взрывчатого вещества, при котором возможна детонация. Так как критический диаметр данной смеси равен 50 мм [5], а диаметр шпуров в наших экспериментах составлял 26 мм, то соблюдалось условие, исключающее возможность перехода реакции горения в режим детонации.

Во время инициирования электровзрыва происходило выделение газа, создающего дополнительное давление в шпуре. С целью увеличения времени воздействия повышенного давления на стенки шпура, производилось тампонирование последнего строительным гипсом. Схема расположения шпуров и результаты серии электровзрывов с использованием газогенерирующего состава представлены на рис 1.

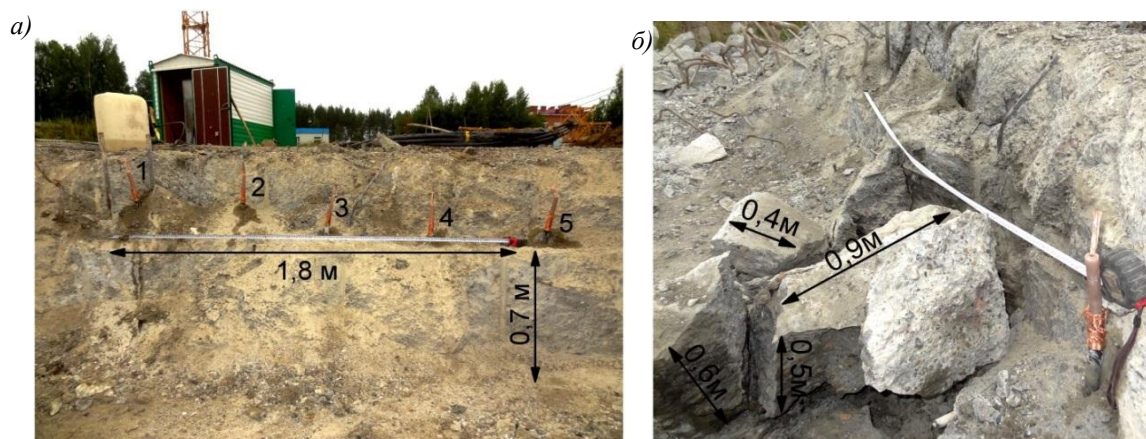


Рис.1. Результаты экспериментов по электроразрядному разрушению бетона,  
(а)-расположение шпуров,(б)-результат электровзрывов

Эксперименты проводились при расположении шпуров на расстоянии 40-50 см друг от друга, расстояние от края свободной поверхности 40 см, глубина шпуров 70 см. К каждому электроду последовательно подключались подводящие кабели и подавался высоковольтный импульс с энергией 95 кДж. В результате, для разрушения запланированного участка (рис.1 а), потребовалось четыре из пяти заранее подготовленных электродов с ЭК.

По результатам расчетов при разряде 30-35 % накопленной электрической энергии рассеивается в виде омических потерь в подводящем кабеле и активном сопротивлении соединительных шин. Из общего количества энергии, введенной в ЭК, на разрушение материала затрачивается 9-10 % , остальная часть расходуется на инициирование канала разряда, ионизацию и нагрев плазмы. Суммарная энергия, затраченная на откол участка бетона объемом  $0,42 \text{ м}^3$  с учетом энергетического вклада от



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

газогенерирующего состава, равна 680 кДж (рис. 1 б). По изложенной методике был произведен ряд экспериментов с различным количеством шпуров. В таблице 1 приведены результаты экспериментов.

В [6] представлены различные методы разрушения твердых материалов с соответствующей удельной энергией разрушения. Результаты экспериментов дают возможность провести сравнение электроразрядного способа с существующими методами. Удельные энергозатраты при электроразрядном разрушении на порядок ниже, тогда как производительность по объему разрушенного материала значительно меньше, чем у традиционно применяемых способов разрушения горных пород и бетона.

Таблица 1

## Результаты экспериментов

№	Количество шпуров	Затраченная энергия, кДж	Отколотый объем, м <sup>3</sup>	Удельные энергозатраты, кДж/м <sup>3</sup>
1	4	680	0,42	1619
2	4	680	0,38	1790
3	2	340	0,22	1545
4	2	340	0,25	1360
5	4	680	0,44	1545
6	5	850	0,58	1465

**Обсуждение результатов.** Скорость выполнения работ по электроразрядному разрушению твердых материалов складывается из времени бурения шпура, установки в него электродов с ЭК и времени заряда емкостного накопителя энергии. На проведение одного электровзрыва затрачивается 6-8 минут, время на расчистку отколотых кусков не учитывается. Из таблицы 1 видно, что в среднем для откола 1 м<sup>3</sup> бетона от монолита, требуется затратить 1554 кДж энергии. При оптимальном, с точки зрения энерговклада и ресурса оборудования, режиме работы установки для ввода такого количества энергии потребуется 9 – 10 шпуров. Следовательно, производительность установки  $\approx (0,85 - 0,9)$  м<sup>3</sup>/ч. Для применения данной технологии в промышленности требуется увеличить производительность, что может быть достигнуто за счет увеличения энергозапаса установки, снижения потерь и более эффективной передачи энергии разрядного контура в энергию механических напряжений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. – Л.: Машиностроение, 1986. – 253 с.
- 2 Протасов Ю.И. Разрушение горных пород. М.: Изд. Московского государственного горного университета, 2001. – 453 с.
- 3 Yudin A.S., Kuznetsova N.S. Lopatin V.V. and Voitenko N.V. Multi-borehole electro-blast method for concrete monolith splitting off // Journal of Physics: Conference Series. – 2014 – Vol. 552, Article number 012028. – p.
- 4 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.
- 5 Шидловский А.А. Основы пиротехники – М.: «Машиностроение», 1973 – 320 с.
- 6 Курец В.И., Усов А.Ф., Цукерман В.А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. – Апатиты: КНЦ РАН, 2002 – 324 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗГИБАЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С КОМБИНИРОВАННЫМ СТЕРЖНЕВЫМ И ДИСПЕРСНЫМ АРМИРОВАНИЕМ

К.Л. Кудяков

Научный руководитель: д.т.н., профессор В.С. Плевков

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск,

пл. Соляная 2, 634003

E-mail: konstant.yakov@gmail.com

## STUDY OF BENDING ELEMENTS WITH COMBINED REINFORCEMENT BY FIBERS AND REBAR

K.L. Kudyakov

Scientific supervisor: Dr., prof. V.S. Plevkov

Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya Pl., 2, 634003

E-mail: konstant.yakov@gmail.com

**Annotation.** The article shows the experimental studies results of strength and deformability of concrete beams reinforced with fibers and composite rods under static loads.

От современного строительного комплекса все чаще требуются конструкции с повышенными показателями коррозионной стойкости и электроизоляции. Возможным способом получения подобных характеристик является использование неметаллических коррозионностойких волокон и стержневой арматуры на их основе в качестве материала для армирования строительных конструкций. Однако данный вопрос является малоизученным [1].

С целью изучения прочностных и деформационных характеристик изгибаемых бетонных элементов с продольным армированием стеклокомпозитными стержнями (СПА) и дисперсным армированием базальтовой (БФБ) и углеродной фиброй (УФБ) были проведены экспериментальные исследования. Программа испытаний представлена на рисунке 1. Параметры экспериментальных образцов приведены в таблице 1, где  $\mu_r$  - процент стержневого армирования поперечного сечения изгибаемого бетонного элемента;  $\mu_f$  – процент дисперсного армирования в зависимости от массы цемента.

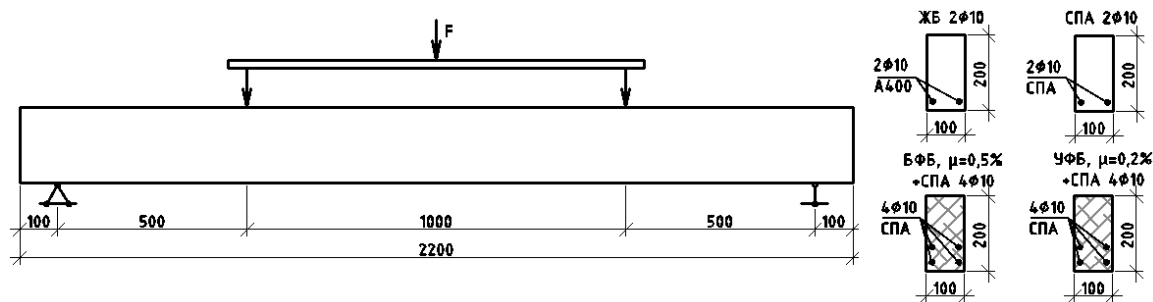


Рис.1. Программа экспериментальных исследований

В рамках исследований были запроектированы и изготовлены изгибаемые элементы, геометрические размеры и конструкция которых представлены на рисунке 2. В качестве продольного стержневого армирования использованы стеклокомпозитные стержни марки «MONSTEROD» (производитель ХК «Композит», г. Москва) с наружным диаметром 10 мм. Стеклокомпозитные стержни имели ребристую поверхность для сцепления с бетоном. Также использованы арматурные стальные стержни класса А400. В качестве поперечного армирования использована арматурная проволока класса Вр500.

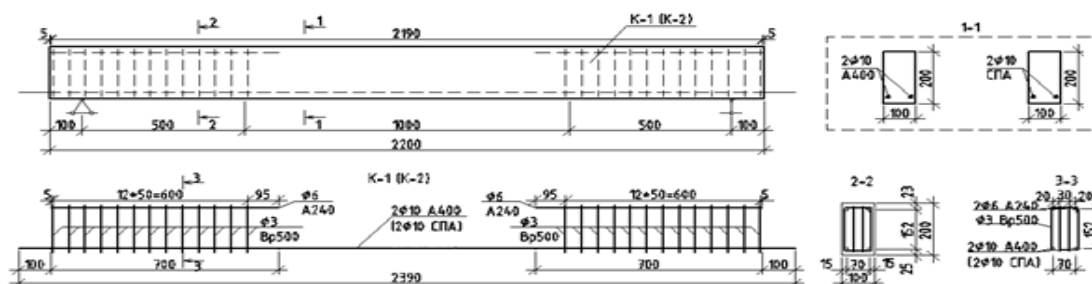
Таблица 1

Параметры экспериментальных образцов

Шифр образца	Армирование	$\mu_r$ , %
ЖБ10	стальные стержни А400, 2Ø10 мм	0,897
СПА10	стеклокомпозитные стержни, 2Ø10 мм	0,827
СПА-БФБ	стеклокомпозитные стержни, 4Ø10 мм; базальтовая фибра, $\mu_f = 0,5\%$	1,654
СПА-УФБ	стеклокомпозитные стержни, 4Ø10 мм; углеродная фибра, $\mu_f = 0,2\%$	1,654

Проведенные предварительные исследования прочности и деформативности фибробетонов на основе базальтовых и углеродных волокон показали, что введение расчетного количества базальтовой фибры в бетонную смесь позволяет увеличить прочность на сжатие до 51,2% и на растяжение до 28,8%; при введении углеродной фибры в бетон увеличивается прочность на сжатие до 43% и на растяжение до 18% [2]. При исследовании свойств стеклокомпозитной стержневой арматуры было отмечено, что данная арматура обладает высоким показателем прочности на растяжение (более 1100 МПа), при этом продольные деформации при растяжении стержней находятся в пределе 2...2,5%, а модуль упругости не превышает 45 ГПа [3].

а)



б)

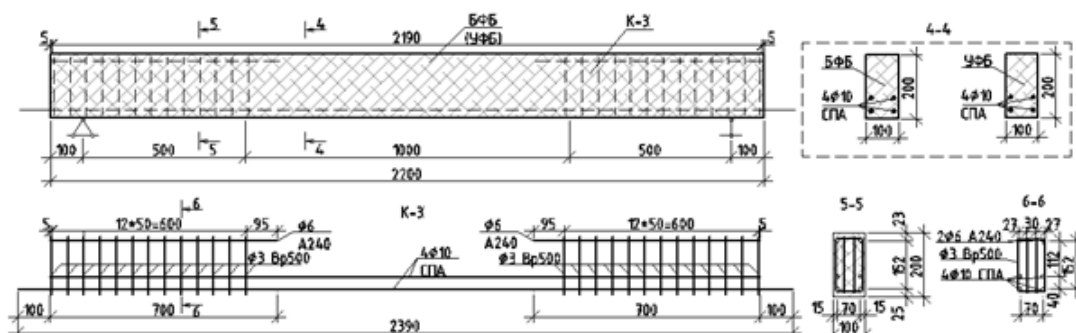


Рис.2. Конструкция экспериментальных изгибаемых элементов: а) образцов ЖБ10 и СПА10;  
б) образцов СПА-БФБ и СПА-УФБ

Экспериментальные исследования прочности и деформативности изгибаемых элементов проводились на специальном стенде. Испытания изгибаемых элементов проводились ступенчатой статической нагрузкой по схеме однопролетной шарнирно-опертой балки с временной выдержкой между этапами. Основные результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 2, в которой использованы следующие условные обозначения:  $F_i$  – действующая нагрузка;  $F_{ult}^{жб}$  – расчетное предельное усилие, воспринимаемое нормальным сечением железобетонного элемента;  $F_{max}$  – фактическая предельная нагрузка;  $M_{max}$  – предельный изгибающий момент, воспринимаемый сечением элемента;  $a_{cr,i}$  – ширина раскрытия трещин при действующей нагрузке;  $f_i$  – прогиб элемента в середине пролета при действующей нагрузке;  $f_{max}$  – максимальный прогиб элемента в середине пролета.

Таблица 2

Результаты экспериментальных исследований

Шифр образца	При $F_i = F_{ult}^{жб} = 41,3$ кН		$F_{max}$ , кН	$M_{max}$ , кН*м	$f_{max}$ , мм
	$a_{cr,i}$ , мм	$f_i$ , мм			
ЖБ10	0,1	7,7	61,2	15,3	12,8
СПА10	1,15	31,1	67,2	16,8	52,1
СПА-БФБ	0,25	15,4	85,2	21,3	40,4
СПА-УФБ	0,45	14,4	91,2	22,8	39,2

По результатам испытаний было отмечено, что при замене стальных стержней стеклокомпозитными с сохранением диаметра происходит увеличение несущей способности изгибаемого бетонного элемента при статическом воздействии до 10 %. В то же время возрастает деформативность до 4 раз по сравнению с железобетонным элементом.

Применение комбинированного дисперсного и стержневого армирования позволяет увеличить несущую способность изгибаемого элемента и уменьшить его деформативность, при этом повышается трещиностойкость. Во всех случаях при нагрузке  $F_i = F_{ult}^{жб}$  в элементах, армированных стеклокомпозитными стержнями, возникают недопустимые нормами прогибы и ширина раскрытия трещин, что свидетельствует о необходимости исследований преднапряжения данной арматуры при использовании ее в изгибаемых конструкциях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арматура композитная полимерная / В.Ф. Степанова, А.Ю. Степанов – М.: АСВ, 2013. – 200 с.
2. Kudyakov, K.L. Effect of disperse reinforcement by carbon fiber on the strength properties of concrete / K.L. Kudyakov, A.V. Nevsky, V.O.Vasiliev, V.S. Plevkov // Материалы I Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы», Томск: ТГАСУ, 2014, С. 283-284
3. Кудяков, К.Л. Влияние воздействия щелочной среды на физико-механические свойства композитной арматуры на основе стеклянных и углеродных волокон / К.Л. Кудяков, А.В. Невский, В.А. Кудяков, В.С. Плевков // Перспективы развития фундаментальных наук: труды XI Международной конференции студентов и молодых учёных. – Томск: НИ ТПУ, 2014, С. 788-790

**РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛНЕЧНЫХ  
УСТАНОВОК**

А.С. Петрусёв

Научный руководитель: старший преподаватель, к.т.н. Е.Ж. Сарсикеев  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: science-alex@mail.ru

**DEVELOPMENT OF TECHNICAL MEANS TO IMPROVE EFFICIENCY OF SOLAR PLANTS**

A.S. Petrusev

Scientific Supervisor: Ph. D. Ye.Zh. Sarsikayev  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: science-alex@mail.ru

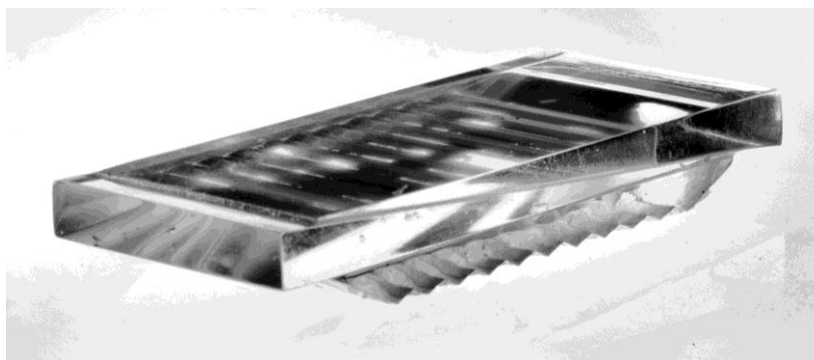
**Annotation.** *In this paper a method and means of increasing the power generated by solar installations during the day are considered. It is recommended to use acrylic concentrator and solar tracker with active type of tracking based on the control board without microcontrollers. This feature allows using DC commutator motor as an electric drive component, which simplifies the construction of the whole system significantly.*

На данный момент солнечная энергетика растёт крайне высокими темпами - на 25-35%. Полное количество солнечной энергии, достигающей поверхности Земли за год, составляет величину порядка  $(7.5-10) \cdot 10^{17}$  кВт·ч [1], тогда как нынешнее потребление энергии человечеством около  $0,0015 \cdot 10^{17}$  кВт·ч в год. В России солнечная энергетика также весьма эффективна, что подтверждают показатели среднегодовых поступлений солнечной энергии на такие области как Астраханская, Ивановская, Ростовская, в которых они выше, чем в Италии, Испании, Германии (лидеров по объёму установленных солнечных мощностей) [1].

Солнечные установки особенно актуальны в районах с децентрализованным электроснабжением, в которых применяются в основном дизельные установки. На данный момент это 70% территории нашей страны, на которой проживает 20 млн. человек. Стоимость вырабатываемой дизельными станциями электроэнергии крайне высока и достигает 50 руб. за кВт·ч в связи с постоянной потребностью в топливе. Только в Томской области годовое потребление дизельного топлива для дизельных электростанций составляет 25 тыс. тонн [2]. Поэтому в данных районах актуально использовать автономные солнечные электростанции, а также гибридные дизельно-солнечные станции, значительно снижающие потребность в необходимом топливе и аккумулирующих элементах.

К нынешнему моменту стандартные солнечные установки имеют несколько недостатков. К основным можно отнести довольно высокую стоимость солнечных панелей и относительно невысокую эффективность сбора солнечной энергии в течение дня, особенно в утренние и вечерние часы.

Для решения первой проблемы предложено использовать акриловый концентратор, который описан в [3]. Он представляет собой оптическую систему, выполненную преимущественно из акрила (рис. 1)



*Рис. 1. Внешний вид акрилового концентратора*

Он позволит снизить приблизительно в 5 раз объём необходимых фотоэлементов при той же выходной мощности, что значительно снизит стоимость системы в целом. Но для работы данного концентратора необходим солнечный трекер.

Солнечный трекер – устройство, периодически ориентирующая солнечные панели или концентратор на солнце, в результате чего большее количество солнечных лучей достигают поверхности и вырабатывается больше электроэнергии.

При использовании солнечного трекера вырабатываемая в течение дня солнечными панелями мощность повышается примерно на 30% [4]. Особенно заметен прирост в утренние и вечерние часы, которые как раз приходятся на пик электропотребления. Поэтому солнечный трекер эффективен не только для концентраторов, но и для стандартных солнечных панелей.

В работе предложена реализация солнечного трекера, имеющего преимущества в сравнении со своими аналогами.

Благодаря разработанной управляющей плате без использования микроконтроллеров в качестве электропривода можно использовать коллекторный двигатель постоянного тока, поэтому питание электропривода осуществляется напрямую от аккумуляторной батареи, которая заряжается от солнечных панелей. Отсутствие инвертора для питания трекера делает систему проще и дешевле. На управляющей плате также реализован способ регулировки времени между включениями и ручной настройки панелей в определённом направлении. Предлагаемые для трекера концевые выключатели обеспечивают большой угол поворота, позволяя эффективнее работать в утренние и вечерние часы. При этом простота конструкции и отсутствие программируемых частей задаёт высокий срок службы с низкой стоимостью сервисного обслуживания.

На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований с помощью физической модели солнечной панели [4], ведётся работа по созданию полноразмерной установки суммарной мощностью 190 Вт.

Солнечная батарея представляет собой 2 солнечные панели установленной мощностью 95 Вт каждая. Для панелей сварена опорная рама массой 8 кг (рисунок 2). Производство панелей г. Зеленоград, приобретены в компании АэМэсЭнерго, г. Новосибирск.





*Рис. 2. Солнечные панели на опорной раме*

Для выбора электропривода поворотного механизма произведён расчёт максимального момента вращения используемой солнечной батареи. Получено, что выходной вал электропривода должен выдерживать максимальный момент вращения не менее  $14,56 \text{ Н}\cdot\text{м}$ .

Из-за требований к низкой скорости вращения и высокой прочности выходного вала решено использовать мотор-редуктор, соединяющийся с выходным валом через червячный редуктор. Выбран мотор-редуктор IG-42GM компании электропривод, г. Санкт-Петербург. Также возникает необходимость использования дополнительного редуктора, для снижения скорости вращения выходного вала и повышения крутящего момента. На основе необходимых характеристик выбран червячный редуктор NMRV 30, компании МехПривод, Москва.

**Выводы.** Таким образом, для солнечной панели, состоящей из двух модулей, достаточно использовать мотор-редуктор марки IG-42GM, червячный редуктор NMRV 30, которые позволят осуществлять оптимальное регулирование поворота в течение светового дня с заданной точностью угла поворота.

Разработанные технические средства обеспечивают точность регулирования и запас прочности с учетом возможного климатического влияния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виссарионов В.И. Солнечная энергетика / В.И. Виссарионов, Г.В. Дерюгина, В.А. Кузнецова— Москва, 2008 – 317с.
2. Саврасов Ф.В. Энергоэффективные автономные системы электроснабжения с фотоэлектростанциями/ Ф.В. Саврасов – Томск, 2013 – 21с.
3. Petrusyov A. S. , Sarsikeyev E. Z. , Lyapunov D. Y. Energy-efficient Photovoltaic Installation [Electronic resorces] // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Tehnologies. - 2014 - №. 8. - p. 399-404. - Mode of access: <http://www.scientific-publications.net/ru/article/1000188/>
4. Петрусьев А. С. , Юрченко А. В. Эффективный способ увеличения мощности солнечных установок // Физика. - 2014 - №. 2 (960). - С. 4-8.

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА ПОДЛОЖКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
МАТЕРИАЛА С ПОРИСТЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ**

А.В. Зиновьев<sup>1,2</sup>, С.А. Мартынов<sup>1,2</sup>, О.С. Зиновьева<sup>1,3</sup>

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Р.Р. Балохонов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: zav@ispms.tsc.ru

**EFFECT OF SUBSTRATE GRAIN SIZE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF A  
MATERIAL WITH POROUS CERAMIC COATING**

A.V. Zinoviev<sup>1,2</sup>, S.A. Martynov<sup>1,2</sup>, O.S. Zinovieva<sup>1,3</sup>

Scientific Supervisor: Dr. R.R. Balokhonov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634021

<sup>2</sup>Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

<sup>3</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zav@ispms.tsc.ru

**Annotation.** *In this work we numerically investigate the deformation and fracture in a material with a porous ceramic coating and a polycrystalline steel substrate. The internal structure of the porous coating and microstructure of the substrate is accounted for explicitly in the calculations. To describe an internal geometry of the composite, we introduce a curvilinear mesh generation algorithm. To generate the polycrystalline structure of the substrate we use the cellular automata method with original modifications introduced. The steel substrate exhibits an elastic-plastic behavior, while the ceramic coating is elastic-brittle. To account for the grain size effect on the initial yield stress we use the Hall – Petch relationship. The boundary-value problem in the plane strain formulation is solved numerically by the finite difference method. Numerical investigations on uniaxial tension, compression, and surface loading of two-dimensional specimens are conducted. Four samples investigated are characterized by an average substrate grain size of 2, 5, 15 and 30  $\mu\text{m}$ . The complex stress-strain state taking place in loaded composite is analyzed. In the case of tension or compression, cracks are shown to originate in the local regions experiencing tensile loading. The influence of the substrate grain size on the fracture behavior of the composite is examined.*

Работа посвящена исследованию деформации и разрушения материала с пористым керамическим покрытием. Исследовался фактор влияния размера зерна подложки на механические свойства композита. Рассматривались композиты со средними диаметрами зерна подложки 2, 5, 15 и 30 мкм (рис. 1). Композит подвергался одноосному сжатию и растяжению, а также рассматривался случай приложения

нагрузки к поверхности. Исследовались процессы формирования сложного напряженно-деформированного состояния, зарождения и развития разрушения. Внутренняя структура образца задавалась в расчетах явно. Для лучшего учета внутренней геометрии был разработан подход генерации регулярной криволинейной расчетной сетки на основе метода механической аналогии [1-3]. Зеренная структура стальной подложки генерировалась методом клеточных автоматов с оригинальными модификациями. Краевая задача механики в постановке плоской деформации решена численно с помощью метода конечных разностей [4]. Механический отклик стальной подложки описывается упругопластической моделью изотропно упрочняющегося материала. Начальный предел текучести был задан для каждого зерна соотношением Холла – Петча. Для покрытия применялась модель хрупкого разрушения с использованием энергетического критерия Губера – Мизеса, учитывающего зарождение трещин в областях объемного растяжения.

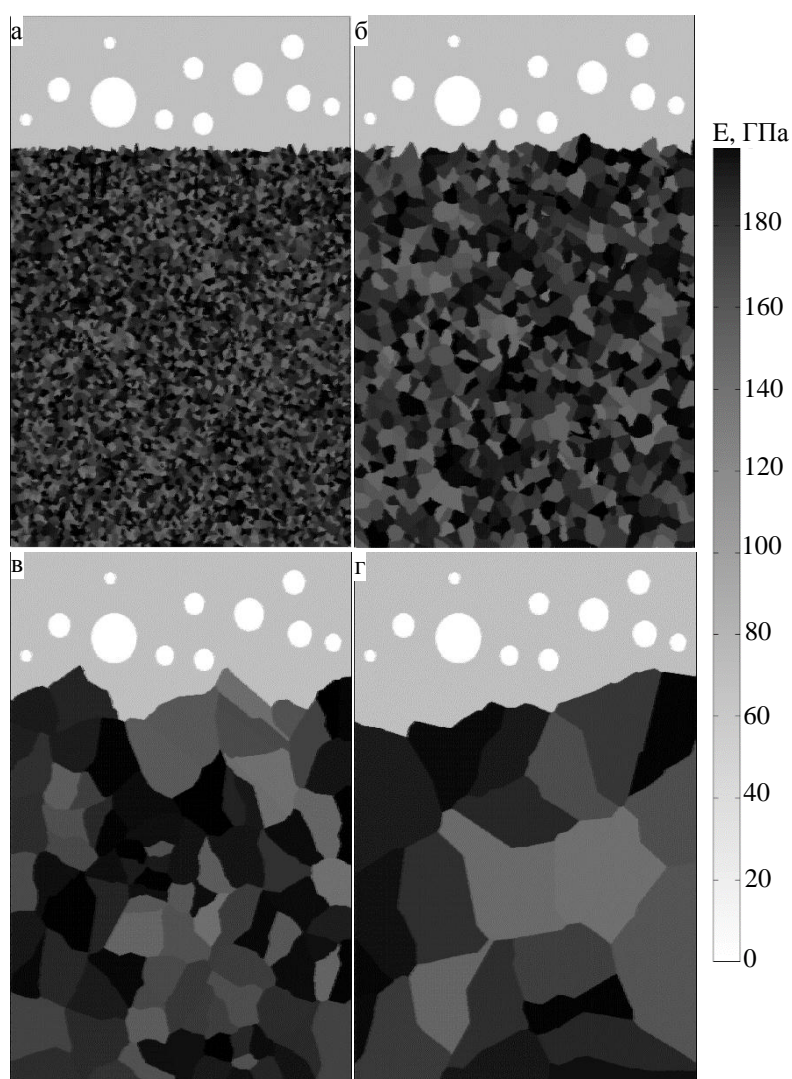


Рис. 1. Модельные образцы материала с покрытием. Средний диаметр зерна составляет 2 (а), 5 (б), 15 (в) и 30 мкм (г)

Проанализировано сложное напряженно-деформированное состояние, возникающее при нагружении композита. Концентрация напряжений происходит на границах раздела «пора – покрытие» и «покрытие – подложка». Как при внешнем растяжении, так и при внешнем сжатии в таких местах возникают как

области объемного растяжения, так и области объемного сжатия. Показано, что при дальнейшем нагружении трещины возникают именно в местах объемного растяжения. Стоит отметить, что в случае единичной поры области концентрации напряжений будут симметричны относительно оси, проходящей через центр поры параллельно оси нагружения, однако из-за взаимного влияния пор и границы раздела «покрытие – подложка» эта симметрия нарушается и создается сложное напряженно-деформированное состояние.

Чем больше размер зерна, тем при большей деформации подложка начинает деформироваться пластически (при деформациях 0.112, 0.137, 0.192, 0.28 % для образцов со средним диаметром зерна 30, 15, 5 и 2 мкм, соответственно) и тем ниже расположена кривая течения. В некоторых случаях, если ранее не началось разрушение, композит достигает «квазиоднородного» состояния, при котором разница напряжений на границе раздела «покрытие – подложка» сводится к минимуму. Возникновение «квазиоднородного» состояния связано с тем, что при развитом пластическом течении в подложке возникает момент, когда эффективные свойства контактирующих материалов выравниваются.

При нагружении, приложенном к поверхности композита, в зависимости от размера зерна подложки трещины зарождаются в различных местах и характер их развития также значительно отличается. В материале с мелким зерном подложки первые трещины зарождаются у пор, когда в материале с более крупным размером зерна – на границе раздела «покрытие – подложка». Показано, что деформация, при которой покрытие теряет свои функциональные свойства, в значительной мере зависит от размера зерна подложки. В композитах с размерами зерна подложки 2 и 5 мкм разрушение практически сразу после начала выходит на критический режим, а в композитах с размерами зерна подложки 15 и 30 мкм трещины развиваются постепенно и выход разрушения на критический режим происходит при значительно более высокой деформации. Таким образом, можно сделать вывод, что композиты с более крупным зерном подложки выдерживают более высокие деформации без потери функциональных свойств покрытия.

*Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда, Российской академии наук и в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zinoviev A., Balokhonov R., Martynov S., Romanova V., Zinovieva O., Numerical simulation of deformation and fracture in a coated material using curvilinear regular meshes // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 71. – P. 012072.
2. Зиновьев А.В., Балохонов Р.Р., Романова В.А., Мартынов С.А., Шваб Е.А., Моделирование деформации материала с пористым покрытием // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7-3. – С. 158-160.
3. Зиновьев А.В., Балохонов Р.Р., Моделирование поведения материалов с пористыми покрытиями под нагрузкой // Материалы Первой Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием. – Томск, 2013. – С. 115-117.
4. Wilkins M. Computer simulation of dynamic phenomena. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – 266 p.

**ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВООСТАНОВЛЕНИИ,  
РЕКОНСТРУКЦИИ, РЕСТАВРАЦИИ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ. ЭКОНОМИЧЕСКОЕ  
СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ УСИЛЕНИЯ.**

В.В. Щербенкова

Научный руководитель: доцент, к.т.н. О.Р. Пахмурин

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [vika-tomsk@mail.ru](mailto:vika-tomsk@mail.ru)

**USE OF COMPOSITE MATERIALS AT RECOVERY, RECONSTRUCTION, RESTORATIONS  
OF BUILDINGS AND CONSTRUCTIONS. ECONOMIC COMPARISON OF VARIOUS OPTIONS OF  
STRENGTHENING.**

V.V. Scherbenkova

Scientific supervisor: Professor, PhD O.R. Pahmurin

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia,

Tomsk, Solyanaya sq, 2, 634003

E-mail: [vika-tomsk@mail.ru](mailto:vika-tomsk@mail.ru)

***Annotation.** The article includes information about use of composite materials when recovery, reconstruction, restorations of buildings and constructions. Additionally, this article presents an economic comparison of various options strengthening.*

В настоящее время рынок строительной продукции предлагает большое количество материалов и изделий для ремонта, восстановления и реконструкции строительных конструкций зданий и сооружений.

В ближайшие пару десятилетий традиционные конструкционные материалы на основе металлов утратят лидирующие позиции. Конкуренцию им составят композитные материалы. На сегодняшний день имеют тысячи объектов, усиленных по этой технологии.

Впрочем, для массового внедрения этих инновационных продуктов потребуются определенные усилия со стороны государства: программы стимулирования спроса, интеграция в мировую науку и подготовка инженерных кадров.

Технология усиления строительных конструкций с применением элементов внешнего армирования из углеволокна тесно связана с технологиями ремонта и восстановления строительных конструкций в целом. В настоящий момент данная технология является самым современным и «бережным» методом восстановления и повышения эксплуатационных характеристик строительных конструкций.

В г. Томске применение композитных материалов набирает свои «обороты». С каждым годом все больше строительных организаций предлагают использовать композитные материалы для восстановления и усиления несущей способности зданий и сооружений. Одним из таких зданий является производственный корпус ОАО «Издательство «Красное знамя» по пр. Фрунзе, 103. Это был



крупнейший полиграфический комбинат Томской области, существовавший до 2010 г. В рассматриваемом здании размещалось полиграфическое производство.

Сооружение представляет собой пятиэтажное трехпролетное здание каркасного типа, прямоугольной в плане формы с габаритными размерами по координационным осям 90,0Ч24,0 м. Отметка верха покрытия четвертого этажа 20,400 м, отметка верха покрытия технического этажа – 25,200 м.

Жесткость и устойчивость здания в поперечном и продольном направлениях обеспечивается железобетонными рамами с жесткими узлами и вертикальными связями по колоннам. Колонны железобетонные, сплошного сечения размером 400Ч600 мм и 400Ч400.

Междуэтажные перекрытия и покрытие выполнены сборными из железобетонных ребристых плит. В поперечном направлении здания уложены ригели фигурного профиля с полкой внизу. Фундаменты под колонны отдельно стоящие, столбчатые, на свайном основании.

В процессе перепрофилирования, нагрузки, действующие на каркас здания, будут увеличены. В связи с этим требуется произвести усиление плит и ригелей перекрытий.

Для усиления конструкций существуют традиционные и инновационные методы.

К **традиционным** методам относится:

- обетонирование
- усиление стальным прокатом
- возведение дополнительных несущих элементов

К **инновационным** методам относится:

- усиление конструкций углепластиком
- инъектирование эпоксидными

Были предложены 2 варианта усиления – подведение portalной рамы и усиление конструкций композитными материалами. Кроме того просчитано технико-экономическое обоснование предложенных вариантов. За основной, и наиболее выгодный, с точки зрения экономических, эстетических и временных затрат был принят вариант усиления композитными материалами.

**Главные преимущества усиления конструкций композитными материалами:**

1. Не увеличивается вес конструкций и соответственно нагрузка на фундамент.
2. Не увеличивается сечение усиленных конструкций - объемно-планировочное решение архитектуры сохраняется.
3. Значительно сокращаются сроки производства работ за счет уменьшения трудоемкости - не нужно инъектировать, зачеканивать зазоры. Не требуется сварка, подъем и доставка тяжелых и габаритных стальных элементов. Не требуется антикоррозионная обработка.
4. Материалы очень долговечны (расчетный срок службы не менее 50 лет), не подвержены коррозии.

Было предложено наиболее распространенное решение при усилении железобетонных конструкций с применением углеволокна – расположение элемента внешнего армирования со стороны наиболее растянутого волокна в пролетной зоне изгибаемых конструкций, хотя имеется успешный опыт усиления сжатой зоны. В зоне действия пролетных моментов могут устанавливаться как ленты, так и холсты. В последнее время имеет место тенденция более широкого распространения холстов. Это связано с их более высокими механическими характеристиками, простотой монтажа и обеспечения надежной анкеровки.



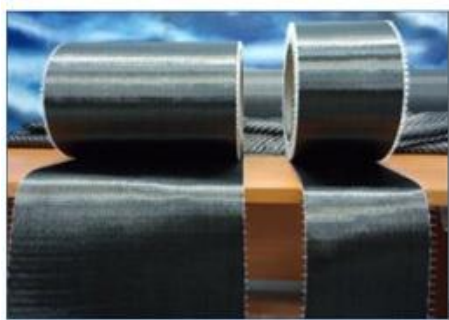


Рис. 1. Композитные материалы - ленты и холсты.

**Технико-экономические показатели эффективности технологии усиления композитными материалами**

- Ориентировочный срок проведения ремонтных работ традиционным способом составит 2,5 месяца.
- Ориентировочный срок проведения ремонтных работ с применением композитных материалов составит 1,0 месяц.
- Стоимость усиления подведением portalной рамы составит около 600-650 тыс. рублей.
- Стоимость усиления углеродной тканью составит около 400-450 тыс. рублей



Рис. 2. Диаграмма экономического эффекта

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Кумпак О.Г., Галяутдинов З.Р., Пахмурин О.Р., Самсонов В.С. Железобетонные и каменные конструкции. Учебник – М.: Издательство АСВ, 2011. – 672 с.
2. Щербенкова В.В. Оценка эксплуатационной надежности здания ОАО «Издательство «Красное Знамя» в связи с увеличением нагрузок // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и молодых ученых. –Томск, 2014. – Т.1. – С.840-842.
3. Щербенкова В.В. Вопросы оценки эксплуатационной надежности железобетонных каркасных зданий при их перепрофилировании //Материалы I Международной научной конференции студентов и молодых ученых [Электрон. текстовые дан.]. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2014.- с.65-66
4. Перспективы композитных материалов на мировом рынке 2011г. // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.hccomposite.com/press/analytics/>

**АНАЛИЗ ОСВЕТИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ЦЕНТРА СПОРТИВНОЙ ПОДГОТОВКИ «ЗАРЯ»**Д.А. Бузмакова

Научный руководитель: доцент, к.т.н. К.П. Толкачева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

e-mail: [dasha.buzmakova@mail.ru](mailto:dasha.buzmakova@mail.ru)**ANALYSIS OF THE LIGHTING SYSTEM OF SPORTS TRAINING CENTER "DAWN"**D.A. Buzmakova

Scientific Supervisor: Ph.D. K.P. Tolkachova

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

e-mail: [dasha.buzmakova@mail.ru](mailto:dasha.buzmakova@mail.ru)

**Annotation.** *In the work provided an analysis of the lighting system UIA Sports Training Centre "Dawn", Novosibirsk and calculation of payback lighting installation when replacing an existing system on led light sources.*

Спортивные сооружения – объекты не только массового посещения людей, но и в нередких случаях источники внимания сотен тысяч телезрителей, для которых качество освещения может серьезно отразиться на восприятии исхода состязаний. Очень важно качество освещения для игроков и судей, мяч необходимо постоянно держать в поле зрения, при низком уровне освещенности это будет сложно осуществить. Таким образом, при разработке проекта освещения спортивных комплексов необходимо учитывать следующие условия: возможность проведения телетрансляций (в форматах HDTV и CTV), а так же тренировочный, дежурный и аварийный режимы работы осветительной установки. Оценивая качество освещения футбольного поля, рекомендуется обращать внимание на следующие показатели: горизонтальная освещенность, вертикальная освещенность и равномерность распределения освещенности.

Центр Спортивной Подготовки «Заря» - крупный крытый футбольный манеж за Уралом (рис.1), соответствует всем европейским нормам для объектов своей группы, от качества искусственного покрытия до освещения. Габаритные размеры игрового поля 105 на 68 м, а число зрителей на трибунах достигает 3,5 тыс. человек [1].

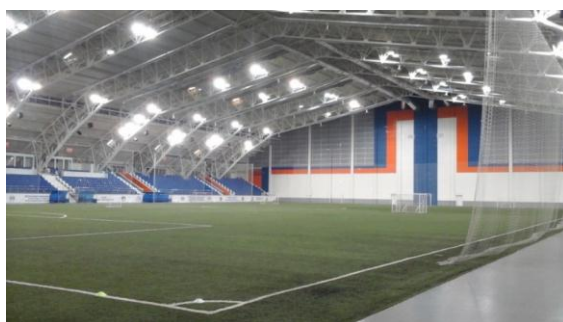


Рис.1 МАУ «ЦСП Заря»

Осветительная установка (ОУ), разработанная инженерами компании "Бина", состоит из 172 прожекторов (Таблица 1, правый столбец) с металлогалогенными лампами (МГЛ). Световые приборы (СП) расположены над поверхностью поля, благодаря этому создается равномерное распределение потока излучения. Потребляемая нагрузка ОУ составляет 366 кВт и питается от двух независимых подстанций.

При проведении измерений освещенности поля в режиме измерения "Игра+TV" показатели горизонтальной и вертикальной освещенности составили соответственно 1632 и 1260 лк<sup>2</sup>, что удовлетворяет нормам [2].

В связи с выходом законов об «Энергосбережении и о повышении энергетической эффективности...» предложим новую ОУ со светодиодными источниками света (ИС), разработанную в программе DIALux. В проекте используются светодиодные прожекторы (Таблица 1, левый столбец) [3]. Прожекторы располагаем в соответствии с имеющейся ОУ, без изменения количества.

Таблица 1

Характеристика световых приборов

A2 MAXI 5NA 759 (Рис.2)	GL-FL-1000W мощный Led прожектор для стадионов (Рис.3)
<p>Siteco, Германия</p> <p>Потребляемая мощность 2060 Вт</p> <p>Полезная мощность 2000 Вт</p> <p>Источник света – МГЛ HRI-TS 2000W/D/E</p> <p>Асимметричное светораспределение.</p> <p>Индекс цветопередачи Ra &gt; 83</p> <p>ДхШхВ – 730х630х230 мм</p> <p>Вес (нетто) – 22 кг</p>	<p>Китай</p> <p>Потребляемая мощность 1100 Вт</p> <p>Полезная мощность 1000 Вт</p> <p>Источник света светодиодные чипы CREE</p> <p>Заменяет МГЛ мощностью 2000-3000 Вт</p> <p>Индекс цветопередачи Ra &gt; 85</p> <p>ДхШхВ – 880х680х120 мм</p> <p>Вес (нетто) – 45 кг</p>



Рис. 2 A2 MAXI 5NA 759



Рис. 3 GL-FL-1000W

В результате расчета новой ОУ, средняя вертикальная освещенность - 1510 лк, горизонтальная - 1360 лк (рис.4). Т.о. полученные значения освещенности и качество освещения остались неизменными, а потребляемая мощность уменьшилась вдвое ( $P_{\text{потр}}=190\text{кВт}$ ), предложим экономический расчет окупаемости ОУ (Таблица 2).

<sup>2</sup> Измерения освещенности предоставлены ООО "Световые Системы", г.Томск

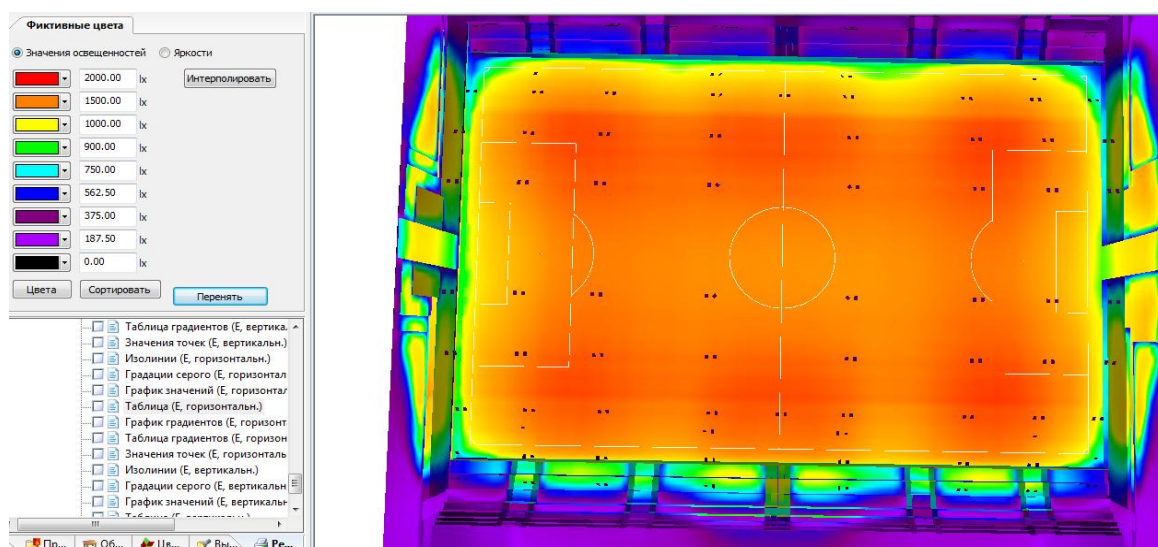


Рис.4 Распределение освещенности, диаграмма фиктивных цветов

Таблица 2

Экономический расчет окупаемости ОУ

	Прожекторы с МГЛ	LED прожекторы
Затраты на приобретение СП	$172 \cdot 1300(\text{€}) = 223600(\text{€}) =$ $= 15\,598\,336 \text{ (p)}$ (курс на 24.02.15 равен 69,76)	$172 \cdot 2870(\$) = 493640(\$) =$ $= 31\,277\,030 \text{ (p)}$ (курс на 24.02.15 равен 63,36)
Затраты на приобретение ИС, р	$172 \cdot 4500 = 774\,000$	Не требуется
Последующее обслуживание СП, р	Замена ламп раз в 2 года $172 \cdot 4500 = 774\,000$	Не требуется
Годовые расходы на оплату электрической энергии ОУ, р	$3,66 \cdot 18 \cdot 350 \cdot 3,08 = 71\,018$	$1,9 \cdot 18 \cdot 350 \cdot 3,08 = 36\,867$
Затраты на создание ОУ и использование в течение 1го года, р:	16 443 354	31 313 897
Затраты на использование ОУ в течение 6 лет, р:	$774000 \cdot 3 + 71018 \cdot 6 = 2\,748\,108$	$36867 \cdot 6 = 221\,202$
Итого на ОУ:	$15598336 + 2748108 =$ 18 346 444 (p).	$31277030 + 221202 =$ 31 498 232(p).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Официальный сайт Центра Спортивной Подготовки “ЗАРЯ” [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://stadion-zarya.ru/> - 25.02.2015.
2. СТАНДАРТ РФС (СТО) «Футбольные стадионы» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.rfs.ru/res/docs/sportfield/stadium\\_rfs\\_standart\\_2012.pdf](http://www.rfs.ru/res/docs/sportfield/stadium_rfs_standart_2012.pdf) - 25.02.2015.
3. Официальный сайт ООО ГК "Юнилайт" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://yunilajt.com/> - 25.02.2015.

**КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНАЯ МОДЕЛЬ БЕСТРАНШЕЙНОЙ ПРОКЛАДКИ ТРУБОПРОВОДА**Лам Бик Хонг, А.В. Кравченко

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.П. Бурков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г.Томск, пл.Соляная, 2, 634003

E-mail: [lambichhong@gmail.com](mailto:lambichhong@gmail.com)**FINITE ELEMENT MODEL OF TRENCHLESS PIPE LAYING**Lam Bich Hong, A.N. Kravchenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr., S.r.f P.V. Burkov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

***Annotation.** The article focuses on the stress and strain state of the underground main pipeline section using Autodesk Inventor software.*

В настоящее время трубопроводный транспорт сталкивается с проблемами промышленной безопасности, среди которых значительную роль играет безопасность подводных переходов магистральных трубопроводов. Обусловлено это такими обстоятельствами, как: сильно затруднённый контроль текущего состояния и значительно сниженная возможность быстро выявить и ликвидировать порыв в трубе. Подводные переходы магистральных нефтепроводов – это наиболее ответственные участки, хоть их доля в общем объеме строительства сравнительно небольшая. В связи с возможными тяжелыми экологическими последствиями даже при незначительных разрушениях, к надежности подводных переходов магистральных трубопроводов выдвигаются высокие требования [1]. Проблема повышения надежности трубопроводов является актуальной как на этапе проектирования, так и на этапах строительства и дальнейшей эксплуатации. Внешнее воздействие на трубопровод, приводящее к необратимым процессам можно предотвратить, установив адекватность поведения трубопровода путем моделирования сооружения с учетом эксплуатационных характеристик принятых в нормах и правилах и внешних воздействий на трубопровод.

На сегодняшний день в мире существует **три основных** способа укладки трубопроводов под водными препятствиями. **Первый способ** – *траншейный традиционный* – самый старый, неэкологичный и трудоемкий метод укладки трубопровода. **Второй способ** – *тоннелирование или микротоннелирование с обустройством стартowych и приемных шахт*. Несмотря на высокую точность проходки, такой метод укладки трубопроводов также неэкологичный и трудоемкий. **Третий способ** – *горизонтально направленное бурение* (ГНБ) – это бестраншейный управляемый метод прокладывания подземных коммуникаций с помощью специальных буровых установок. Этот способ является более экономичным и эффективным. Еще один фактор, почему бестраншейная прокладка трубопроводов находит все большее распространение, это постепенное освоение проектными организациями знаний о новых строительных технологиях. Этот способ, по сравнению с другими, наиболее приемлем для сохранения природного ландшафта и экологического баланса в местах проведения работ.



В настоящей работе был рассмотрен участок подводного перехода, расположенный на 208 км нефтепровода «Александровское – Анжеро-Судженск», который представляет собой незастроенную, заросшую смешанным лесом территорию вдоль трассы. Пойма реки широкая, ровная, представляет собой вытянутые чередующиеся между собой невысокие гряды и болота, покрытые кустарниками и березой средней густоты. Заболоченность русла реки составляет 20 %. Русло реки на участке подводного перехода извилистое, однорукавное, песчаное. Ширина русла в межень 10–15 м, глубина 1,5–2 м.

При проектировании подземных сооружений приходится выполнять расчет напряженно-деформированного состояния (НДС) грунта прилегающего к трубопроводу, залегающего на определенной глубине от поверхности. Расчет НДС трубопроводных конструкций, базирующийся на методах сопротивления материалов и строительной механики, не позволяет провести адекватный анализ прочности трубопроводов с требуемой точностью, а в некоторых случаях может дать неверную качественную картину НДС конструкции. Анализ конструкций с использованием МКЭ является в настоящее время фактически мировым стандартом для прочностных и других видов расчетов конструкций. Основой этого служит универсальность МКЭ, позволяющая единым способом рассчитывать различные конструкции с разными свойствами материалов. Информация, полученная в результате оценки НДС трубопроводов, позволяет определить участки с предаварийной ситуацией и предпринять все необходимые меры для их устранения, повышая тем самым надежность трубопроводной системы.[2-4]

Целью данной работы является построение конечно-элементной модели бестраншейной прокладки подводного перехода заболоченного участка нефтепровода с помощью программы Autodesk Inventor — система трехмерного твердотельного и поверхностного параметрического проектирования, предназначенная для создания цифровых прототипов промышленных изделий. Инструменты Inventor обеспечивают полный цикл проектирования и создания конструкторской документации.

На конусный наконечник действует давление **10 МПа**. В расчетах приняты допущения об *отсутствии нагрузок, действующих в зимний период и температурного влияния на нефтепровод*. Для моделирования НДС грунта использовалась упруго-пластическая модель Друкера-Прагера. Результаты расчета представлены на рисунках 1 и 2.

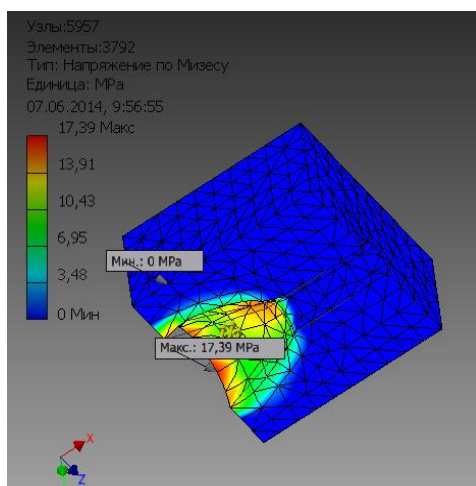


Рис. 1. Напряжения по Мизесу

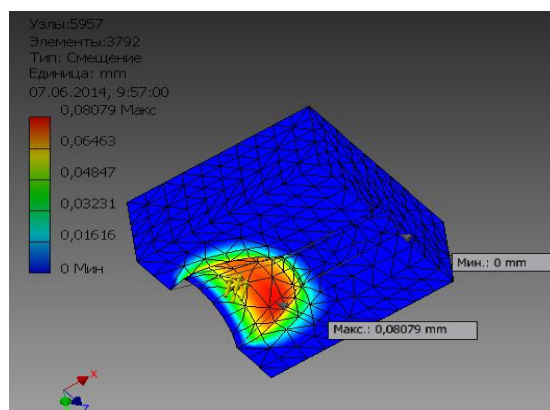


Рис. 2. Суммарные перемещения

Рассчитав исследуемый участок нефтепровода, проверим соответствие расчета модели в Ansys общепринятым. Рассчитанные тяговые усилия могут быть обеспечены современными установками типа



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

TIDRILL с развиваемым тяговым усилием в 450 т. Таким образом, принятая модель дает адекватный результат. Распределение суммарных перемещений и напряжений, полученных в расчете, представлено на рисунках 3 и 4.

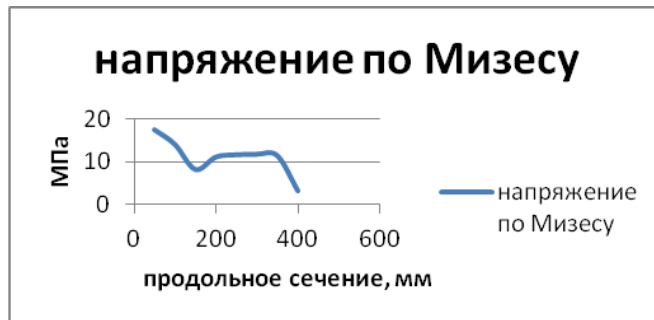


Рис. 3. Распределение напряжений по продольному сечению

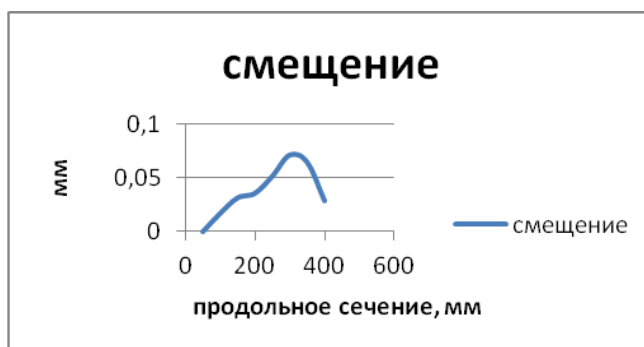


Рис. 4. Распределение суммарных перемещений по длине нефтепровода

**Выводы.** Из полученных и представленных результатов можно сделать следующие выводы:

- построена конечно-элементная модель с помощью которой определено напряженно-деформированное состояние грунта вокруг трубопровода;
- суммарные перемещения переменны по длине, и существенно зависят от действия распределенных нагрузок на конусную часть.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаммазов А.М., Мугаллимов Ф.М., Нефедова Н.Ф. Подводные переходы магистральных нефтепроводов. – М.: Недра, 2000. – 237 с.
2. Бурков П.В., Буркова С.П., Тимофеев В.Ю., Ащеулова А.А. и Ключ О.В. Анализ напряженно-деформированного состояния трубопровода в условиях вечной мерзлоты Вестник Кузбасского государственного технического университета., 2013. — №. 6., – С. 77–79.
3. Burkov P. V. , Chernyavsky D. Y. , Burkova S. P. , Konan A. -. Simulation of pipeline in the area of the underwater crossing [Electronic resorces] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2014 - Vol. 21. - Issue 1. - p. 1-5. - Mode of access: <http://www.scopus.com>. 109.123.164.47.
4. Burkov P. V. , Kalmykova K. G. , Burkova S. P. , Do T. T. Research of stress-deformed state of main gas-pipeline section in loose soil settlement [Electronic resorces] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, - Bristol: IOP Publishing Ltd., 2014 - Vol. 21 - Issue 1. - p. 1-5. - Mode of access: <http://www.scopus.com>. 109.123.164.47.

**ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС В ВЫСОКОПОРИСТОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ  
ТЕПЛОВОЙ ИЗОЛЯЦИИ В УСЛОВИЯХ РЕАЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

В.Ю. Половников, А.М. Хабибулин

Научный руководитель: к.т.н. В.Ю. Половников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: polov@tpu.ru

**HEAT AND MASS TRANSFER IN A HIGH-POROUS LOW-TEMPERATURE THERMAL  
INSULATION IN REAL OPERATING CONDITIONS**

V.Yu. Polovnikov, A.M. Habibulin

Scientific Supervisor: Ph.D., V.Yu. Polovnikov

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

E-mail: polov@tpu.ru

***Annotation.** The results of numerical simulation of heat and mass transfer in a high-porous low-temperature insulation in conditions of insulation freezing, a moisture migration to the front of phase transition and a condensation forming on an outer contour of interaction were obtained. Values of heat leakage were established.*

Одной из особенностей работы изоляции холодильной техники является достаточно высокая вероятность конденсации водяного пара на поверхностях ограждения или внутри изоляции, а в некоторых случаях и замерзания выпавшей влаги [1]. Накопление влаги в теплоизоляционных конструкциях низкотемпературного оборудования может привести к столь значительному увеличению потерь холода, что необходима будет их полная замена [1].

Целью данной работы является математическое моделирование теплообмена в высокопористой низкотемпературной изоляции резервуаров для хранения криожидкостей и численный анализ потерь холода рассматриваемых объектов с учетом конденсации влаги на внешнем контуре взаимодействия, промерзания слоя изоляции и наличии миграции влаги к фронту фазового перехода.

Рассматривается типичный резервуар для хранения криожидкостей [1]. Для тепловой изоляции резервуара совместно решаются одномерные нестационарные задачи теплопроводности и диффузии с учетом фазовых переходов и зависимости свойств изоляции от объемных долей влаги и льда. Внешний контур изоляции резервуара контактирует с влажным воздухом, а влага, содержащаяся в нем, конденсируется на поверхности рассматриваемого объекта. Влагоперенос происходит только в талой (увлажненной) зоне путем миграции влаги к фронту промерзания. Для задачи теплопроводности на внутренней и внешней границах слоя тепловой изоляции вводятся граничные условия первого и третьего рода соответственно. Для задачи переноса влаги на границе фазового перехода выставляется условие идеальной гидроизоляции, а на внешнем контуре взаимодействия условие массообмена поверхности с окружающей средой (влажный воздух). В начальный момент времени температура и относительное влагосодержание изоляции по объёму равны постоянным величинам. Предполагается, что начальная температура равна температуре окружающей среды, а температура

внутренней поверхности изоляции равна температуре холодной жидкости, которая ниже температуры замерзания. В результате охлаждения изоляции образуется промерзший слой переменной толщины, причем подвижная граница фазового перехода всегда имеет постоянную температуру замерзания. Предполагается, что перенос тепла в изоляции происходит только вследствие теплопроводности. Математическая модель и метод решения рассматриваемой задачи аналогичны модели и задаче описанным в [1].

В качестве примера рассматривался типичный объект для хранения сжиженного углеводородного газа – аппарат диаметром 2400 мм [2]. В качестве изоляционного материала выбрана шлаковая вата толщиной 50 мм [2]. Температура внутренней границы равна температуре криожидкости в резервуаре 230 К. Температура окружающей среды варьировалась в диапазоне  $T_{oc}=290\text{--}300$  К, относительная влажность воздуха  $\varphi=60\text{--}100$  %. Сопротивление влагообмену у поверхности изоляции составляло 96 (МПа·с·м<sup>2</sup>)/кг, коэффициент диффузии влаги  $1,5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/ч.

Основные результаты численного моделирования тепломассопереноса в ограждающих конструкциях резервуаров для хранения криожидкостей в условиях миграции влаги к фронту промерзания влажной теплоизоляции приведены в таблице. В таблицах приведены величины теплопритоков к резервуару с учетом  $q_1$  и без учета  $q_2$  промерзания тепловой изоляции, сравнение этих величин между собой  $\delta_1$ , погрешность по балансу энергии  $\delta_2$ , значения толщины слоя промерзшей изоляции  $\delta$ , объемное содержание влаги в атмосферном воздухе  $W_{oc}$  и время выхода процессов на стационарный режим  $t_{ст}$  при различных значениях температуры окружающей среды  $T_{oc}$  и относительной влажности воздуха  $\varphi$ .

Обоснованность и достоверность результатов исследований следует из проведенных проверок используемых методов на сходимость и устойчивость решений на множестве сеток и выполнения условий баланса энергии  $\delta_2$  на границах области расчета. Погрешность по балансу энергии  $\delta_2$  во всех вариантах численного анализа не превышала 0,5 %, что является приемлемым при проведении исследований тепловых режимов резервуаров для хранения криожидкостей.

Таблица

Результаты численного моделирования

$T_{oc}$ , К	$\varphi$ , %	$q_1$ , Вт/м	$q_2$ , Вт/м	$W_{oc}$ , %	$\delta$ , мм	$\delta_1$ , %	$\delta_2$ , %	$t_{ст}$ , ч
290	60	500,7	343,3	1,14	45,0	31,4	0,49	1,5
	80	512,6		1,53	44,1	33,0	0,34	2,1
	100	524,9		1,91	43,1	34,6	0,30	2,3
295	60	538,7	371,9	1,56	41,8	31,0	0,50	1,8
	80	557,5		2,09	40,6	33,3	0,30	2,5
	100	572,7		2,61	39,3	35,1	0,45	2,7
300	60	582,0	400,5	2,11	38,7	31,2	0,35	2,1
	80	606,1		2,82	37,1	33,9	0,46	2,7
	100	633,0		3,54	35,6	36,7	0,36	3,5

Сопоставление результатов математического моделирования с известными данными работ других авторов по исследованию тепломассопереноса в низкотемпературной изоляции [3] позволяет говорить о приемлемом качественном согласовании результатов для задач с конденсацией влаги на внешнем контуре изоляции и задач влагопереноса в изоляционном слое. Анализ литературы по исследованиям

теплотемассопереноса в тепловой защите резервуаров для хранения криожидкостей свидетельствует о том, что задача о промерзании увлажненной изоляции холодильного оборудования до настоящего момента времени была не решена, так как подобный режим работы холодильной изоляции считается заведомо аварийным [3]. По этой причине провести сопоставление результатов моделирования тепловых режимов резервуаров для хранения криожидкостей в условиях промерзания слоя изоляции и наличия миграции влаги к фронту с результатами исследований других авторов не представляется возможным.

Результаты численного моделирования, приведенные в таблице, позволяют говорить об ожидаемом увеличении теплопритоков к резервуару с ростом температуры окружающей среды  $T_{oc}$ , относительной влажности воздуха  $\phi$  и количества содержащейся в структуре изоляции влаги и льда.

Результаты расчета потерь холода, свидетельствуют о том, что увлажнение и последующее промерзание слоя тепловой изоляции приводят к росту потерь холода на  $\delta_1 = 31,0\text{--}36,7\%$  в рассматриваемом диапазоне изменения  $T_{oc}$  и  $\phi$ . Соотношение величин  $q_1$  и  $q_2$ , позволяет утверждать о том, что при эксплуатации резервуаров для хранения криожидкостей даже при относительно невысоких значениях  $T_{oc}$  и  $\phi$  возможно существенное увеличение теплопритоков к рассматриваемым объектам.

Следует также отметить, что, в рамках рассматриваемой задачи, толщина слоя промерзшей тепловой изоляции имеет максимальное значение  $\delta=45,0$  мм, что соответствует практически полному промерзанию теплоизоляционного покрытия рассматриваемого объекта. Анализ результатов моделирования свидетельствует о том, что толщина слоя промерзшей изоляции заметно изменяется (в пределах 20 %) в зависимости от значений  $T_{oc}$  и  $\phi$ . Эти обстоятельства обуславливают необходимость учета нестационарности процессов переноса и возможного промерзания слоя тепловой изоляции при проектировании и анализе тепловых режимов работы резервуаров для хранения криожидкостей.

Анализ нестационарности процессов теплотемассопереноса в рассматриваемой системе позволяет сделать вывод о том, что время выхода на стационарный режим находится в диапазоне  $t_{cr}=1,5\text{--}3,5$  часа в зависимости от значений температуры окружающей среды  $T_{oc}$  и относительной влажности воздуха  $\phi$ . При этом наиболее интенсивный рост теплопритоков к резервуару наблюдается в течение первого часа эксплуатации, что существенно ниже типичного времени хранения криожидкостей в резервуарах [2]. Несмотря на этот факт, нестационарность процессов теплотемассопереноса в тепловой защите резервуаров для хранения криожидкостей в условиях реальной эксплуатации необходимо учитывать, поскольку отказ от учета этого обстоятельства не позволит оценить толщину слоя промерзшей изоляции и соответственно вычислить действительные потери холода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Половников В.Ю., Хабибулин А.М. Численное моделирование теплопереноса в ограждающих конструкциях резервуаров для хранения криожидкостей с учетом промерзания тепловой изоляции // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 4. – С. 33–36.
2. Архаров А.М. Криогенные системы: основы проектирования аппаратов, установок и систем. – М.: Машиностроение, 1999. – 720 с.
3. Петров-Денисов В.Г., Масленников Л.А. Процессы тепло- и влагообмена в промышленной изоляции. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 193 с.

ПРОБЛЕМА ОСВОЕНИЯ ЗАБРОШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ В СТРУКТУРЕ  
«СОВРЕМЕННОГО ГОРОДА»

Ю.О. Хлыбова.

Научный руководитель: кандидат архитектуры, доцент, Е.В. Кетова.  
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)  
Россия, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, 113, 630008  
E'mail: [khlybova.ee@gmail.com](mailto:khlybova.ee@gmail.com)

ПРОБЛЕМА ОСВОЕНИЯ ЗАБРОШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ В СТРУКТУРЕ  
«СОВРЕМЕННОГО ГОРОДА»

Y.O. Khlybova

Scientific Supervisor: PhD in architecture, associate professor E.V. Ketova.  
Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering,  
Russia, Novosibirsk, Leningradskaya st., 113, 630008  
E'mail: [khlybova.ee@gmail.com](mailto:khlybova.ee@gmail.com)

***Annotation.** The basis of this study was to identify the presence of land reserves in the city and the efficiency of their using and give them another function considering prevailing urban system. The area of the city is extremely high. It is contributed to identify non-effective territorial uses. The problem of rational use of land resources of the city is essential for the effective planning, development of urban structure with the residential, public, industrial, transport and recreational infrastructure. Novosibirsk is the youngest of the Russian megacities, is an example of extremely successful geographical location, which allowed the city in just 100 years to become the largest city in Siberia, its administrative, financial and cultural center. After reviewing the plan of the city, you can see that the emphasis is primarily done on the development of the outskirts of the city and surrounding areas, the availability of which is 50-60 km from the center of the metropolitan area. As a result of working with the general plan of the city and the city's area (within 30 km), it was identified 4 types of reserve lands and is composed of a percentage. The first three categories can be seen in every major and rapidly developing city. However, the fourth category is rare, but it takes place in Novosibirsk. As a consequence of the rapid development of the city - in the area of industrial enterprises gained territorial gains residential neighborhoods and community centers without the prevailing wind currents. At the moment, most of the industrial areas are not effective and not all of them may revive because of their functional purpose, therefore, there is a need for a new approach of using these areas.*

Обилие заброшенных объектов, их востребованность в современном мире, тяга человека к оригинальности жилья и мест отдыха – все это обуславливает актуальность выбранной темы не только сегодня, но и на ближайшее будущее.

Новосибирск, самый молодой из российских городов- миллионников, является примером крайне удачного географического положения, которое позволило городу всего за 100 лет стать крупнейшим городом Сибири, ее административным, финансовым и культурным центром.

Не так давно в Правительстве было принято решение о создании 20 «супер-городов», разбросанных по стране. На данный момент население страны проживает в 83 регионах, которые, по планам Правительства, хотят превратить в 20 агломераций на базе крупнейших городов Российской Федерации – Московская, Ленинградская, Новосибирская и другие агломерации страны. Но не стоит забывать, что агломерация – прежде всего экономико- географическое понятие, но не метод развития территорий [1].

Новосибирская агломерация не имеет достаточно ресурсов для своего развития. Наоборот, наблюдается сокращение русского населения и его миграции в малые города [1]. Следовательно, упор стоит делать на реанимации внутренних территориальных образований и единиц, сохранении природных сельско - хозяйственных угодий в черте каждой структурной единицы города.

Освоение новых территорий в г. Новосибирске, прежде всего, происходит на окраине города и прилегающих территорий, доступность которых составляет 50-60 км от центра агломерации.

Вследствие работы с генеральным планом г. Новосибирска и проведения натурного обследования территории не только города в целом, но и области (в радиусе 30 км), было выявлено 4 вида резервных территорий и составлено их процентное соотношение. Исследование показало, что как ветхое жилье, так и промышленные территории занимают по 30% территории города, ведомственные территории составляют 25%, гражданские общественные сооружения - 15%

В свете роста цен и спроса на землю как таковую и участки в курортных зонах в частности, большие участки с замороженным, либо брошенным строительством являются нерентабельными, а, зачастую, и опасными, т.к. охранные меры принимаются, но в недостаточной мере, потому «двери» открыты для каждого. Здания и сооружения, на которых может остановиться взгляд застройщика, бывают двух типов. Первый тип - объект, строительство на котором завершено не было, так называемое, "замороженное" строительство [2].

Вследствие быстрого развития города – в зоне промышленных предприятий получили территориальный прирост жилые микрорайоны и общественные центры без учета преобладающих ветровых потоков. На данный момент большинство промышленных территорий являются не эффективными и не все из них возможно реанимировать из-за их функционального предназначения, следовательно, возникает необходимость в новом подходе использования данных территорий – например, строительстве жилых или общественных объектов. Можно предположить, что самым рациональным является аккумулирование жилой и общественных функций – разделение территории на жилую застройку и возможность создания лофт-пространств, так как промышленность в Новосибирске сокращается и выносится за пределы города. Яркими примерами «замороженной» промышленности могут служить Фабрика по изготовлению мучных изделий (ул.Фабричная), ОАО «Сибсельмаш».

Процесс перефункционалирования промышленных территорий начался во многих городах европейской части нашей страны и самой Европы. В России стало актуальным использование промышленных территорий под культурные площадки («Этажи», «Ткачи»-Санкт-Петербург, «Мельница»- Новосибирск), в Европе же более актуален снос ветхого жилья и использование земельного резерва под малоэтажную жилую застройку и культурно-массовые площадки.





Рис.1. Внутреннее помещение  
ОАО "Сибсельмаш"



Рис.2. Внутреннее помещение  
Фабрики по изготовлению  
макаронных изделий



Рис.3. Пример ветхого жилья в  
Ленинском районе

В них входят военные части ,ракетные площадки ,узлы связи ,автозаправочные станции. Большая часть из них давно расформированы и заброшены, тем не менее, территории охраняются и никак не используются. В связи с прогрессом в военной структуре, возможно перефункционалирование некоторых территорий под жилую функцию и зоны рекреации, как в ключе военного городка, так и гражданской застройки.

Наблюдается процесс освоения новых территорий на окраине города для строительства жилья, но при этом не учитывается ветхий жилой фонд, находящийся в центральных районах города – что отражается на необоснованном расширении городских границ за счет новых территорий без улучшения условий проживания и повышения уровня социокультурного обеспечения населения. Наличие ветхого жилья можно наблюдать практически в каждом районе города, но наибольшие показатели, по занимаемой площади, в Ленинском, Кировском и Октябрьском районах.

Территории с ветхим жильем используются не эффективно, но тем не менее, продолжается освоение новых территорий на окраине города – Пашино, Марусино, Березовое и т.п.

В данной работе изучены территории г. Новосибирска и исследована эффективность их использования, с целью выявления земельного резерва, для дальнейшего его перефункционалирования, и аккумуляции на них жилищной и общественной функций.

При переосмыслении здания, с точки зрения привнесения новой функции, приведет к притоку средств, инвесторов, арендаторов, что даст возможность воссоздания и поддержания первоначального облика здания. Опыт зарубежных мастерских, а также удавшиеся проекты русских архитекторов, очень важен. Новая архитектура – всегда компромисс, поэтому широко применяемая на западе практика соединения старого и нового может послужить хорошим примером для создания подобных проектов в России [2].

На результатах данного исследования может базироваться разработка концепции развития городского пространства, которое будет ориентировано на повышение комфортности жизни населения, прироста и уплотнения жилищного фонда в структуре города.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обломерация – Большой Новосибирск [ Электронный ресурс].- <http://www.megansk.ru/irg/oblomeracia>
2. Пчельников В.Н., Дзюба А.В. Актуальность реорганизации деградирующих территорий. [Электронный ресурс]. - [http://www.napks.edu.ua/library/compilations\\_vak/sitb/2014/49/p\\_5\\_11.pdf](http://www.napks.edu.ua/library/compilations_vak/sitb/2014/49/p_5_11.pdf)
3. Рагон М. Города будущего. /пер. с франц. В.Г. Калиша и Ж.С. Розенбаума.; под ред. Д.Б. Хазанова. – М.: Мир, 1969

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ОТКЛИКА ПОВЕРХНОСТИ НА ПРИМЕРЕ  
МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ТИПА МАТРИЦА – ВКЛЮЧЕНИЕ

О.С. Зиновьева<sup>1,2</sup>, В.С. Шахиджанов<sup>1</sup>

Научный руководитель: д.ф.-м.н. В.А. Романова

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: [arm3n1an@mail.ru](mailto:arm3n1an@mail.ru)<mailto:ivanov@tpu.ru>

SURFACE DEFORMATION RESPONSE IN A SINGLE INCLUSION MODEL

O.S. Zinovieva<sup>1,2</sup>, V.S. Shakhijanov<sup>1</sup>

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Romanova

<sup>1</sup>Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634021

E-mail: [arm3n1an@mail.ru](mailto:arm3n1an@mail.ru)

**Annotation.** *In this work, a model of a single inclusion embedded in a matrix is used as an example to analyze the influence of the internal heterogeneity on the surface roughening. The effects of the inclusion orientation and location relative to the free surface and inclusion-to-matrix elastic modulus ratio on the surface roughness shape and peak-to-valley distance are discussed.*

Одной из особенностей металлов и сплавов, ограничивающей возможность их использования, является возникновение и развитие деформационного рельефа на свободной поверхности в процессе нагружения. Наряду с методами физического эксперимента для изучения и прогнозирования поведения поверхности нагруженного материала все большее внимание уделяется численному моделированию. Данная работа посвящена анализу влияния внутренней неоднородности на формирование деформационного рельефа на поверхности модели «матрица – включение». Задача описания механического поведения материала с включением решалась неоднократно (например, [1]), но при этом смещения и деформация на свободной поверхности были проигнорированы. В работах авторов по теме «исследование деформационного рельефа» (см., например, [2]) и во многих других работах по данной тематике (к примеру, [3]) моделирование проводилось с использованием сложных моделей. Было решено провести исследования на элементарных модельных системах для более глубокого понимания процессов и механизмов образования рельефных складок, связанных с внутренней структурой.

Проведено моделирование одноосного растяжения двумерных (2D) и трехмерных (3D) образцов в упругой области. Выполнена серия расчетов, целью которых являлось изучение влияния ориентации включения, его расположения относительно свободной поверхности и различия упругих характеристик включения и матрицы на характеристики поверхностного деформационного рельефа. Модельные

системы содержали единичные включения квадратной/кубической и сферической форм. В расчетах квадратное/кубическое включение было ориентировано под углом 0, 22 и 45° к оси растяжения. Постановка плоской задачи в деформациях приведена в [4]. Материал матрицы модельной системы по характеристикам соответствовал алюминиевому сплаву с модулем сдвига, равным  $\mu_m = 27.7$  ГПа. Модуль сдвига включений  $\mu_v$  менялся в интервале от 7 до 50 ГПа. Для расчета 2D образцов применялся метод конечных разностей; 3D модельная система рассчитывалась с помощью метода конечных элементов в программном пакете Abaqus.

В случае более жесткого включения ( $\mu_v > \mu_m$ ) на поверхности образца наблюдается область экструзии, в случае более мягкого ( $\mu_v < \mu_m$ ) – интрузии. Далее в работе будем рассматривать случай жесткого включения. Результаты анализа показали, что ориентация включения относительно направления нагружения оказывает влияние на высоту (амплитуду) и форму рельефа в зависимости от расстояния между включением и свободной поверхностью. На расстоянии, равном линейному размеру включения, влияние ориентации незначительно. Для включения, выходящего на поверхность, при растяжении образца наблюдается: при повороте включения на 45° – рельефная складка максимальной высоты с острым пиком; на 22° – явное отклонение складки от центра, на 0° (соответствующие грани включения параллельны свободной поверхности) – складка наименьшей высоты с закругленным пиком (рис. 1).

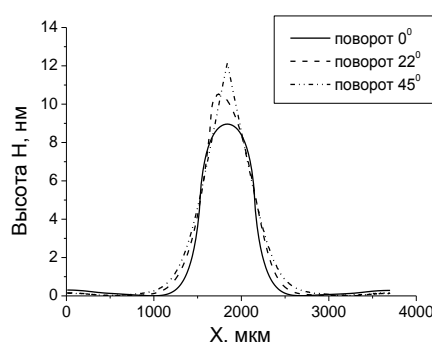


Рис. 1. Профили поверхности для образцов с жесткими включениями, ориентированными под различными углами к оси растяжения

На рис. 2а продемонстрировано влияние ориентации и расположения включения на амплитуду рельефной складки. В случае включения, ориентированного под углом 45° к оси растяжения, наблюдается линейная зависимость амплитуды рельефного образования от расположения включения. Для двух других случаев зависимость не линейна. Для случая модельной системы с включением, соответствующие грани которого ориентированы параллельно оси нагружения, анализ в рамках механики показал, что нелинейность обусловлена концентрацией растягивающих напряжений  $\sigma_{yy}$  в области А (рис. 3). При удалении включения от свободной поверхности, область растягивающих напряжений постепенно уменьшается и в определенный момент в области А наблюдаются только сжимающие напряжения  $\sigma_{yy}$ . Наименьшая область растягивающих напряжений  $\sigma_{yy}$  наблюдается при расположении включения на расстоянии около 0,4 его линейного размера от свободной поверхности – в этом случае поверхностная рельефная складка обладает максимальной высотой. По мере уменьшения концентрации растягивающих напряжений  $\sigma_{yy}$  в области А высота рельефа растет.

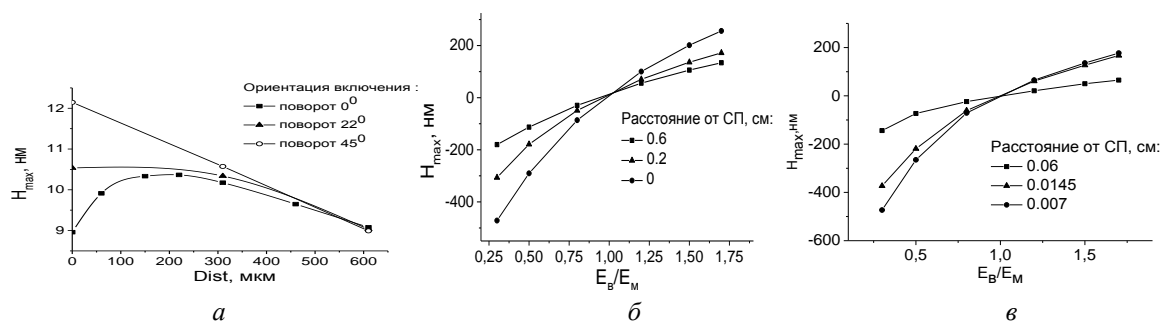


Рис. 2. Зависимость амплитуды рельефной складки от ориентации включения, расстояния от свободной поверхности (СП) и соотношения упругих свойств включения и матрицы: 2D расчеты,  $\varepsilon=0.01$  (а) и 3D расчеты,  $\varepsilon=0.5\%$  (б, в)

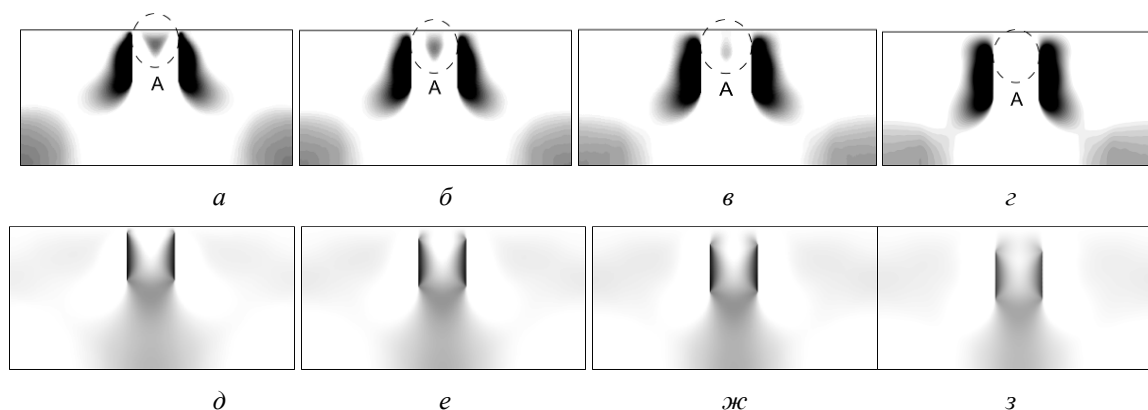


Рис. 3. Растягивающие (а–г) и сжимающие напряжения  $\sigma_{yy}$  (д–з) для случая включения, ориентированного под углом  $0^\circ$  к оси растяжения

Влияние расположения включения и соотношения упругих характеристик матрицы и включения на амплитуду рельефной складки для кубического и сферического включений показано на рис. 2 б, в. Чем больше упругие свойства матрицы отличаются от свойств включения, тем больше амплитуда складки.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (грант № 14-08-00277-а). Авторы выражают признательность д.ф.-м.н. В.А. Романовой за полезные дискуссии и ценные замечания.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eshelby J.D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems // Proc. R. Soc. London. Ser. A. – 1957. – V. 241. – I. 1226. – P. 376-396.
2. Зиновьева О.С., Романова В.А., Балохонов Р.Р., Ястребов В.А., Зиновьев А.В. Влияние размера зерна на эволюцию шероховатости поверхности образцов высокопрочной стали. Численное моделирование // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7-3. – С. 161-163.
3. Rossiter J., Brahme A., Inal K., Mishra R. Numerical analyses of surface roughness during bending of FCC single crystals and polycrystals // Int. J. Plasticity. – 2013. – V. 46. – P. 82-93.
4. Wilkins M. Computer Simulation of Dynamic Phenomena, Berlin, 1999.

**ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МКЭ ДЛЯ РАСЧЁТА ПЛОСКИХ СТЕРЖНЕВЫХ СИСТЕМ  
В ФОРМЕ СМЕШАННОГО МЕТОДА. СООБЩЕНИЕ 1**

Д.А. Клёнов, Л.Е. Путеева, Б.А. Тухфатуллин

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Б.А. Тухфатуллин

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, Соляная пл., 2, 634003

E-mail: [dima7101990@mail.ru](mailto:dima7101990@mail.ru)

**THE PROGRAM REALIZATION FEM FOR CALCULATION OF FLAT ROD SYSTEMS  
IN THE FORM OF MIXED METHOD. MESSAGE 1**

D.A. Klenov, L.E. Puteeva, B.A. Tukhfatullin

Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD B.A. Tukhfatullin

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: [dima7101990@mail.ru](mailto:dima7101990@mail.ru)

***Annotation.** The algorithm of formation equations system resolving of mixed method has been offered. The choice of basic system in the form of set of one-flying rods, fixed on the ends by hinge, allows to use the finite element only one type. Formulas for calculation of matrixes of responses in local and general system of coordinates have been received. Under the developed program a number of test examples has been solved.*

Метод конечных элементов (МКЭ) в настоящее время является стандартом для расчёта строительных конструкций в промышленных программных комплексах [1, 2]. Наиболее распространённые в проектных организациях РФ программные продукты (Лира, SCAD, STARK ES, WinMachine и др.) реализуют в качестве расчётного алгоритма МКЭ метод перемещений [3]. По этому методу рассчитываемая плоская стержневая система разделяется на отдельные стержни – конечные элементы (КЭ), соединяемые между собой в узлах. Примыкание КЭ к узлу может быть жёстким либо шарнирным. За неизвестные принимаются перемещения узлов – линейные (горизонтальные и вертикальные) и угловые. Основная система метода перемещений получается из заданной системы путём наложения связей, препятствующих возможным смещениям узлов. Условие равенства нулю реакций в наложенных связях от всех воздействий, в том числе от неизвестных узловых перемещений, приводит к разрешающей системе уравнений. После нахождения перемещений по концам КЭ вычисляются внутренние усилия – изгибающие моменты, продольные и поперечные силы.

Реализация МКЭ возможна также и в форме других классических методов строительной механики – метода сил и смешанного метода [3]. В силу разных причин эти методы оказались нереализованными в стандартных комплексах программ расчёта конструкций на ПЭВМ. К таким причинам относят сложность алгоритмизации выбора основной системы, формирования необходимых для расчёта матриц податливости в методе сил и матриц откликов (по классификации В.А. Игнатьева [4]) в смешанном методе. Кроме того, в методе перемещений при расчёте плоской стержневой системы используется всего четыре типовых конечных элемента, а в методе сил и в смешанном методе количество используемых КЭ

может быть достаточно велико. Следует отметить, что в последнее время вопросам реализации смешанного метода в МКЭ стало уделяться больше внимания. Рядом авторов [4–6] предложены различные типы КЭ смешанного метода для расчёта плоских и пространственных ферм и рамных систем. В монографии Ю.Я. Юдина «Энергетический метод в автоматизации инженерных расчётов» предложен оригинальный прием выбора основной системы смешанного метода [7]. По этому способу сквозные шарниры врезаются во все узлы стержневой системы, после чего на каждый узел накладываются вертикальные и горизонтальные связи. Таким образом, за неизвестные принимаются реакции в добавленных связях и изгибающие моменты по концам элементов. За счёт этого основную систему удастся представить в виде совокупности шарнирно закреплённых по концам элементов, что позволяет построить эффективный алгоритм расчета плоской стержневой системы. Программой реализации предложенного способа и посвящена данная работа.

Для формирования матрицы откликов в местной системе координат необходимо рассчитать КЭ на действие единичных смещений в направлении наложенных связей и единичных моментов, приложенных по концам элемента. Результатом является матрица откликов КЭ, выражающая связь между линейными перемещениями и изгибающими моментами по концам элемента с одной стороны, и реакциями в добавленных связях и углами поворота по концам элемента – с другой стороны. Конечные элементы стержневой системы могут располагаться в плоскости произвольным образом. Для перевода матрицы откликов из местной системы координат в общую систему координат используется матрица направляющих косинусов. При её формировании необходимо вычислить направляющие косинусы углов между местной и общей системой координат. Эти величины определяются по известным координатам узлов КЭ. Структура матрицы откликов в местной системе координат и матрицы направляющих косинусов позволяет вычислять элементы матрицы откликов в общей системе координат в явном виде. В разрабатываемой программе матрица откликов КЭ формируется сразу в общей системе координат, с использованием полученных в работе формул, что значительно упрощает программирование.

Разрешающая система уравнений на первом этапе формируется стандартным для конечно-элементных программ способом. Элементы матрицы откликов КЭ рассылаются в общую систему уравнений смешанного метода в соответствии с принятой нумерацией неизвестных. Вектор грузовых коэффициентов формируется путем учёта всех сосредоточенных сил и моментов, приложенных к узлам системы и обработки всех КЭ, нагруженных равномерно распределённой нагрузкой. На втором этапе разрешающая система уравнений смешанного метода преобразуется в соответствии с условиями закрепления узлов заданной конструкции. Это осуществляется за счёт обнуления строки и столбца с номером перемещения, по направлению которого имеется опорная связь; диагональному элементу матрицы коэффициентов присваивается единичное значение. Условие неразрывности угловых перемещений в узле, где жестко стыкуются два элемента, реализуется следующим образом. Строки уравнений, соответствующие угловым перемещениям, складываются. В освободившейся строке записывается условие статического равновесия в виде суммы внутренних и внешних изгибающих моментов для узла. Если в узле стыкуется более двух элементов, то сначала складываются строки для первого и второго элементов, затем для второго и третьего и т. д. В последней строке записывается уравнение равновесия узла. При наличии в заданной системе шарнира в начале (в конце) элемента, необходимо обнулить только строку, соответствующую угловому перемещению, и присвоить



диагональному элементу матрицы единичное значение. При наличии внешнего сосредоточенного момента, приложенного в сечении рядом с шарниром, его величину необходимо учесть грузовым коэффициентом. В силу этого столбец матрицы коэффициентов обнулять не следует. В результате решения системы уравнений смешанного метода получают величины линейных перемещений узлов и изгибающих моментов по концам элементов. Возникающие в элементе поперечные силы определяются по известной из сопротивления материалов дифференциальной зависимости. Продольные силы вычисляются по найденным узловым перемещениям с использованием выражений для реакций в наложенных связях [3].

Изложенный алгоритм реализован в программе, разрабатываемой на языке Object Pascal в среде визуального программирования Borland Delphi [8]. Исходные данные для программы: координаты узлов; топология системы; жесткостные характеристики элементов на растяжение-сжатие и изгиб; условия закрепления и загрузки. В настоящее время разрабатывается графический интерфейс программы, позволяющий вводить и редактировать исходные данные в диалоговом режиме; выводить результаты расчёта в виде деформированной схемы и эпюр внутренних усилий. Предусмотрена возможность сохранения исходных данных в файлах, в том числе совместимых с форматами «\*.txt» Лира, SCAD, STARK ES [9], и результатов расчёта перемещений узлов и внутренних усилий в виде текстового файла. Для тестирования программы решён ряд примеров. Сравнение полученных результатов с результатами решения в других конечно-элементных программах, использующих метод перемещений, свидетельствует о надёжной работе реализованного алгоритма.

**Выводы.** Предложен алгоритм формирования разрешающей системы уравнений смешанного метода. Выбор основной системы в виде совокупности однопролетных стержней, шарнирно закреплённых по концам, позволяет использовать конечный элемент только этого типа. Матрица откликов КЭ в общей системе координат получена в явном виде. Разработана программа расчёта усилий и перемещений; решён ряд тестовых примеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Городецкий А.С., Евзеров И.Д. Компьютерные модели конструкций. – М. : Изд-во АСВ, 2009. – 360 с.
2. Перельмутер А.В., Сливкер В.И. Расчетные модели сооружений и возможность их анализа. – Киев : Изд-во «Сталь», 2002. – 600 с.
3. Строительная механика : В 2 кн. Кн. 1 Статика упругих систем : Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.Д. Потапова. – М. : Высш. шк., 2007. – 511 с.
4. Игнатьев В.А., Галишникова В.В. Основы строительной механики. – М. : Изд-во АСВ, 2009. – 560 с.
5. Габова В.В. Применение смешанной формы МКЭ к расчетам стержневых систем : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Волгоград, 2011. – 24 с.
6. Гринберг Е.И., Монахов В.А. Автоматизированный расчет шарнирных ферм в смешанной форме МКЭ // Региональное строительство и архитектура. – 2010. – № 1. – С. 53–57.
7. Юдин Ю.Я. Энергетический метод в автоматизации инженерных расчётов. – Томск : Изд-во Том. ун-та, 1986. – 256 с.
8. Архангельский А.Я. Программирование в Delphi 7. – М. : ООО «Бином-Пресс», 2003. – 1152 с.
9. Вычислительный комплекс SCAD / Под ред. В.С. Карпиловского. – М. : Изд-во АСВ, 2007. – 592 с.

КРАТКИЙ ОБЗОР БАЛАНСИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ АКТИВНОГО ТИПА

О.П. Ивкина, Г.Р. Зиякаев

Научный руководитель: к.т.н., доцент, Г.Р. Зиякаев

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

E-mail: opi1@tpu.ru

BRIEF REVIEW OF ACTIVE TYPE BALANCING

O.P. Ivkina, G.R. Ziyakaev

Scientific Supervisor: Ph.D.E.S., docent G.R. Ziyakaev

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

E-mail: opi1@tpu.ru

**Annotation.** *Balancing active type scheme was shown. Self-balancing device's classification was reported. Key-notes were explored of each mechanism. Mechanism's developing was trained to moving time.*

Наиболее часто причиной возникновения повышенной вибрации роторных машин является наличие дисбаланса вращающихся частей. Он появляется вследствие несовершенства изготовления деталей, либо может возникать в технологическом процессе, например, как результат неравномерного износа шлифовальных кругов или неравномерного налипания сажи на лопастях вентилятора.

В настоящее время в технике начали активно внедряться автобалансирующие устройства (АБУ) вращающихся роторов. Они позволяют снизить уровни вибраций приборов и машин, уменьшить износ подшипников и других вращающихся частей, что в конечном итоге приводит к увеличению срока службы приборов и машин.

АБУ делятся на 2 типа: активные и пассивные. В пассивных корректирующие массы перемещаются под действием внутренних сил, а в активных – принудительно. И те и другие имеют свои достоинства и недостатки: пассивные работают только при скоростях вращения выше собственной частоты машины, т.е. за резонансом; активные – значительно сложнее и дороже, но работают при всех режимах ротора и с их помощью можно добиться большей точности уравнивания.

В статье приводится краткий обзор и история развития вопроса о балансирующих устройствах активного типа.

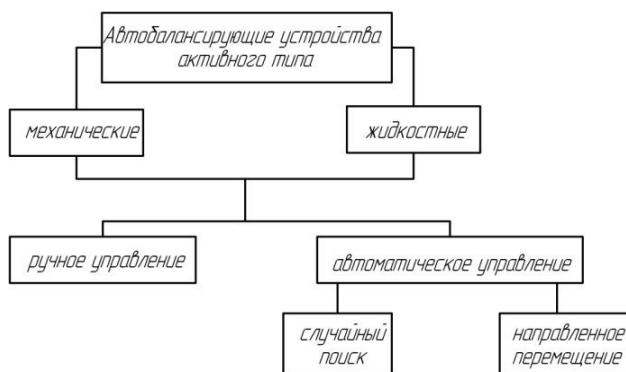


Рис. 1. Классификация автобалансирующих устройств активного типа.

История развития таких устройств началась с устройств для балансировки шлифовальных станков в процессе работы. Управление корректирующими массами осуществлялось в ручном режиме с помощью рукояток управления. Схема одного из устройств приведена ниже (рис.2).

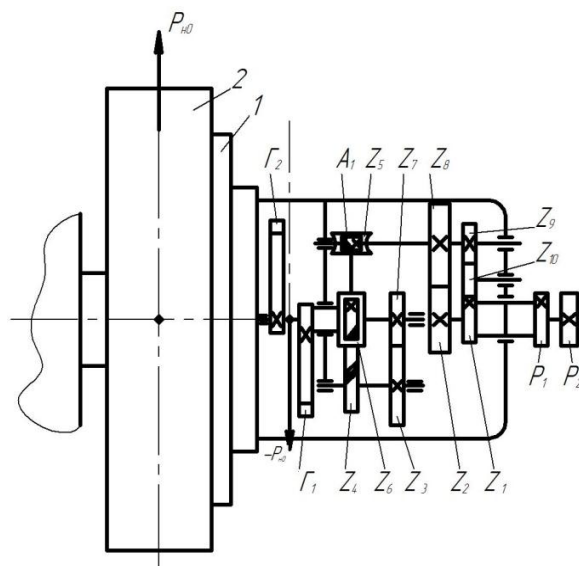


Рис. 2. Балансирующее устройство шлифовального станка с ручным приводом

Следующей ступенью развития активных балансирующих устройств стали устройства с автоматическим управлением. Они работают по следующему принципу: датчик измеряет вибрацию на корпусе или опоре машины и передает данные в контроллер, где они обрабатываются. Контроллер подает управляющие сигналы на приводные механизмы, которые устанавливают корректирующие массы относительно ротора таким образом, чтобы компенсировать его дисбаланс и устранить вибрацию (рис.3).

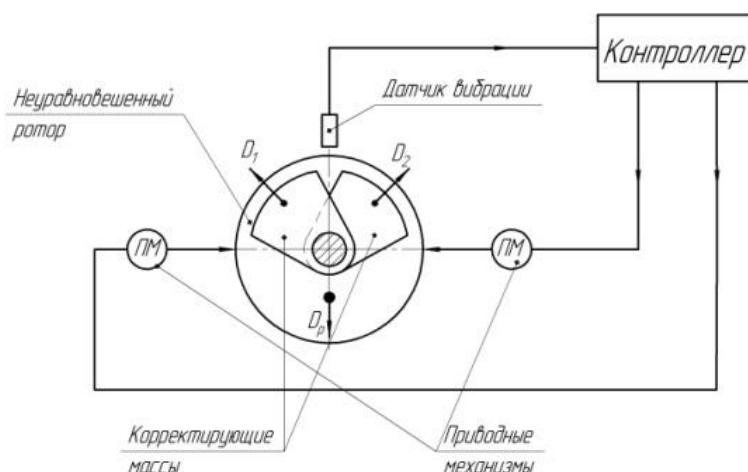


Рис. 3. Принципиальная схема АБУ активного типа

По алгоритму действия, устройства подразделяются на устройства со случайным поиском и устройства с направленным перемещением корректирующих масс. Устройства балансировки с направленным перемещением корректирующих масс не требуют измерения фаз дисбалансов и могут работать с измерительной системой, показывающей только наличие вибраций опор и изменение их амплитуды.

Часто в качестве чувствительного элемента (датчика) измерительной системы используются механические или жидкостные элементы со свободным перемещением малых масс, что позволяет упростить конструкцию АБУ.

Хотя разработки АБУ активного типа ведутся довольно давно и запатентовано множество различных схем и принципов действия подобных механизмов, до промышленного применения дошло очень мало. Примером такого устройства может служить балансирующее устройство активного типа компании «LORDCorporation».

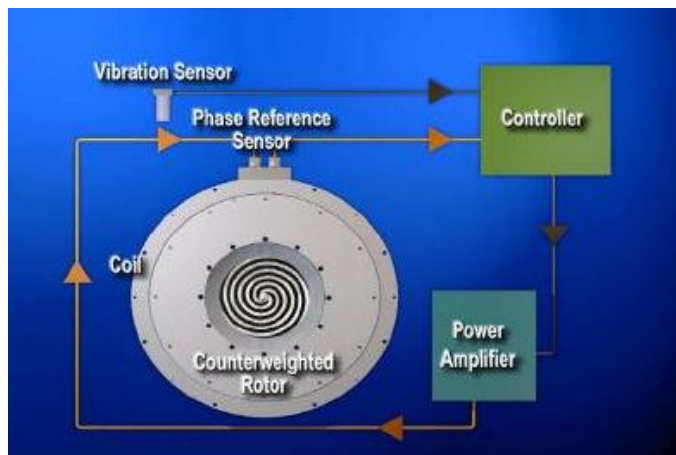


Рис. 4. Автобалансирующее устройство компании «LORDCorporation»

Одним из ограничений, препятствующим развитию активных АБУ, было отсутствие относительно дешевых высокопроизводительных систем управления, поэтому активные АБУ были довольно громоздки и дороги. Сейчас, со стремительным развитием вычислительной техники, это ограничение практически перестало существовать. На рынке легко найти и подобрать по требуемым параметрам различные датчики, высокоскоростные контроллеры, для обработки сигналов от датчиков и генерирования управляющих сигналов и приводные двигатели, для перемещения балансирующих масс. Поэтому, дальнейшему развитию АБУ активного типа, ничего не мешает и является очень перспективным направлением в области виброзащиты оборудования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунов Б.И., Гусев В.Г. Уравновешивающие устройства шлифовальных станков – М., «Машиностроение». 1976.
2. Hayes S.V., Kaliszer H.A. A new method for centrifugal balancing of rotors revolving in their own bearings. Advances in machine tool desing and rescarch. Proceedings of the 5 th international M.T.D.R. conference university of Birmingham, 1964, p. 89-116.
3. Петруха П.Г., Колосов Ю.А., Смирнов Ю.И. Стенд для уравновешивания шлифовального круга. «Станки и инструменты», 1972, №1, с.26-27.
4. Кравченко В.И. Подбор параметров шарового автоматического устройства по номограммам//Вестник машиностроения. 1983. - №7. - с.27-28.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСВЕЩЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
С ЦЕЛЬЮ ОПТИМИЗАЦИИ И ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

Р.А. Соколова

Научный руководитель инженер НИИПП, к.ф.-м.н.В.С. Лукаш

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Россия, г. Томск, пр.  
Ленина 40, 634050

E-mail: [radmila.sokolova.1993@mail.ru](mailto:radmila.sokolova.1993@mail.ru)

MODELLING OF PROCESSES OF LIGHTING SEMICONDUCTOR FOR THE PURPOSE OF  
OPTIMIZATION AND ENERGY EFFICIENCY OF SEMICONDUCTOR LIGHT SOURCES

R. A. Sokolova, FE chair, student of group 314-M

Scientific supervisor engineer of NIIPP, Ph.D. V. S. Lukash

Tomsk state university of control systems and radio electronics, Russia, Tomsk, Lenin str. 40, 634050

E-mail: [radmila.sokolova.1993@mail.ru](mailto:radmila.sokolova.1993@mail.ru)

**Annotation.** *In this work the following tasks were solved: modeling of processes of lighting and a thermal emission by means of lamps with 25 light-emitting diodes (is more often presented in the market); selection of parameters and modernization of the making lamps, and also the analysis of the received results and submission of recommendations for creation of a line of light emitting diodes.*

При создании осветительных установок и выборе средств освещения нельзя исходить только из принципа «нравится–не нравится». От качества освещения зависят и производительность труда, и уровень брака, а также расход электроэнергии.

В рамках данного исследования использовался современный подход численного моделирования в пакете FlowSimulation (для разработки корпусов) и программе LightTools (для разработки профиля защитного стекла и отражателей, а также моделирование освещения). Объектом исследования является светильник, представленный на рисунке 1.

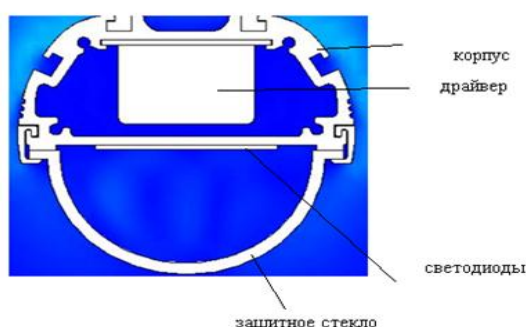


Рис.1. Схематическое изображение модуля светильника

При исследовании светотехнической части светильника были изучены отражающие способности всех материалов и покрытий, используемых в приборе, изучены потери светового потока при выводе

излучения через защитное стекло. Диаграмма светового распределения формируется только тремя относительно узкими пучками лучей (рис.2), два боковых и один центральный [1].

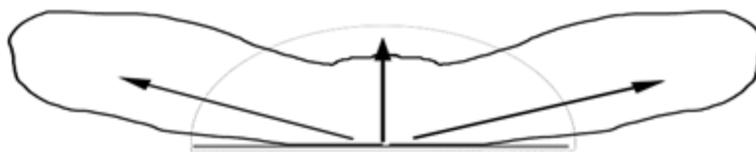


Рис.2. Трехлучевая схема диаграммы направленности светильника

Таким образом, для такой трехлучевой схемы вид защитного стекла – полуцилиндр является наиболее рациональной формой (рис.3).



Рис.3. Форма защитного стекла модульного светильника

Отсутствие возможности авторегулирования освещения существенно усложняет процесс изготовления сложных отражателей для формирования произвольной диаграммы светового распределения. Необходимо чтобы осуществлялось эффективное излучение света для освещения требуемой площади. Но в связи с тем, что без использования зеркал не получится «достойное» освещение на высоте более полутора метров. В ходе моделирования представляется сборка нескольких простых зеркал с помощью лазерной сварки (рис.4).

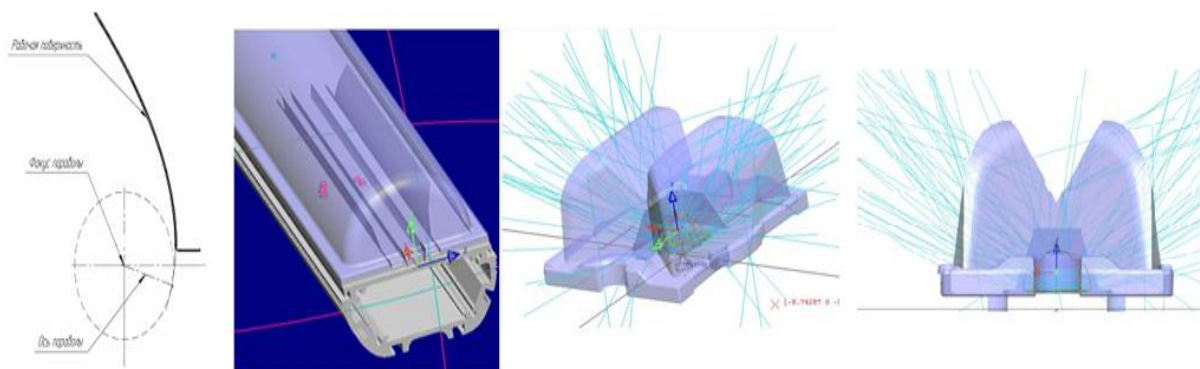


Рис.4. Схема поперечного разреза отражателей, их расположение в модульном светильнике и модель излучения светильника

При разработке выше изложенных светильников, было смоделировано освещение ограниченного пространства, была смоделирована ситуация с 12 светильниками. По градиенту цвета заметно, что



световое поле не является 100%-однородной, а изменение расположения светильников, количество полупроводниковых источников света в светоизлучателе не ограничено, но рекомендуется варьировать параметры в разумных пределах и по законам светотехники

В результате моделирования и модернизации светильников и его составляющих было получено изображение распределения света (рис.5).

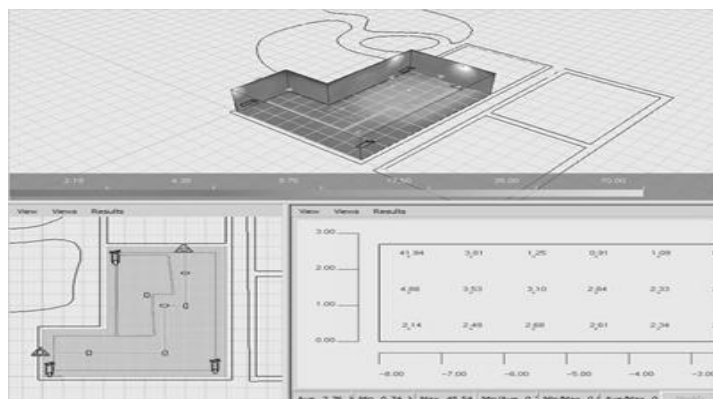
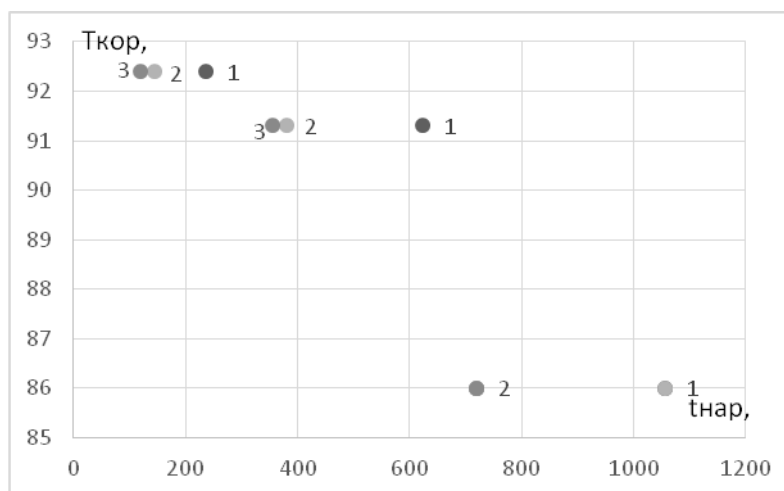


Рис.5. Распределение света с помощью полупроводниковых источников света

В результате было рассчитано время наработки до отказа для 12 светильников, с учетом до 30% снижения светового потока (рис.6).



1 – 25° C; 2 – 30° C; 3 – 33° C.

Рис. 6. График зависимости температуры корпуса от времени наработки до отказа

Как и у других источников света, рабочие характеристики полупроводниковых источников света со временем ухудшаются.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуберт, Ф. Светодиоды – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 496 с.

**УСИЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ БАЛОК ШПРЕНГЕЛЬНЫМИ ЗАТЯЖКАМИ  
И ВЛОЖЕННЫМИ ШПРЕНГЕЛЯМИ**

Н.Н. Ливановский, И.В. Богатырева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.С. Плевков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: [in2008na@yandex.ru](mailto:in2008na@yandex.ru)

**STRENGTHENING OF FERROCONCRETE GIRDERS BY PRESTRESSED RODS  
AND NESTED SPRENGELS**

N.N. Livandovskiy, I.V. Bogatyreva

Scientific adviser: Prof., Dr. V.S. Plevkov

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003

E-mail: [in2008na@yandex.ru](mailto:in2008na@yandex.ru)

***Annotation.** This article focuses on the experimental and calculative research of the bent ferroconcrete constructions, strengthened by external prestressed steel reinforcements. Mechanism for experimenting and calculation model are provided.*

Усиление конструкций является самостоятельным направлением строительной деятельности, охватывающим комплекс вопросов, связанных с созданием нормальных условий жизнедеятельности и обеспечением эксплуатационной надежности зданий и сооружений. Усиление проводится обычно после обследования технического состояния несущих и ограждающих элементов, подвергшихся разного рода техногенным и природным воздействиям (пожары, землетрясения и т.п.), при реконструкции морально устаревших зданий и сооружений, что часто связано с изменением действующих нагрузок, изменением конструктивных схем и необходимостью учета современных требований.

Сочетание причин необходимости усиления, а также тип и состояние строительных конструкций обуславливают применение различных способов усиления, проведенный анализ которых позволил выявить наиболее эффективные системы усиления для изгибаемых элементов - с изменением конструктивной схемы и напряженно-деформированного состояния. В зависимости от вида разгружающих конструкций, перераспределение усилий можно достичь путем уменьшения расчетного пролета (устройство подкосных или опорных стоек, порталов, рам), введением дополнительной внешней арматуры в виде подвесов, горизонтальных или шпренгельных затяжек и вложенных шпренгелей [1-3].

Устройство в целях усиления горизонтальных, шпренгельных или вложенных преднапряженных затяжек (чтобы скомпенсировать возникающее в процессе эксплуатации растяжение, необходимо создать в железобетоне усилие сжатия, при этом знак напряжения в бетоне будет противоположен знаку напряжения от эксплуатационной нагрузки) на существующих железобетонных элементах, превращает эти элементы в комбинированные системы, состоящие из балочного железобетонного элемента и стальной затяжки.

К достоинствам данного способа можно отнести: производство работ без разгрузки усиливаемой конструкции; возможность замены напрягаемых арматурных элементов; простота производства работ; возможность контролировать усилие натяжения.

Известны два основных способа создания предварительного напряжения – на упоры и на бетон. Именно второй способ позволяет применять системы предварительного напряжения в качестве дополнительного внешнего армирования, когда требуемое напряжение обеспечивается передачей усилия натяжения арматурных элементов: растянутый почти до разрыва арматурный стержень будет стремиться вернуться в первоначальное состояние, т.е. сжаться, тем самым создавая усилие обжатия бетона в растянутой зоне [1-3, 5].

Для проверки эффективной работы шпренгельных затяжек был запроектирован, разработан и изготовлен испытательный стенд (рис. 1).

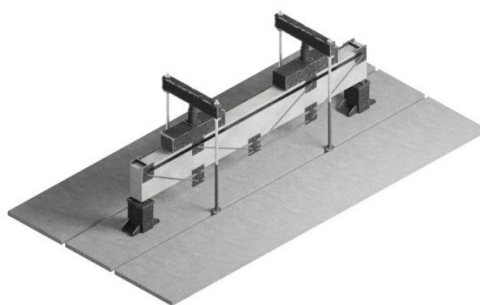


Рис. 1. Общий вид стенда для испытаний

Данный стенд позволяет усиливать одну или несколько зон разрушения по длине железобетонного элемента, изменять угол наклона шпренгелей, создавать в ветвях шпренгелей необходимые напряжения и нагружать конструкцию внешней нагрузкой в виде одной или нескольких сосредоточенных сил [4, 5].

Методы оценки безопасности и долговечности железобетонных конструкций предполагают использование расчетных моделей, описывающих процесс деформирования этих конструкций, учет развития и накопления повреждений и специфики разрушения. В современных экспериментальных исследованиях широко используются различные программные пакеты автоматизированного проектирования (ANSYS, SCAD, Лира, Мираж и др.), позволяющие проводить инженерный анализ компьютерных моделей, не прибегая к реальным экспериментам. МКЭ основывается на возможности представления реальной конструкции в виде совокупности элементов конечных размеров, соединенных между собой в узлах конечным числом узловых связей. Другими словами, действительная физическая система заменяется идеализированной дискретной моделью, в которой представлена совместная работа железобетонного элемента и внешней преднапрягаемой арматуры, работающих в упруго-пластической стадии с учетом совокупности всех внешних воздействий. Для создания математической модели был выбран тип конечных элементов в форме параллелепипеда и создана расчетная схема (рис. 2).

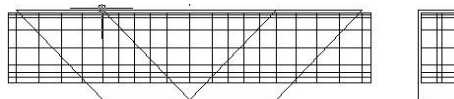


Рис. 2. Расчетная схема железобетонной балки, усиленной двухветвевой шпренгельной затяжкой и вложенным шпренгелем

Численные исследования проводились методом конечных элементов. При построении расчетной модели учитывались физическая нелинейность деформирования материалов и конструктивная нелинейность, т.к. в большинстве случаев к моменту усиления железобетонная балка пронизана сетью трещин. Результаты исследований представлены на рис. 3 в виде траекторий распределения растягивающих и сжимающих напряжений, изополей перемещений и схемы деформаций.

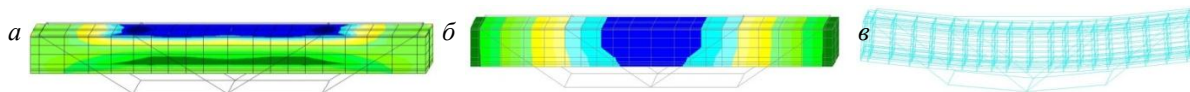


Рис. 3. Результаты численного исследования модели железобетонной балки, усиленной двухветвевой шпренгельной затяжкой и вложенным шпренгелем:  
а – изополя напряжений; б – изополя перемещений; в – схема деформаций

Проведенные исследования (физический и численный эксперименты) железобетонных балок, усиленных шпренгельными затяжками и вложенными шпренгелями, позволяют определить границы эффективности данного способа усиления, условий результативной работы шпренгельной или вложенной затяжки, наглядно оценить напряженно-деформированное состояние усиливаемой конструкции на стадиях: работа конструкции под нагрузкой до усиления; включение в работу элементов усиления; увеличение внешней нагрузки на усиленную конструкцию; разрушение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатырева И.В. Обеспечение эксплуатационной надежности двухпролетных железобетонных балок, усиленных шпренгельными затяжками // Вопросы образования и науки: теоретический и методический аспекты: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. - Тамбов: ООО «Консалтинговая компания Юком», 2014. - Часть 4. С 27-29.
2. Богатырева И.В. Использование областей относительного сопротивления для расчета прочности железобетонных балок, усиленных преднапряженными затяжками // Наука и образование в жизни современного общества: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. - Тамбов: Изд-во ТРОО «Бизнес-Наука-Общество», 2013. - Часть 10. С 17-21.
3. Богатырева И.В. Совершенствование метода расчета железобетонных балок, усиленных предварительно напряженными затяжками и вложенными шпренгелями. Томск. политех. ун-т. Материалы университетской научно-практической конференции. Томск, 2007, 159с.
4. Пат. 134646 РФ. МПК G01N 3/00. Стенд для статических испытаний усиленных железобетонных элементов / В.С. Плевков, Г.И. Однокопылов, И.В. Богатырева, В.Н. Околичный. Заявлено 06.06.2013; Опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32. – 6 с.
5. Пат. 130333 РФ. МПК E04G 23/02. Шпренгель для усиления и обеспечения живучести изгибаемого железобетонного элемента / В.С. Плевков, Г.И. Однокопылов, И.В. Богатырева. Заявлено 08.02.2013; Опубл. 20.07.2013, Бюл. № 20. – 5 с.

**РАЗВИТИЕ СИСТЕМЫ УЛИЧНОГО ОСВЕЩЕНИЯ В РОССИИ НА ПРИМЕРЕ ГОРОДОВ  
МОСКВА И САНКТ-ПЕТЕРБУРГ**Е.А. Казанцева

Научный руководитель: доцент, канд. арх. И.И. Колосова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003  
E-mail: flossdandelion@sibmail.com

**DEVELOPMENT OF STREET LIGHTING SYSTEM IN RUSSIA FOR EXAMPLE CITIES OF  
MOSCOW AND SAINT-PETERSBURG**E.A. Kazanceva

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. I.I. Kolosova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solanaya sq., 2, 634003  
E-mail: flossdandelion@sibmail.com

**Annotation.** *This article examines the history of street lighting in Russia. The most developed cities in this area are Moscow and St. Petersburg. Therefore, the evolution of the lamps can be traced from their example.*

Данная статья рассматривает историю развития уличного освещения в России. Прослеживается совершенствование источников света, форм и конструкций фонарей.

Появлению уличных светильников предшествовало развитие освещения внутренних пространств, поэтому первыми уличное пространство осветили переносные источники света, применяемые в быту.

Уже в XII в. в Древней Руси самым распространенным источником света были свечи. Материал для их изготовления постоянно совершенствовался: сначала основой служило сало, затем воск, стеарин, парафин, спермацет. Каждый последующий материал по своим характеристикам превосходит предыдущий – идет увеличение времени горения и уменьшение количества нагара и дыма [1]. С появлением такого источника света как свеча поиски новых источников в области искусственного освещения прекратились, и в течение длительного периода россияне пользовались только ими.

Стационарного уличного освещения в то время не существовало, но в торжественных случаях (при религиозных праздниках, во время крестного хода, при свадебных и похоронных обрядах) применялись переносные «ходовые» или «выносные» фонари. Обычно они имели шестигранную или цилиндрическую форму со слюдяными стенками, защищавшими пламя свечи от ветра, и, чтобы отвечать своей функции, богато украшались (рис.1а, б) [1].

В области уличного освещения, как и во всех остальных, Россия сильно отставала от европейских стран. Если к началу XVв. в Англии начали появляться первые уличные фонари, то русская столица с наступлением сумерек погружалась во тьму, а город пустел. Обывателям было запрещено выходить по вечерам из дома. Только повозки знати в сопровождении свиты, которая освещала дорогу факелами,

передвигались по ночному городу. Царские покои, дворцы знати и дома бояр освещались факелами или слюдяными фонарями, в которые вставлялась свечка или фитиль, пропитанный маслом [2].

Путешественник, итальянец Барберино, побывавший в Москве в XVI в. писал: «Мы впотьмах достигли большого дворцового крыльца. В двадцати шагах от него стояло множество служителей, державших лошадей под уздцы. Они дожидались своих господ, бывших в гостях у царя, для того чтобы проводить их домой. Но чтобы дойти до того места, где стояли лошади, мы должны были в темную ночь брести в грязи по колено» [3].



а



б

Рис.1. Ходовые фонари: а – Царь фонарь. Большой ходовой фонарь. XVII в.;

б – Малые ходовые фонари. XVII в.

В России фактором, который способствовал дальнейшему развитию системы уличного освещения стало, в основном, желание достичь эффекта торжественности какого-либо исторического события или праздника, чем желание сделать улицы более безопасными для горожан. История публичного уличного освещения началась в 1602 г., когда по указу Бориса Годунова, ожидавшего приезда в Москву датского принца (по случаю венчания последнего с царевной Ксенией) на улицы столицы были вынесены специальные жаровни. Горевшее в них масло осветило ярким светом подъезды к Кремлю [4]. А спустя век, в 1706 г., когда в г. Санкт-Петербурге праздновали победу русских войск над шведами, по приказу Петра I на фасадах домов четырех улиц, берущих начало вблизи Петропавловской крепости, были вывешены фонари. С того времени их стали традиционно зажигать по большим праздникам. Более того, именно эти фонари положили начало становлению системы уличного освещения г. Петербурга [2].

В 1718 году архитектором Ж.Б. Леблоном был разработан первый проект стационарного уличного фонаря для постоянного освещения. По этому проекту на Ямбургском стекольном заводе были изготовлены несколько светильников. Их установили на набережной Невы, около Зимнего дворца. К



концу 1723 г. на центральных улицах Петербурга, и, главным образом, на Большой Перспективной дороге, было смонтировано около шестисот масляных фонарей, которые обслуживались командой фонарщиков. В состав команды входили отставные или провинившиеся солдаты, руководство системой городского освещения было возложено на пожарные команды.

В повести Н.В. Гоголя «Невский проспект» так описываются ночные улицы Петербурга: «...как только сумерки упадут на дома и улицы и будошник, накрывшись рогожею, вскарабкается на лестницу зажигать фонарь... тогда Невский проспект опять оживает и начинает шевелиться. Тогда настает то таинственное время, когда лампы дают всему, какой-то заманчивый, чудесный свет... Длинные тени мелькают по стенам и мостовой и чуть не достигают головами Полицейского моста... Далее, ради бога, далее от фонаря! И скорее, сколько можно скорее, проходите мимо. Это счастье еще, если отделаетесь тем, что он зальет щегольской сюртук ваш вонючим своим маслом» [5].

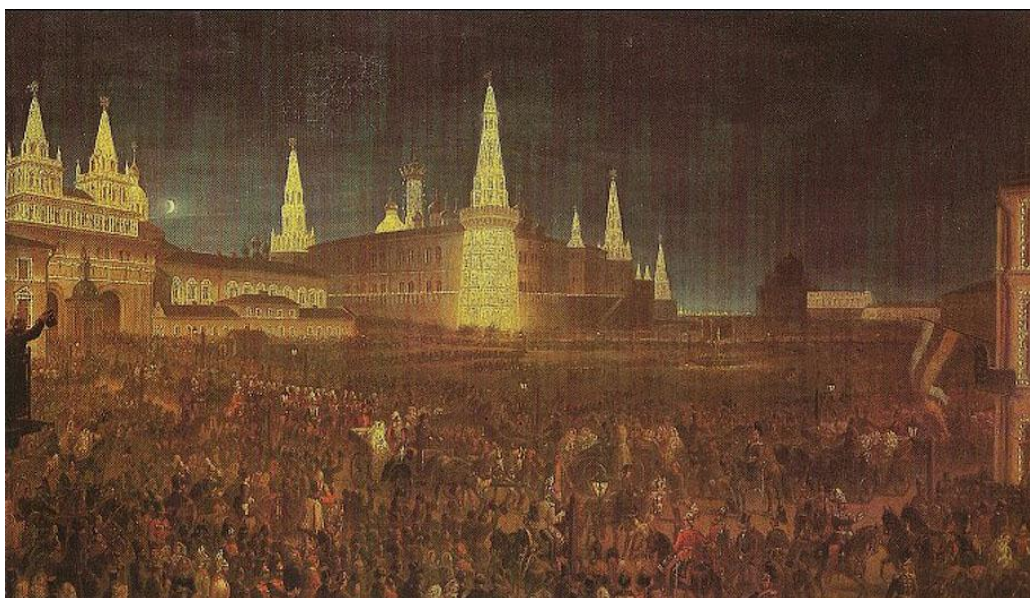
Историк Петербурга И.Г.Георги, в свою очередь, так описывает освещение на улицах: «Для сего имеется по улицам деревянные голубую и белую краской выкрашенные столбы, из коих каждый на железном пруте поддерживает шарообразный фонарь, спускаемый на блоке для чищения и наливания масла...» [6]. Зажигали светильники «в ночное время, только в темные часы по присылаемым из академии о темных часах таблицам» [2]. Некоторые фонари оставались незажженными, так как фонарщики часто воровали масло и употребляли его в пищу [7].

В Москве уличное освещение появилось позже, чем в Петербурге – Только в 1730 г., императрица Анна Иоанновна издала указ «О сделании для освещения в Москве стеклянных фонарей». В качестве горючего, как и в питерских фонарях, использовалось конопляное масло [8]. Первоначально разрозненные, позже уличные фонари стали основой новой системы искусственного освещения городских пространств.

На главных улицах через каждые 10 саженей (примерно 20 м) появились фонари со стеклянным колпаком, внутри которого была емкость с маслом и с нитяным фитилем. Вывешивали их на полосатых бело-серых столбах, расположенных вдоль главных улиц и по стенам домов. Обязанности по их заправке, починке и связанными с ними расходами, были возложены на горожан. Искусственное освещение предусматривалось только в зимний период с 1 сентября по 1 мая и только 18 ночей в месяц, тех ночей, что были безлунными [2]. Свет от фонарей был неярким – примерно как свет от двух свечей, поэтому горожане предпочитали пользоваться личными переносными светильниками. Кроме того, сами фонари были сложны в уходе. Приходилось регулярно чистить их специальным ершиками. За год на обслуживание таких фонарей тратили 180 000 кг масла и 350 кг фитиля [8]. Тем не менее, масляные фонари служили городу до конца XIX в. в силу своей дешевизны, особенно по сравнению с другими видами городского освещения, более совершенным по функциональным качествам [2].

Отдельно следует сказать о праздничной иллюминации. Ее устраивали при помощи шкаликов – разноцветных стаканчиков с маслом. Для этого здания обшивали специальным деревянным каркасом, на который расставляли светильники. Фитили шкаликов соединяли пороховыми нитями и поджигали. Самый известный из примеров использования такой иллюминации – церемония коронации Александра II в 1856 г., для иллюминации была выбрана Сухаревская башня, на фасадных плоскостях которой расставили 27 000 шкаликов (рис.2).

Возвращаясь к становлению уличного освещения, отметим, что не смотря на тусклый свет и разбрызгивание масла, первые фонари были важной составляющей городского хозяйства Москвы. Более того, в случае если они были пронумерованы по ним ночью можно было ориентироваться определяя нумерацию расположенных вдоль нее домов. Фонари быстро вошли в повседневную жизнь города, их количество постоянно росло. Так в 1765 г. в Первопрестольной их было 600, в 1780г. – около 3,5 тысячи, а к 1800г. – около 7 000 штук. Однако, недостатки масляного освещения становились все более очевидными, что привело к поиску новых способов решения проблемы [2].



*Рис.2. Иллюминация Воскресенских ворот и Кремля в 1856 г., Гюстав Шварц.*

В середине XIX в. в эксплуатацию введены спиртовые (или спирто-скипидарные) фонари. Спирт стали добавлять в масло для яркости и большей продолжительности времени горения. Интересен тот факт, что новое горючее нашло поклонников среди любителей выпивать. Отсюда пошло выражение «офонареть». Кроме того, по этой причине данный состав не получил распространения. Только после приказа генерал-губернатора Москвы, заведовавшего городскими фонарями, когда в фонарный спирт стали добавлять неприятно пахнущую жидкость, фонари вновь стали освещать улицы. В Москве в середине XIX в. параллельно с осветительными приборами со спирто-скипидарным горючим стали внедрять другие, принципиально новые, виды городских фонарей. В 1862 г. на улицах столицы появились керосиновые фонари [2].

Фонарь подвешивали на металлический кронштейн, установленный на вершине высокого деревянного столба. Зажигали такие фонари следующим образом: фонарь спускали вниз на тросе при помощи лебедки, затем чистили стекла, заправляли керосином, зажигали и поднимали вверх (рис.3). У каждого фонарика были ключ от лебедки и тележка для перевозки емкости с керосином [9].

Керосинокалильный фонарь – более поздний усовершенствованный керосиновый. Он представлял собой длинный цилиндр, дно которого выполнено в виде стеклянного колпака с рефлектором [9].

Обслуживание керосинокалильного фонаря было более сложным – перед тем как зажечь его, необходимо было разогреть испаритель. Для этого в специальную емкость, находившуюся рядом с испарителем, наливали спирт. Затем его поджигали через специальное отверстие в стенке фонаря [9].

Главным недостатком фонарей, работающих на всех типах горючего, была их зависимость от погодных условий. В дождливую, холодную и снежную погоду уличное освещение гасло.

Следующая проблема касалась опор, на которые вешали фонари. Их необходимо было обезопасить от невнимательных водителей транспортных средств. С этой целью рядом со столбом стали устанавливать ограждения в виде столбиков [9].

В XIX в. на улицах Санкт-Петербурга, а несколько позже и Москвы, параллельно с традиционными для России видами фонарей, стали использовать широко распространенное в Европе газовое освещение. Русский изобретатель Петр Соболевский разработал проект первого газового освещения Адмиралтейского бульвара в Петербурге, который весной 1813 г. был практически полностью реализован. Таким образом, первые, экспериментальные и не вполне надежные газовые фонари осветили российскую столицу всего на несколько лет позже, чем Лондон и Париж, и гораздо раньше, чем это произошло в остальных городах Европы [4].

Однако, не смотря на все плюсы газовых фонарей, самые значительные достижения в развитии уличного освещения связаны с появлением электрической лампочки, которую разработал русский ученый Александр Лодыгин. Его лампы широко использовали для освещения петербургского Адмиралтейства в 1873 г. Через несколько лет Томас Эдисон усовершенствовал конструкцию лампочки – она стала гореть ярче и дешевле в производстве [8].

Первые электрические уличные фонари в Москве появились в 1880 г. [10], при этом газовые светильники начали постепенно исчезать с улиц города.

Следует подчеркнуть, что не смотря на достижения в области уличного освещения, в России до конца XIX в., за исключением фонарей, установленных у некоторых частных домов и на центральных улицах города, окраины оставались без света. Более того, без искусственного освещения по-прежнему оставались многие, не столь крупные как столица, города и другие поселения государства. Организация системы освещения улиц шла медленно, что было связано как с высокой стоимостью осветительного материала, так и небольшой эффективностью средств освещения: масляные фонари давали слабый свет, а газовые – были слишком дорогостоящими при непродолжительном сроке службы. Использовались, в основном, керосиновые и керосинокалильные установки. При этом самыми удобными и эффективными считались электрические фонари [11].

Таким образом, в начале XX века Москву освещали все вышеперечисленные виды фонарей, кроме масляных. Другое дело, что интенсивное индустриальное и транспортное развитие города требовали широкомасштабного внедрения электричества. Накануне Первой мировой войны было принято решение о создании при Московской Думе отдела городского освещения и об установке в Москве более 5 000 электрических фонарей. Однако начавшаяся война остановила процесс электрификации столицы [2].

В 1954 г. на московских улицах началась установка светильников с газоразрядными лампами: люминесцентными и ртутными, которые в дальнейшем заменили на более энергоэффективные источники света, активно разрабатываемыми на протяжении XX в. [8].

По состоянию на начало XXI в. в большинстве уличных фонарей используются дуговые лампы различных видов, в основном ртутные и натриевые, а перспективными считаются светодиоды.

С 2010 года в России действует программа, связанная с массовым внедрением в конструкции уличного освещения светодиодного оборудования. Это стало возможным после открытия в Санкт-Петербурге завода «Оптоган» по сборке светодиодных ламп [11].

В настоящее время светодиоды широко используется в городском освещении – в оформлении витрин и фасадов новостроек, праздничной иллюминации и пространственно-средовой навигации: в светофорах и указателях [8]. Сегодня, залитые светом фонарей уличные пространства, стали неотъемлемой частью жизни городов – это результат многовековой эволюции осветительных приборов.

Следует подчеркнуть, что несмотря на то, что Россия долгое время отставала в развитии в области светотехники от европейских стран, сегодня страна находится на равных позициях с лидирующими государствами. Современный рынок осветительных приборов дает возможность не только качественно освещать уличное пространство, но и позволяет по-новому работать с городским пространством, формируя интересный внешний вид окружающего ландшафта и архитектуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. История развития приборов искусственного освещения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.elmaster.ru/page11-s4.html>. – 27.03.15
2. Первые уличные фонари или откуда пошло выражение «офонареть» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://forum.fonarevka.ru/showthread.php?t=6664>. – 27.03.15
3. Ильин М. Рассказы о вещах [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://lib.ru/TALES/ILIN\\_M/rov.txt\\_Piece40.04](http://lib.ru/TALES/ILIN_M/rov.txt_Piece40.04). – 27.03.15
4. Копытова В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития – М.: Инфра-Инженерия, 2012. – 504 с.
5. Гоголь Н.В. Повести. – М.: Художественная литература, 1963. – 223 с.
6. История уличного фонаря [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.megatavr.com/art-lantern-history.html>. – 27.03.15
7. Церетели Т. Светлый путь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://portal-kultura.ru/articles/moskva/78999-svetlyy-put/?print=Y&CODE=78999-svetlyy-put>. – 27.03.15
8. Уличное освещение. Путь к будущему [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://i-innomir.ru/posts/1640-ulichnoe-osveschenie-put-k-buduschemu.html>. – 27.03.15
9. Ночь, улица, фонарь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://urator.livejournal.com/35173.html>. – 27.03.15
10. Светильники «Оптоган» на улицах Красноярского края [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusnano.com/about/press-centre/76432>. – 27.03.15
11. Толочко А.П., Коновалов И.А., Меренкова Е.Ю. [и др.]. Городское самоуправление в Западной Сибири. – Омск, 2003. – С. 126, 127.

**ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ПРОИЗВОДСТВЕ  
НЕАВТОКЛАВНОГО ПЕНОБЕТОНА**

И.А. Прищепа

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.И. Кудяков  
Томский государственный архитектурно-строительный университет  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: ingaprishepa@mail.ru

**APPLICATION OF MINERAL AND ORGANIC ADDITIVES IN THE PRODUCTION  
OF NON-AUTOCLAVED FOAM**

I.A. Prischepa

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Kudyakov  
Tomsk State University of Architecture and Building  
Russia, Tomsk, pl.Solyanaya 2, 634003,  
E-mail: ingaprishepa@mail.ru

***Annotation.** The article presents results of studies of structural heat insulating foam concrete with porous mineral and organic additives. By mixing additives with the concrete the speed of the initial structure formation increases. The additives of ash loss and thermal-modified peat TMT 600 provide a stable increase of strength by compression of foam concrete.*

Основные направления экономического и социального развития России, в то числе и строительного комплекса, особое место уделяется вопросам ускорения научно-технического прогресса. Особое место отводится энерго– и ресурсосбережению, в том числе путем разработки и внедрения энергоэффективных строительных материалов для ограждающих конструкций зданий.

В строительном секторе наряду с затратами энергии на производство строительных материалов, изделий и конструкций, их транспортировку, осуществление строительства объектов, существенная доля потребления энергоресурсов составляет отопление и эксплуатация зданий. Материалы и изделия нового поколения необходимы для повышения теплоэффективности зданий и их ограждающих и несущих элементов. В качестве оценки эффективности ограждающих и несущих материалов должны приниматься простота их технологических решений, невысокий уровень производственных затрат при изготовлении изделий, повышенная надежность и долговечность, их улучшенные теплофизические свойства. В соответствии выше изложенным актуальным является развитие и совершенствование производства конструкционно-теплоизоляционного пенобетона более высокого уровня и стабильности качества. Применение пенобетона естественного твердения при строительстве зданий позволит не только повысить энергоэффективность здания за счет более высокого теплосопротивления стен, но и существенного снижения энергоемкости материалов ограждающих конструкций [1].

С целью повышения конкурентной способности неавтоклавного пенобетона, т.е. снижение стоимости и улучшения его качества, необходимо на стадии выбора исходного сырья и проектирования состава пенобетона, приготовления пенобетонной смеси, формования изделий стремиться при обеспечении



требуемых прочностных характеристик, стремиться к понижению теплопроводности бетона. Получение пенобетонов низкой теплопроводности и плотности достигается путем перемешивания цементного теста с пеной или введения пористых тонкозернистых добавок, а также ускорением сроков схватывания цемента, что позволит зафиксировать структуру в том состоянии, в котором она сформировалась в процессе перемешивания и формования. Решение проблемы получения качественно нового, конкурентоспособного, эффективного конструкционно-теплоизоляционный материала возможно путем введения минеральных и органических добавок в пенобетонную смесь.

Целью исследований была разработка составов и технологических приемов изготовления конструкционно-теплоизоляционного неавтоклавного пенобетона с пористыми минеральными и органическими добавками с пониженной теплопроводностью и улучшенными показателями качества.

Основной задачей работы является исследование влияния минеральных и органических добавок на технологические свойства, структурообразование пенобетонной смеси, а также технические и эксплуатационные характеристики затвердевшего пенобетона.

Для проведения исследований пенобетона использовались следующие сырьевые материалы: портландцемент Топкинского цементного завода ПЦ М500 Д0 (ГОСТ 30515-97), ЦЕМ I 4,5 Б (ГОСТ 31108-2003), песок кварцевый с Мкр -1,44 (ГОСТ 8736-93), зола уноса ТЭЦ-5 г. Новосибирск (ГОСТ 25818-91), термомодифицированная торфяная добавка ТМТ600, разработанная сотрудниками кафедр СМиТ и химии Томского ГАСУ [2]. Термомодифицированная торфяная добавка включает температуроустойчивые органоминеральными комплексы, обеспечивающие армирующий и структурирующий эффект в цементном камне. Термомодифицированная торфяная добавка является химически активной и способствует образованию новых соединений в процессе структурообразования цементного теста, что приводит к повышению прочности цементного камня. В качестве воды затворения использовалась водопроводная вода, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732-2011. Для приготовления пенобетона применялся синтетического пенообразователя Бенотех ПБ-С, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 24211-2003 и ТУ 2481-010-58771162-2007.

Лабораторные исследования пенобетона проводились в лабораториях кафедры «Строительных материалов и технологий» ТГАСУ и НИИСМ ТГАСУ. Приготовление пенобетонной смеси осуществлялось одностадийным способом в лабораторном пенобетонномесителе ПБС объемом 10 л. Пластическая прочность пенобетонной смеси определялась с использованием конического пластометра Ребиндера. Испытание и оценка качества пенобетона проводились по ГОСТ 25485-89.

Экспериментальная оценка влияния добавок на интенсивность взаимодействий между структурными элементами, возникающими сразу после завершения перемешивания компонентов, осуществлялась по величине пластической прочности пенобетонной смеси. Изменение пластической прочности на раннем этапе структурообразования является важной технологической характеристикой пенобетонной смеси, позволяющей оценить формуемость на определенном временном отрезке цикла изготовления изделий [3]. По этому критерию можно установить оптимальное время распалубки отформованных изделий (заводское изготовление) или конструкций (монолитное строительство), что на практике поможет существенно скоординировать временные интервалы при проведении пенобетонных работ.

Результаты определения пластической прочности пенобетонной смеси с термомодифицированной торфяной добавкой и золой уноса представлены на рисунке 1.



Как следует из полученных результатов, в пенобетонах с минеральными и органическими добавками в начальные сроки твердения формируются более высокие показатели пластической прочности. Так после 45 мин. твердения смеси с добавками пластическая прочность увеличилась на 56 %, в сравнении с пенобетонной смесью без добавок, а после 3 часов твердения - на 65 %. Таким образом, по результатам испытаний сделан вывод о возможности использования добавок ТМТ600 и золы уноса для ускорения начального структурообразования пенобетонной смеси, что позволяет ускорить технологический процесс изготовления изделий и повысить однородность структуры пенобетона за счет уменьшения расслоения смеси.

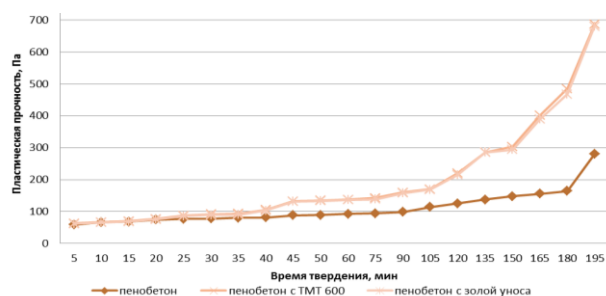


Рис. 1. Пластическая прочность пенобетонной смеси с добавками

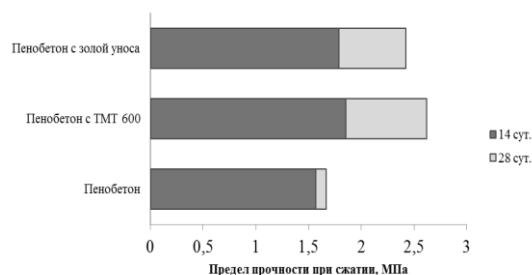


Рис. 2. Изменение прочности образцов пенобетона с добавками

Исследование влияния добавок на прочность при сжатии (рис.2) показало, что при использовании золы уноса обеспечивается прирост прочности при сжатии в возрасте 14 и 28 суток, на 23 и 35 %, а в пенобетонах с добавкой ТМТ 600 на 24 и 38 % соответственно.

Экспериментальные исследования на теплопроводность образцов пенобетона с добавками ТМТ600 и золой унос в абсолютно сухом состоянии на 20 % и на 7 %, соответственно, меньше, чем у пенобетона без добавок. Это обусловлено тем, что добавки ТМТ600 и зола унос способствуя уплотнению структуры цементного камня в межпоровых перегородках обеспечивает повышенную микропористость.

Пенобетоны с минеральными и органическими добавками в сравнение с обычными пенобетонами имеют более высокие показатели пластической прочности, при раннем структурообразовании, более однородную структуру, повышенную прочность при сжатии и изгибе и меньшую теплопроводность, что позволяет рекомендовать для использования при строительстве энергоэффективных домов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке работ по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации.и*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудяков А.И., Копаница Н.О., Прищепа И.А., Шаньгин С.Н. Конструкционно-теплоизоляционные пенобетоны с термомодифицированной торфяной добавкой // Вестник ТГАСУ, 2013. №1. С. 172-177.
2. Влияние термомодифицированного торфа на свойства цементных систем / Н.О. Копаница, А.И. Кудяков, Ю.С. Саркисов, А.В. Касаткина // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в промышленности строительных материалов: сб. науч. тр. – Белгород, 2010. – С. 166-170.
3. Моргун Л.В. Оценка влияния концентрации ПАВ на кинетику пластической прочности пено- и фибропенобетонов / Л.В. Моргун, О.И. Крылова, П.В. Шевалдыкина // Железобетон, строительные материалы и технологии в III тысячелетии. РГСУ, Ростов-на-Дону.: 2003. – С. 52 - 56.

**КОНСТРУКЦИОННО-ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПЕНОБЕТОН С МИКРОАРМИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ**М.В. Толченников, И.А. Прищепа

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.И. Кудяков

Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет

Россия, г.Томск, пл.Соляная 2, 634003,

E-mail: [muxault@sibmail.com](mailto:muxault@sibmail.com)**STRUCTURALLY INSULATING FOAM WITH MICRO REINFORCING AGENTS**M.V. Tolchennikov, I.A. Prischepa

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.I. Kudyakov

Tomsk State University of Architecture and Building

Russia, Tomsk, pl.Solyanaya 2, 634003,

E-mail: [muxault@sibmail.com](mailto:muxault@sibmail.com)

***Annotation.** It was found that the foam concrete with additives have higher strength plastic, in comparison with conventional foam concrete, up to 65%. Using porous mineral and organic additives more effective for increasing the strength of foam at the tensile and compressive flexural and their use is recommended for constructions working on this effect.*

Повышение энергоэффективности при строительстве и эксплуатации жилья, является одним из основных направлений социального и экономического развития. Высокий рост научно-технического прогресса предполагает производство конкурентоспособных строительных материалов из местного сырья с применением энергосберегающих технологий. Следовательно, развитие производства пенобетона неавтоклавного твердения как эффективного, теплоизоляционного строительного материала, является весьма перспективным [1].

Для повышения прочности межпоровых перегородок при высокой степени поризации пенобетона рекомендуется применять различные микроармирующие добавки, что позволяет повысить сопротивление пенобетона нагрузкам и долговечность. Для пенобетонных смесей важной характеристикой является показатель пластической прочности, например для определения момента распада отформованных изделий.

Целью работы является исследование влияния микроармирующих добавок, на прочностные характеристики конструкционно- теплоизоляционного пенобетона естественного твердения..

Для проведения исследований использовались следующие сырьевые материалы: портландцемент Топкинского цементного завода ЦЕМ I 4,5 Б (ГОСТ 31108-2003), песок кварцевый с Мкр -1,44 (ГОСТ 8736-93), , базальтовое волокно ООО «Корда» г. Москвы с диаметром волокна 13 мкм и длиной 12,7 мм, волокно полипропиленовое ООО «Си Айрлайн» г. Челябинска диаметром волокна 20 мкм и длиной 12 мм. Вода, удовлетворяющая требованиям ГОСТ 23732-2011. Синтетический пенообразователь Бенотех ПБ-С (ГОСТ 24211-2003).

Лабораторные исследования пенобетона проводились в лабораториях кафедры «Строительных материалов и технологий» ТГАСУ и НИИСМ ТГАСУ.

Экспериментальную оценку влияния микроармирующих добавок на интенсивность межчастных взаимодействий, возникающих сразу после завершения перемешивания компонентов, осуществляли по величине пластической прочности [3]. Для определения пластической прочности использовался конический пластометр Ребиндера. Результаты определения пластической прочности пенобетонной смеси с минеральными и органическими добавками представлены на рисунке 1.

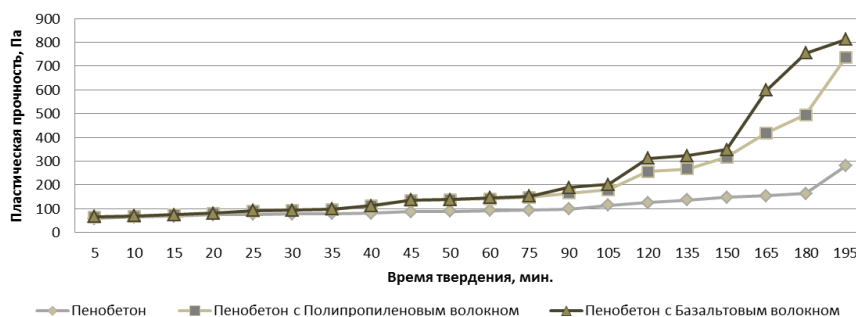


Рис. 1. Пластическая прочность пенобетонной смеси с добавками

Как показывают результаты, пенобетоны с модифицирующими добавками в начальные сроки твердения имеют более высокие показатели пластической прочности, которые после 45 мин. твердения пенобетонной смеси с добавками, пластическая прочность увеличилась на 56 %, в сравнении с пенобетонной смесью без добавок. После 3 часов твердения увеличиваются до 65 % пластическая прочность пенобетонных смесей с добавками.

Данные результаты можно объяснить тем, что на любом уровне армирования волокна не пронизывают поры, а проходят по межпоровым перегородкам, что с одной стороны ведет к увеличению пластической прочности смеси, а с другой к уплотнению частиц в межпоровых перегородках, т.е. к появлению стесненного состояния при гидратации цемента. Так же установлено влияние волокон на агрегативную устойчивость пеносмесей. Смеси содержащие волокно, не имели признаков расслоения и усадки.

Исследования влияния микроармирующих добавок на изменения прочности при сжатии и изгибе во времени для пенобетона, плотностью D700 представлены на рисунке 2 и 3.

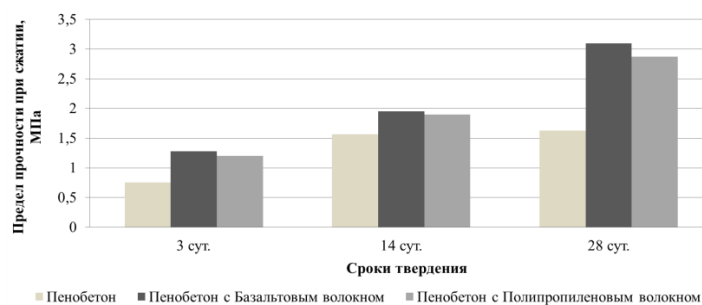


Рис. 2. Кинетика набора прочности при сжатии образцов пенобетона

Проведенные исследования (рис. 2) показали, что уже в начальные сроки (3 сут.) прирост прочности составил для пенобетона с базальтовым волокном 55%, с полипропиленовым волокном 49 %. В возрасте 14 суток контрольные образцы имеют предел прочности при сжатии на 25 % ниже, по сравнению с базальтовым волокном и на 23 % в сравнении с полипропиленовым волокном, в 28 суточном возрасте повышение прочности при сжатии образцов с полипропиленовой и базальтовой фиброй составило 45 и 50 % соответственно.

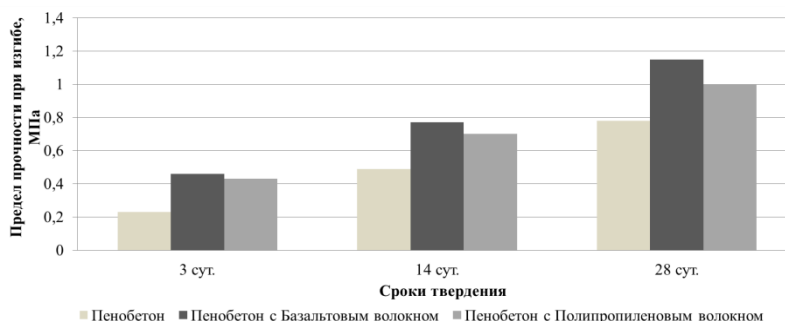


Рис. 3. Кинетика набора прочности при изгибе образцов пенобетона

По результатам испытаний видно, уже в начальные сроки (3 сут.) прирост прочности составил для пенобетона с базальтовым волокном 60 %, с полипропиленовым волокном 52 %. На 14 суток контрольные образцы имеют предел прочности при изгибе на 36 % ниже, по сравнению с базальтовым волокном и на 33 % в сравнении с полипропиленовым волокном, в 28 суточном возрасте повышение прочности при изгибе образцов с полипропиленовой и базальтовой фиброй составило 35 и 40 % соответственно.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке работ по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng Dang, Hong Wei Wang, Hong Huang et al. Properties of CFBC fly ash & slag and its application Int Electr Power China, 8 (2004), pp. 55–58 View Record in Scopus | Citing articles (2).
2. Zuhua Zhang, John L. Provis, Andrew Reid, Hao Wang/ Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction// Construction and Building Materials 56 (2014) 113-127.
3. Моргун Л.В. Оценка влияния концентрации ПАВ на кинетику пластической прочности пено- и фибропенобетонов / Л.В. Моргун, О.И. Крылова, П.В. Шевалдыкина // Железобетон, строительные материалы и технологии в III тысячелетие. РГСУ, Ростов-на-Дону.: 2003. – С. 52 - 56.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ»

А.Д. Александрова

Руководители: доцент, канд. арх. М.Е. Меркулова, доцент Л.А. Касаткина,  
ст. преподаватель О.С. Федорова

Сибирский федеральный университет, Институт архитектуры и дизайна,

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 82 а, 660041

E-mail: alex.sasha.dm@mail.ru

## INDIVIDUAL RESIDENTIAL HOUSE

A.D. Alexandrova

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. M.E. Merkulova, Associate Prof. L.A. Kasatkina,

Senior lecturer O.S. Fedorova

Siberian Federal University, Institute of architecture and design,

Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 82 a, 660041

E-mail: alex.sasha.dm@mail.ru

***Annotation.** Project of residential wooden house designed for one family, consisting of 4-5 people. The large house has an interesting architecture and comfortable layout. The main feature of this house is that it's designed for the Far North. In the project embodied some of the traditional methods of construction and decoration, which were used in Yakutsk. Developed project is located in the village of Old Tabaga in the urban district "Yakutsk", Sakha Republic. The composition of the project: a master plan for the site; house plans; facades; section; visualization of the object from different angles. A master plan for the site includes: utility room, gallery which connects the house, a garage and a sauna. The internal layout of the house divided into two areas: social and sleeping. In the center of the living room situated hearthstone. The house is made entirely of wood. Wall is the general structural scheme of the building.*

Проект жилого деревянного дома разработан для проживания одной семьи, состоящей из 4-5 человек. Большой дом, который радует глаз своим внешним обликом и привлекает продуманной комфортной планировкой. Основная особенность этого дома заключается в том, что он проектировался для условий Крайнего Севера. Разработанный проект расположен в селе Старая Табага на территории городского округа «город Якутск», Республика Саха.

Состав проекта: генеральный план участка; планы дома; фасады; разрез; визуализация объекта с разных сторон, ТЭП.

На проектируемом участке размещено хозяйственное помещение, соединенное с домом галереей. Это помещение якуты называют «хотоном». Хотон – коровий якутский хлев, строился как якутская юрта, только материал брался похуже, потолок устраивался ниже, окошек делали меньше. Также на участке запроектирован гараж и баня.

Внутреннюю планировку дома можно в целом разделить на две зоны: правая зона – «общественная» (для активной деятельности, для приема гостей) и левая зона – спальная, более интимная. В древнем якутском жилище центром всего являлся очаг, в проекте дома – в центре гостиной расположилось уютное маленькое пространство с домашним очагом.

# ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ

ЮГО-ВОСТОЧНЫЙ ФАСАД, М 1:25

ГЕНПЛАН М 1:500

1. Жилой дом  
2. Хозяйственные помещения  
3. Бани  
4. Гараж  
5. Дорога

ПЛАН на отл. +1.000  
М 1:30

ПЕРСОНАЖНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

1. Жилая площадь	192,96 м <sup>2</sup>
2. Общая площадь	230,48 м <sup>2</sup>
3. Площадь застройки	320,22 м <sup>2</sup>
4. Площадь участка	1744,98 м <sup>2</sup>
5. Строительный объем	1915,71 м <sup>3</sup>

ЭКСПЛИКАЦИЯ ПОМЕЩЕНИЙ

1. Тамбур	9. Спальня
2. Прихожая	10. Гардеробная
3. Кухня	11. Игровая зона
4. Столовая	12. Капелла
5. Гостиная	13. Терраса
6. Библиотечка	14. Зона отдыха
7. Оранжерея	
8. Санузел	

РАЗРЕЗ 1-1 М 1:75

СЕВЕРНО-ВОСТОЧНЫЙ ФАСАД, М 1:75

Традиционная архитектура якутов воплощена в проекте жилого дома. Древней формой якутских жилищ является берестяная «ураса» – постройка из жердей конической формы, крытая берёстой. Для того, чтобы подчеркнуть национальный колорит дома, крыша была устроена примерно по такому же принципу, который использовался предками при строительстве урасы. В проекте восьми-скатный шатер в сочетании с двухскатной кровлей выполнен из деревянных досок.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Особое место в деревянном зодчестве якутов занимает «сэргэ» – коновязный столб. С глубокой древности сэргэ является частью традиционного мировоззрения, которое сложилось у Ленских скотоводов. В проекте сэргэ использовано в качестве опор для кровли, нависающей над террасой главного входа.

Орнамент, использованный на фасадах проектируемого жилого дома, называется «пятиглазым оберегом», который имеет значение щита и является одним из самых сильнейших оберегов у якутов. Окантовка орнаментом в виде солнца, который считается символом процветания будущих поколений, усиливает значение оберега.

Таким образом, в якутской архитектуре воплощены идеи жизненной силы, плодородия и счастья. В знаковой символике зданий закодировано благополучие и выражена космографическая структура Вселенной, отражающая мифологическое воззрение якутов о строении мира и миропорядка. Но, тем не менее, применив некоторые приёмы в строительстве и декоре, использованные нашими предками, мы не только создаем для себя индивидуальное, экологически рациональное, отличающееся особым колоритом пространство, но и поддерживаем свои традиции и корни.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ»**

Т.Е. Аржанович

Научный руководитель: ст. преподаватель И.А. Удина, ст. преподаватель И.Л. Попова

Сибирский федеральный университет, Институт архитектуры и дизайна,

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 82 а, 660041

E-mail: arhi\_tanya@mail.ru

**INDIVIDUAL RESIDENTIAL HOUSE**

T.E. Arzhanovich

Scientific Supervisor: Senior lecturer I.A. Udina, Senior lecturer I.L. Popova

Siberian Federal University, Institute of architecture and design,

Russia, Krasnoyarsk, Svobodniy pr., 82 a, 660041

E-mail: arhi\_tanya@mail.ru

**Annotation.** Individual house is designed for a family of five. The main objective of the project – to create a compact, ergonomic, energy-efficient, environmentally friendly modern residential building with a built-in garage. The composition of the project: master plan, situational scheme, floor plans, facades, sections, photo model. General plan of the site is divided into the following functional areas: entrance area, playground, seating area, economic zone, sports area. Entrance to the house is located on the south side, entrance to the garage on the east side. The core of space-planning decision is a spacious hall with a staircase from which we find ourselves in different rooms on all floors. The house is built in a modern Japanese style. The main feature of this house – walls passing into the roof, "sandwiched" between two walls, echoing the outline of the house. The harmonious combination of dark and light colors creates unique image of the house. The house was built on the project, harmoniously fit into the environment. Due to its compactness, ergonomics, environmental friendliness, functionality and energy efficiency people living in this house, will feel comfortable at any season, at any weather.

Индивидуальный жилой дом запроектирован для семьи из пяти человек. Главная задача проекта – создание компактного, эргономичного, энергоэффективного, экологически чистого современного жилого дома со встроенным гаражом. Состав проекта: генеральный план участка; ситуационная схема; планы этажей; фасады; разрезы; фотографии макета.

Жилой дом расположен в России, г. Красноярск, Октябрьский р-н, микрорайон «Удачный» на ул. Аксеновского. Территория под проектирование имеет незначительный рельеф, окружена коттеджной застройкой. Участок, на котором расположен жилой дом, компактный 37,3×40,9 метров, примыкает к красной линии застройки восточной и южной сторонами. Генеральный план участка разделен на следующие функциональные зоны: входная зона, детская площадка, зона отдыха, хозяйственная зона, спортивная зона.

Входная зона представляет собой универсальную площадку перед домом. Детская площадка предназначена для игрового оборудования (горка, песочница, качели). На площадке для отдыха предполагается размещение беседки, также ее можно использовать для приготовления пищи на открытом воздухе (шашлык, барбекю, гриль). Хозяйственная зона состоит из бани, котельной, хозяйственных построек, небольшого огорода. Спортивная зона предназначена для активных игр (мяч, бадминтон и т.п.). Также на генплане расположена подъездная дорога в гараж и разворотная площадка, которую можно использовать как временную парковку для двух автомобилей.

Вход в дом расположен с южной стороны, въезд в гараж – с восточной стороны. Ядром объемно-планировочного решения является просторный холл с лестницей, из которого мы попадаем в разные помещения на всех этажах. На первом этаже находятся: кухня-столовая, терраса, гостиная, санузел, постирочная, гараж с кладовой для инструментов, связанный с холлом тамбуром. На втором этаже расположены: спальня родителей, две детские, санузел, кладовая, балкон. В спальне родителей имеется свой санузел и гардеробная. На третьем этаже расположены: библиотека, зимний сад, совмещенный с холлом, санузел и террасы. Помещение библиотеки универсально, его также можно использовать как кабинет, студию или мастерскую.

Каркас дома состоит из поперечных кирпичных несущих стен, продольных стен, переходящих в крышу и имеющих единую конструктивную систему из дерева. Поперечные стены оштукатурены, покрытие кровли – металлический сайдинг «под дерево». Для высокой энергоэффективности – все части здания имеют хорошую теплоизоляцию. Используются трехкамерные стеклопакеты с низким показателем теплопередачи. Применяется система искусственной вентиляции с рекуператорами-теплообменниками (снаружи чистый воздух подается в дом по трубе, проходит через теплообменник, где забирает часть тепла у выходящего воздуха, имеющего комнатную температуру, при этом воздушные потоки не перемешиваются, и в помещение поступает только свежий профильтрованный уличный воздух). На крыше с восточной стороны предполагается установить солнечные батареи. Геометрия здания компактная, что тоже способствует высокой энергоэффективности. Террасы, расположенные на крыше предполагается закрывать на зимний период.

Дом выполнен в современном японском стиле. Главная черта этого дома – стены переходящие в крышу, «зажатые» между двух стенок, повторяющих очертания дома. Гармоничное сочетание темных и светлых оттенков создает неповторимый образ жилого дома.

Дом, построенный по данному проекту, гармонично впишется в окружающую среду. Благодаря своей компактности, эргономичности, экологичности, функциональности и энергоэффективности люди, проживающие в нем, будут чувствовать себя комфортно в любое время года, при любой погоде.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Индивидуальный жилой дом», автор проекта Т.Е. Аржанович, руководители: ст. преподаватель И.А. Удина, ст. преподаватель И.Л. Попова

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ»

О.А. Вохманова

Руководители: доцент Н.С. Баталова, ст. преподаватель Т.Ю. Дубенкова

Сибирский федеральный университет, Институт архитектуры и дизайна

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 82, 660041

E-mail: Olik166@mail.ru

## INDIVIDUAL RESIDENTIAL HOUSE

O.A. Vohmanova

Scientific Supervisor: Associate Prof. N.S. Batalova, Senior lecturer T.Y. Dubenkova

Siberian Federal University, Institute of architecture and design

Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 82, 660041

E-mail: Olik166@mail.ru

**Annotation.** *The project houses farmsteads, total area – 291,6 m<sup>2</sup>, designed for the district of Krasnoyarsk region where climate is sharply continental, terrain is with sharp elevation of 3,125 m. The house is located directly on the terrain. The task of creating a conceptual design of a residential house was the creation of a comfortable house for a family of four, interesting architectural solutions with preservation of natural terrain. The floors are shifted relative to each other at 1,525 m. Floor height is 3 meters. The conditional mark  $\pm 0,000$  of clean floor is the first floor. The layout of the houses is resolved in four levels: the first floor has a vestibule with a spacious lounge and hallway, dining kitchen, utility room. On the -0,450 m, there are storage rooms and a garage with entrance from the street. On the -1,525 m office and living room with exit to the terrace leading to the rear yard are placed. On the -3,000 m sauna and a gym with natural light are placed. On the +1,525 m there are two bedrooms for children and one bedroom for adults, two bathrooms and a mansard. The house is made of brick with a combined type of roof. The levels of floors are connected by wooden stairs. On the main facade there is a pergola. There is a staircase to the left of the house which placed on the mark -1,525 for easy travel to the outdoor terrace.*

Жилой дом предназначен для районов Красноярского края с резко континентальным климатом для местности с резким перепадом высот рельефа – 3,125 м. Дом находится непосредственно на рельефе. Задачей создания эскизного проекта жилого дома – это создание комфортабельной планировки дома для семьи из четырех человек, интересного архитектурного решения с сохранением природного рельефа.

Этажи сдвинуты относительно друг друга на 1,525 м. Высота этажа 3 м. За условную отметку  $\pm 0,000$  принята отметка чистого пола 1-ого этажа.

Планировка жилого дома решена в 4 уровнях:

- на первом этаже расположены: тамбур с просторным холлом и прихожей, кухня-столовая, постирочная комната, гостевой санузел;
- на отметке -0,450 м расположены кладовые и гараж с входом с улицы;
- на отметке -1,525 м расположены кабинет и гостиная с выходом на открытую террасу, ведущую на задний двор дома;



«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

- на отметке -3,000 м расположены сауна и спортзал с естественным освещением;
  - на отметке +1,525 м расположены две спальни для детей и одна спальня для родителей, два санузла.
- Дом выполнен из кирпича с комбинированным типом кровли.

Этажи соединены между собой одномаршевыми деревянными лестницами. Над лестницами в кровле расположены световые фонари. Слева от дома расположена лестница для удобного перемещения на открытую террасу, расположенную на отметке -1,525 м.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Индивидуальный жилой дом», автор проекта О.А. Вохманова, руководители: доцент Н.С. Баталова, ст. преподаватель Т.Ю. Дубенкова

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «СИБИРСКИЙ МИКРОДОМ»

Я.А. Мигас

Научный руководитель: профессор, канд. арх. Н.И. Греков  
Сибирский Федеральный Университет, Институт Архитектуры и Дизайна,  
Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, 660041  
E-mail: sonomigas@gmail.com

## RESIDENTIAL SIBERIAN MICROHOUSE

Y.A. Migas

Scientific Supervisor: Prof., PhD of Arch. N.I. Grekov  
Siberian Federal University, Institute of Architecture and Design,  
Russia, Krasnoyarsk, Svobodniy pr., 79, 660041  
E-mail: sonomigas@gmail.com

**Annotation.** *The presented project is a so called "microhouse": a residential house that fulfills all the requirements of habitation in a very compact space and nearly every square meter is in use. Microhouse with total area of 13,54 m<sup>2</sup> is designed for a long or short time stay of one person. There is enough space for a two or more people, but their stay should be considered as a short time, as there is only one sleeping berth. The house is one-storied and has a single exit on the main, south facade. There are several windows as well, located on a south and north sides of the building under the roof. The whole living space of the microhouse can be seen as separated in 6 zones according to their function: terrace, drawing room, kitchen, wardrobe, water closet and bedroom. There is also an engineering block under the house with an entrance through the hatch in the drawing room. It can also be used as a year-round storage of foodstuff and other supplies. Firewood can be kept in the special place on the terrace.*

*The designed project is located in residential suburb of Krasnoyarsk near the Manskiy settlement. This is a calm, quiet region with a minimum down gradient throughout the entire area.*

**1. Общие сведения**

Проект представляет собой так называемый микродом, т.е. дом минимальной площади, где почти каждый квадратный метр площади имеет свое функциональное назначение. Микродом спроектирован с расчетом на кратковременное либо постоянное пребывание одного человека. Пребывание двух или более человек рассматривается как кратковременное, т.к. спальное место рассчитано только на одного. Дом одноэтажный и имеет один выход на главной, южной стороне фасада. Окна дома располагаются на южной и северной стороне, находясь под кровлей. Микродом условно поделен на шесть функциональных зон: террасу, гостиную, кухню, гардероб, СУ, и спальню. Внутренние габариты дома – 3200 мм на 4700 мм, общая площадь 13,54 м<sup>2</sup>.

Под домом расположен инженерный блок, который также может использоваться как место круглогодичного хранения продуктов питания и т.д. Вход в подземный блок располагается в полу в зоне гостиной. На террасе предусмотрено место для хранения дров.



Местом расположения объекта является пригород города Красноярска, в районе поселка «Манский». Участок спокойный, с минимальным уклоном по всей площади. Грунт преимущественно скальный, с глинистыми включениями. Уровень залегания грунтовых вод около 15 метров.

## 2. Концепция архитектурного формообразования

Микродом, созданный для Сибири, должен сочетать в себе все отличительные черты современного микродома и в то же время быть способным противостоять экстремально низким температурам. И, конечно, он должен содержать в себе интересную архитектурную идею. За прообраз данного микродома была взята сибирская изба-клеть, которая представляет собой прямоугольник, первоначально близкий к квадрату, со сторонами 6–10 м, что соответствует длине бревна. Такой тип избы встречается довольно часто в деревнях Западной и Восточной Сибири, особенно в ее северных районах. В зимнее время снег заметал такие избы почти до крыши, образуя дополнительную защиту от холода.

В качестве дополнительного материала были так же проанализированы конструктивные элементы классической землянки. В ходе анализа этих двух типов строений родился данный микродом, сочетающий в себе их главные архитектурные отличительные особенности.



Рис. 1. Изба-клеть

Развитие данного архитектурного образа на этом не закончилось. В процессе анализа собранных материалов было принято решение «подвесить» дом. Это архитектурное решение помогло до конца сформировать концепцию и дать законченность архитектурному образу. Теперь свет проходит под домом, делая его оптически более легким, не смотря на то, что на строение давят тонны земли.

С развитием этой идеи появилась подвешенная терраса и крыльцо. Земельно-травяная кровля заканчивает формирование образа, создавая ощущение как бы приподнятой земли, под которой и располагается дом.

## 3. Конструктивные решения

Система приставных стропил образует главный несущий остов дома. Опираясь через лиственничное бревно на предварительно подсыпанный скальный грунт, стропильные ноги стыкуются в коньке жестким узлом и, таким образом, образуют основную конструкцию, полностью сочетающуюся с концепцией формообразования. Каркас жилой ячейки подвешен за стропильные ноги и закреплен жесткими узлами.

## 4. Инженерные сети

Данный проект микродома спроектирован таким образом, что в нем возможно использование самых разных систем инженерных коммуникаций, вариантов отопления и водоснабжения. В предложенном

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

проекте реализован вариант с дровяным отоплением, подводом централизованного холодного водоснабжения, индивидуальным биологическим септиком, который располагается на относительно далеком расстоянии от дома. Вентиляция преимущественно естественная, за исключением принудительной вытяжки в зоне санузла и кухни.

### 5. Материалы для строительства объекта

Конструкция дома, как и большая часть внутренней и внешней отделки, некоторые элементы мебели и терраса с крыльцом выполнены из дерева, имеющего сертификат ответственного лесопользования FSC. Каркас дома выполнен из сосны. Часть микродома, прилегающая к земле, выполнена из лиственницы. Внутренняя отделка дома может быть выполнена из других, более ценных и твердых сортов дерева. Окна и двери также выполнены из дерева.

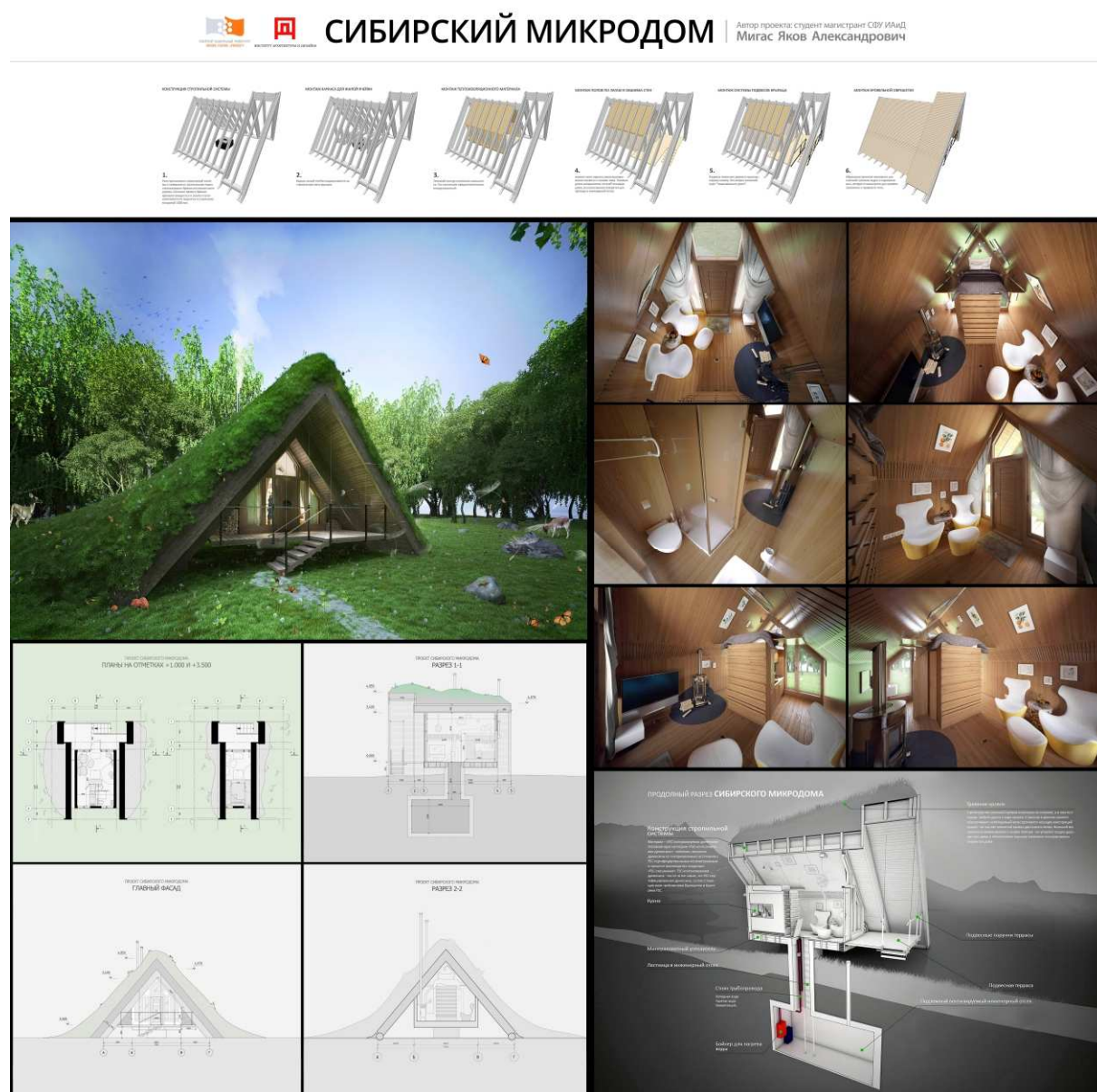


Рис. 2. Графическое изображение конкурсного проекта «Сибирский микродом», автор проекта Я.А. Мигас, руководитель профессор, канд. арх. Н.И. Греков

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ»

Е.И. Семенченко

Руководители: доцент, канд. арх. О.Н. Блянкинштейн, доцент Л.А. Касаткина, ассистент О.А. Сорокина

Сибирский федеральный университет, Институт архитектуры и дизайна,

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 82 а, 660041

E-mail: xelen6282@mail.ru

## INDIVIDUAL RESIDENTIAL HOUSE

E.I. Semenchenko

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch O.N. Bliankinshtein, Associate Prof. L.A. Kasatkina,

Assistant O.A. Sorokin

Siberian Federal University, Institute of architecture and design,

Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 82 a, 660041

E-mail: xelen6282@mail.ru

**Annotation.** Residential building is designed in Krasnoyarsk in the cottage Successful. The proposed facility is located on a plot of 1200 m<sup>2</sup>. House area is of 250 m<sup>2</sup>.

Residential house built for one family consisting of four people. The house has two floors: on the ground floor – dining area, sitting area, office, pantry, laundry room; on the second floor – sleeping area. For this project a monolithic wall construction system is used. The design fits into the natural landscape, the smooth curve of winds along the foot of the mountain without breaking its structure, but connecting with it in a single unit. The project includes situational scheme, general plan, three of the facades, a detailed plan of the first and second floors, section, and perspective view.

Изучение и анализ современных тенденций в малоэтажном домостроении позволило спланировать такой дом, в котором будут учтены все потребности для комфортного проживания современного человека. Уникальный ландшафтный дизайн, изысканная архитектура, великолепный водный комплекс, близкое расположение к городу – все это вместе создает неповторимую атмосферу и уникальные условия для отдыха и жизни.

В городе Красноярске активно присутствует гористый и холмистый рельеф, поэтому проекты жилых домов, встроенных в рельеф, актуальны.

Жилой дом запроектирован в живописном уголке г. Красноярска в коттеджном пос. Удачный, в котором существует прекрасная возможность иметь комфортабельное жилье на фоне природы в непосредственной близости от города. Сосновый лес, свежий воздух и непосредственная близость к реке Енисей делают это место поистине уникальным уголком, со своим микроклиматом.

Проектируемый объект располагается на земельном участке общей площадью 1200 м<sup>2</sup>. Площадь жилого дома 250 м<sup>2</sup>. Концепция генерального плана включает в себя сочетание двух противоположных направлений развития приусадебного участка. С одной стороны это благоустроенный участок с малыми архитектурными формами, газонами и прекрасным садом, а с другой – дикое нетронутое место, которое поражает своей красотой.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Жилой дом рассчитан на одну семью, состоящую из четырех человек. В планировке выдержан принцип зонирования по функциональному назначению. В доме два этажа: на первом этаже располагаются обеденная зона, зона отдыха, кабинет, кладовая, прачечная; на втором этаже – спальная зона.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Индивидуальный жилой дом», автор Е.И. Семенченко, руководители: доцент, канд. арх. О.Н. Блянкинштейн, доцент Л.А. Касаткина, ассистент О.А. Сорокина

Воплощение задуманной формы возможно преимущественно из монолитного бетона – по мнению автора, наиболее экономичный и не сильно затратный способ возведения. Для данного проекта использована стеновая конструктивная система. Помимо основного материала – с южной стороны широко применяется стекло, благодаря которому дом наполнен светом и теплом, и открывается прекрасный вид на Енисей. Не имеющие боковых окон помещения освещены световыми фонарями.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Запроектированный индивидуальный жилой дом вписывается в природный ландшафт, плавным изгибом огибает подножье горы, не нарушая ее структуру, но соединяясь с ней в единое целое. В проекте применены приемы эко архитектуры, одним из которых является «зеленая» кровля.

Состав проекта включает в себя: ситуационную схему, генеральный план, три фасада, подробный план первого и второго этажей, разрез и перспективное изображение, технико-экономические показатели.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ»**

М.Н. Нелюбин

Руководители: доцент Н.С. Баталова, ст. преподаватель Т.Ю. Дубенкова, ассистент Т.О. Тырышкина

Сибирский федеральный университет, Институт архитектуры и дизайна,

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 82, 660041

E-mail: nelyubin26@gmail.com

**INDIVIDUAL RESIDENTIAL HOUSE**

M.N. Nelyubin

Scientific Supervisor: Associate Prof. N.S. Batalova, Senior lecturer T.Y. Dubenkova, Assistant T.O. Tyryshkina

Siberian Federal University, Institute of architecture and design,

Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 82, 660041

E-mail: nelyubin26@gmail.com

***Annotation.** The central unit includes a hall, a living room and is associated with a ladder block. The Central space of the living room is double-height. In the block, located to the left of the entrance, there is a kitchen, utility room and staircase. On the second floor – double bedroom with wardrobe and bathroom. In the right box are garages, a study on the ground floor and two bedrooms with bathroom on the second floor. Dormitory blocks of the second floor hall are united. In the architectural composition of the house there are the volumes of the side blocks. Side blocks have a flat roof. The central unit covered with a sloping roof. The entrance is accented by a decorative wall with a door. From the yard attached to the house there is a terrace. The facades are made of white plaster. Also, the facades are decorated with wooden planks, which serve as shade and decorative elements. Technical and economic performance of buildings: residential area – 202 m<sup>2</sup>, total area – 409 m<sup>2</sup>, building area – 208 m<sup>2</sup>, total construction volume – 1792 m<sup>3</sup>, plot size – 1640 m<sup>2</sup>.*

Индивидуальный жилой дом на семью из четырех человек предназначен для строительства в коттеджных районах г. Красноярска. Жилой дом представляет собой цельный объём, состоящий из трёх секций, несущих индивидуальную функциональную нагрузку.

Центральный блок включает прихожую, гостиную и связан с лестничным блоком. Пространство центральной части гостиной является двусветным. В блоке, расположенном слева от входа, находятся кухня, подсобные помещения, лестница. На втором этаже – спальная комната с гардеробом и ванной.

В правом блоке расположены гараж, рабочий кабинет на первом этаже и две спальни с ванной на втором этаже. Спальные блоки второго этажа объединены холлом.

В архитектурной композиции дома выделяются объемы боковых блоков. Боковые блоки имеют плоскую кровлю. Центральный блок перекрыт наклонной кровлей. Вход акцентирован декоративной стеной с проемом. Со стороны двора к дому примыкает терраса. Отделка фасадов выполнена из белой штукатурки. Также, фасады украшены деревянными рейками, которые служат затеняющими и декоративными элементами.

Технико-экономические показатели сооружения: жилая площадь помещений – 202 м<sup>2</sup>, общая площадь помещений – 409 м<sup>2</sup>, площадь застройки – 208 м<sup>2</sup>, общий строительный объем – 1792 м<sup>3</sup>, площадь участка – 1640 м<sup>2</sup>.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Индивидуальный жилой дом», автор проекта М.Н. Нелюбин, руководители: доцент Н.С. Баталова, ст. преподаватель Т.Ю. Дубенкова, ассистент Т.О. Тырышкина



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ»

М.О. Новацкая

Руководители: доцент Н.С. Баталова, ст. преподаватель Т.Ю. Дубенкова  
Сибирский федеральный университет, Институт архитектуры и дизайна,

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 82, 660041

E-mail: margo-24-94@mail.ru

## INDIVIDUAL RESIDENTIAL HOUSE

M.O. Nowackaya

Supervisors: Associate Prof. N.S. Batalova, Senior lecturer T.Y. Dubenkova

Siberian Federal University, Institute of architecture and design,

Russia, Krasnoyarsk, Svobodny pr., 82, 660041

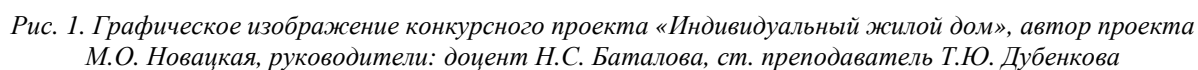
E-mail: margo-24-94@mail.ru

***Annotation.** The house is intended for accommodation of a family of 4 or 5 people. The monolithic reinforced concrete skeleton has a filling of intervals of load-bearing walls with a brick or foamed concrete. A constructive solution of the roof is without attic space. Wooden stairs is on a metal frame. The construction site is Krasnoyarsk. The climatic area – 1B. Relief of the construction site is calm, without extremes. The house is three stories high. On the first floor there are an entrance area and common family room (cooking area: kitchen, dining room, sitting area – living room), and also garage and workshop. On the second floor there are personal residential and utility rooms (bedrooms, bathrooms, dressing rooms) and arts studio. On the underground floor there are utility room (storage, vegetable storage and laundry) and also fitness room, sauna and swimming pool.*

Жилой дом предназначен для проживания семьи из 4-5 человек. Конструкции – монолитный железобетонный каркас с заполнением промежутков несущих стен кирпичом или пенобетоном. Отделка – штукатурка, каменная кладка. Фундамент ленточный монолитный. Конструктивное решение крыши – бесчердачное. Лестницы деревянные на металлическом каркасе.

Место строительства – г. Красноярск. Климатический район – 1В. Рельеф площадки строительства спокойный, без перепадов.

Дом трехэтажный. На первом этаже расположена входная зона и общесемейные комнаты (зона приготовления пищи – кухня, столовая; зона отдыха – гостиная), а также гараж и мастерская при гараже. На втором этаже находятся личные жилые и подсобные помещения (спальни, санузлы, гардеробные) и творческая студия. В подземном этаже расположены подсобные помещения (кладовые, овощехранилище, прачечная), а также тренажерная, сауна, бассейн.



## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ДОМ АРХИТЕКТОРА ТАТАРСКОЙ СЛОБОДЫ»

А.А. Ломаев

Научный руководитель: ст. преподаватель М.Б. Тельцов  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: [lomaev\\_a.a@bk.ru](mailto:lomaev_a.a@bk.ru)

## HOUSE OF THE ARCHITECT OF TATARSKAYA SLOBODA

A.A. Lomaev

Scientific Supervisor: Senior lecturer M.B. Teltsov  
Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: [lomaev\\_a.a@bk.ru](mailto:lomaev_a.a@bk.ru)

***Annotation.** This project is the synthesis of traditions and innovations, the past and future. The aim of the project is to create a homestead with a joined area for the family of four. The area of the project is located in the historic district called Tatarskaya Sloboda. A special attention was paid to the preservation of historical image of the projected area. The area has a complex geometric shape with straight and curved lines. The project includes: a renovated museum, dwelling house, a garden with a small court for tourists who would enjoy the beauty of Siberian nature and a car park for seven cars. The two-storey house is designed in modern style with the historical elements. The main construction materials of walls are bricks faced with white plaster and wood panels. The architecture of the house is very dynamic, but at the same time it is monumental. Such combination gives the project a status of the dominant element of the historic center.*

Данный проект является синтезом традиций и инноваций, истории и будущего. Целью проекта является создание усадьбы для семьи из 4-х человек. Проектируемый участок находится в районе Татарская Слобода, сложившемся в начале XVII века. Градостроительное решение и функциональное зонирование выполнено с учетом архитектурно-планировочного решения сложившейся застройки и перспективного развития территории. В рамках проекта важно «вписать» дом в историческую среду, объединив его надземным переходом с подлежащим реставрации домом по адресу ул. Татарская, 2.

Особое внимание было уделено сохранению исторического облика проектируемого района. В течение работы пришлось выполнить следующие задачи:

- запроектировать развитую инфраструктуру;
- придать ул. Татарской музейно-экскурсионный характер, убрав лишние элементы с панорамы улицы;
- запроектировать отдельный парковочный переулок между улицами Татарской и Источной, чтобы обеспечить возможность непрерывного транзитного движения по улицам для жителей и туристов.

Также пришлось изменить геометрическое очертание дорожных магистралей, чтобы обеспечить минимальное безопасное расстояние между дорогой и зданиями.

Приусадебный участок имеет сложную геометрическую форму, сочетая в себе прямые линии с криволинейными. В проектируемый участок входят: дом архитектора, отреставрированный дом-музей (ул. Татарская, 2), жилой дом (ул. Татарская, 2а), сад, в котором располагается небольшой форум для

того чтобы туристы смогли насладиться красотой сибирской природы, и заканчивается участок парковочным карманом на 7 машин.

Двухэтажный жилой дом запроектирован в стиле современного модерна с элементами исторического. Главный фасад ориентирован на юго-запад, тем самым позволяя максимально использовать солнечный свет для освещения дома. На главном фасаде отчетливо выделен объем входного узла, стилизованный под традиционную постройку с большим фронтоном и декоративными элементами. Вдоль главного фасада протягивается терраса, на которую можно попасть через продолговатый подиум. Крыша дома неоднородна: входной узел имеет двухскатную кровлю, украшенную резным коньком, гараж – плоскую, а все остальные части здания – односкатные кровли. Вентиляционный канал стилизован под мусульманскую башенку-минарет – символ вероисповедания татар. Так же автор постарался соединить такие сложные темы как христианство и мусульманство, выражая их союз в едином архитектурном ансамбле деталей (башня-минарет и старорусские наличники).



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом усадебного типа», автор проекта студ. II курса, гр. № 513 А.А. Ломаев, руководитель: ст. преподаватель М.Б. Тельцов



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Главный фасад дома-музея сочетает в себе доминирующую составляющую бревенчатого дома и современного модерна. Также у этого здания имеются огромные фальш-остекления, на которых пескоструйным способом нанесены силуэты района, карты, и множество других архитектурных деталей.. Вдоль главного фасада проходит холл, соединяющий все элементы дома. Особенностью дома являются просторные комнаты, такие как кухня-столовая (54 м<sup>2</sup>), из которой открывается вид на общую комнату (57 м<sup>2</sup>) с двухсветным пространством и высоким витражным остеклением. Рядом с кухней располагается санузел, в котором имеется вход в постирочную. На противоположном конце холла находится личный кабинет главы семейства и выход в гараж. Вертикальная коммуникация представлена двухмаршевой лестницей, которая освещена огромным витражным проемом. Второй этаж включает в себя две детские спальни, спальню родителей, переход в соседнее здание-музей, в котором на втором этаже находится архитектурное бюро, а с противоположной стороны холла – выход на крышу гаража.

Основной материал для строительства стен (толщиной 510 мм) – кирпич, облицованный белой штукатуркой и деревянные панели.

В целом архитектура дома очень динамична, но в то же время и монументальна, что придает проекту статус доминирующего элемента исторического центра.

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА»

Е.В. Клементьева

Научный руководитель: ст. преподаватель М.Б. Тельцов

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: katuska\_klem@mail.ru

## RESIDENTIAL HOUSE OF MANOR TYPE

E.V. Klementeva

Scientific Supervisor: Senior lecturer M.B. Teltsov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: katuska\_klem@mail.ru

**Annotation.** *The goal of the project was to design a house for an architect's family. The main purpose of the house is that the family of four can live there (two adults and two children). Proposed project is located in Tomsk, in the «Otyabrskiy» region, on the Pesochnyi alley. This area has a rugged topography and proximity to the river Ushaika. The geographical features of the area served as the basis for creation of the house on a relief. The main part of the house will be located on a highland; the ground floor will be slid out from under the house and will be a separate part. General plan is planned directly on the section of a private house and recreational area for the family. The main space is organized around the house. Plantation and trees have a major role in the composition of the house. The house is designed in minimalistic style. Minimalism avoids decoration. The primordial background is white color; green architecture helps to dilute white color.*

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Целью проекта являлось запроектировать жилой дом для семьи архитектора. Основное назначение дома – проживание семьи из четырёх человек (двое взрослых и двое детей). Проектируемый объект располагается в г. Томске, район «Октябрьский», пер. Песочный. На выбранном участке не имеется построек историко-культурного значения, поэтому предложенный автором двухэтажный дом усадебного типа становится одной из визуальных доминант в окружающей застройке. Данная территория имеет сложный рельеф, что главным образом отразилось на решении архитектурного объекта. Отведенный под строительство земельный участок – прямоугольной формы с общей площадью 2000 м<sup>2</sup>. В структуру генерального плана вошли схемы пешеходного и транспортного движения, озеленения участка, а также решение зоны отдыха. Все объекты на приусадебном участке расположены строго и лаконично, подчеркивая главный образ. В решении планировочной схемы здания присутствует интересная особенность – дом имеет «вытянутую» структуру планировки. Данная схема позволяет открыть много возможностей в разработке внутреннего пространства усадьбы.

Необычная форма плана здания позволяет создать отдельные функциональные зоны. На первом этаже: входной узел (просторный тамбур и передняя), холл с вертикальной коммуникацией и кухня-столовая с переходом в общую комнату, санузел. На втором этаже находится рабочая зона (кабинет) и спальная зона (две детские комнаты, одна комната для родителей), санузел. Цокольный этаж: рабочая зона архитектора, гараж, техническая зона, кладовая. Интересно также то, что центральным элементом здания является лестничный узел, который примыкает к одной из внутренних стен дома. Первый и второй этажи объединяет двухсветное пространство, что делает внутреннее помещение в разы светлее. Наличие большого количества панорамных окон обеспечивает хорошую инсоляцию.

Характерным элементом проекта является «зелёная» стена, которая служит для защиты от солнца и завершает композицию дома. Данная «зелёная» стена поддерживает балкон, выход на который располагается на втором этаже через комнату родителей. Дом «парит» над землей; основная часть здания крепится к колоннам, выполненным из стали. Система вертикальных и горизонтальных элементов здания расположена на мощном цоколе, который выдвигается из-под основной части и служит отдельным этажом. Цокольный этаж включает в себя зону мастерской, техническое помещение, кладовую, гараж. Из основной части дома можно спуститься на цокольный этаж – их соединяет лестница, а с цоколя можно пройти в гараж.

Состав проекта включает в себя:

- ситуационную схему;
- генеральный план улицы;
- генеральный план участка;
- восточный, западный и северный фасады;
- подробные планы цоколя, первого и второго этажей;
- два разреза;
- три видовых точки.

Дом выполнен из кирпича с несущими наружными стенами – 510 мм и внутренними несущими стенами – 380 мм. Кирпич служит подходящим строительным материалом, он обладает хорошими прочностными и теплоизоляционными характеристиками. Также используется двойной утеплитель и



внешняя отделка штукатуркой в некоторых местах. Для колонн используется сталь – легкий и наименее трудозатратный для монтажа материал.

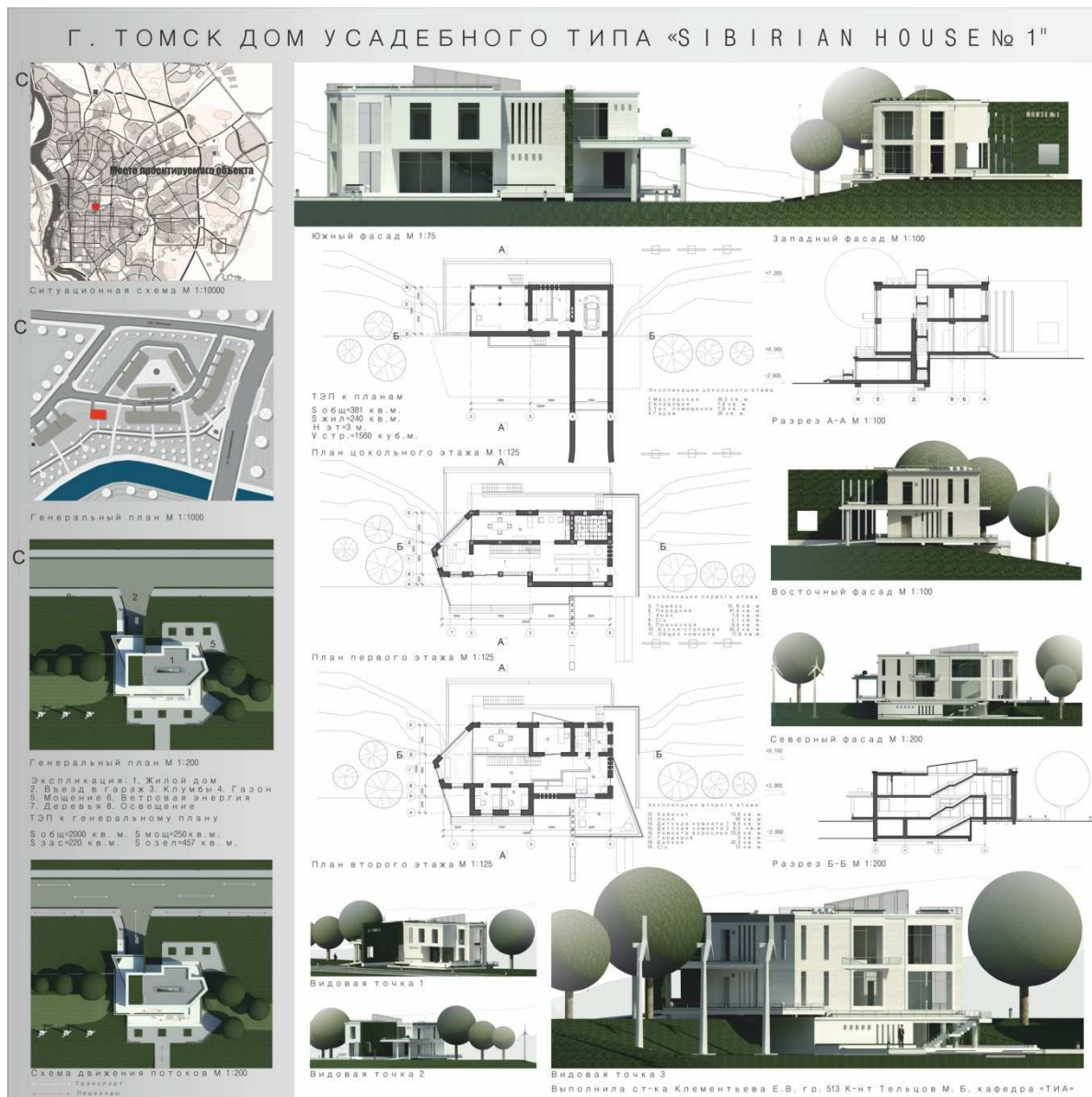


Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом усадебного типа», автор проекта студ. II курса, гр. № 513 Е.В. Клементьева, руководитель ст. преподаватель М.Б. Тельцов

Дом запроектирован в минималистическом стиле. Главной идеей минимализма в архитектуре является желание оставить только самое необходимое, каждый элемент должен выполнять максимальное количество функций. Исключены любые украшения и элементы декора, только максимальная простота и понятность конструкции. Поэтому данный проектируемый объект решён просто и лаконично, в светлых тонах, а зелёная архитектура привносит особый колорит в художественный образ здания.

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА В ГОРОДЕ ТОМСКЕ»

Р.М. Исмаилова

Научный руководитель: ассистент К.А. Куртуков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: roksalana2015@yandex.ru

## RESIDENTIAL COUNTRY HOUSE IN TOMSK

R.M. Ismailova

Scientific Supervisor: Assistant K.A. Kurtukov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: roksalana2015@yandex.ru

**Annotation.** *The construction site is located in the historical area of Tomsk at the corner of Shishkova and Zagornaya streets. The plot of land which is taken under construction is rectangular. Historical building is situated on the red line, so that the main facade of the house is open for its maintenance and isn't protected with a fence. From West side the site is adjacent to the park which is harmoniously included in general structure of it.*

*Landscaping and gardening are done in the project. Recreation area, a playground and a garden for cultivation of fruits are also placed on the site. Footpaths which connect them are also provided in the project, accurately limiting these functional areas.*

*The house is provided for accommodation of the architects' family. It is suggested that he will live here with his wife and three children. The two-storied house is designed in wooden style classicism; all of its elements are minimalistic. In the color scheme of the object discreet and warm colors are chosen. Light-colored wooden platbands are added to the façade. Pilasters that add a note of reserved classical historicism are also used. Although the house has such a shape internal planning at different levels is modern.*

*In general the architecture of the house is constrained and harmoniously fits into historical surroundings and has a modern solution of the internal residential environment.*

Цель проекта – запроектировать жилой дом усадебного типа для одной семьи.

Задача проекта – при сохранении простоты и целостности фасадов добиться максимального визуального их соответствия с окружающей исторической застройкой и, что немаловажно, создать комфортные условия для проживания, грамотно воспользоваться расположением участка проектирования, создав максимально функциональный генеральный план.

Участок проектирования находится в районе исторической застройки г. Томска, по ул. Шишкова, и располагается на углу пересечений ул. Шишкова и ул. Загорной.

Отведенный под строительство земельный участок – прямоугольной формы. Историческая застройка располагается на красной линии, и для ее поддержания главный фасад жилого дома открыт и не огражден забором. С западной стороны к участку жилого дома примыкает парк, который гармонично вписан в общую структуру застройки.

1375

1375



1375



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Главный вход в здание ориентирован на юг. На первом уровне есть все необходимые технические и жилые помещения: кухня, столовая, отдельный санузел, веранда, а также большой кабинет для приема заказчиков. Одна из лестниц первого уровня ведет в нижний уровень, где располагается гараж, а вторая поднимается на следующий уровень на отметке +0,900 и приводит к открытому двусветному помещению гостиной с камином и зимним садом; из этого уровня предусмотрен летний выход в дворовую часть. Длинная лестница уровня на отметке +0,900 ведет на третий уровень, который включает в себя три уютные спальни, ориентированные на запад и юго-запад, а также игровую комнату с витражом для просматривания двусветного уровня. Для удобства при спальне родителей запроектирован свой санузел, также отдельный санузел предусмотрен и для двух детских.

Конструктивная схема здания – с продольными несущими стенами, выполненными из бруса толщиной 300 мм с эффективным утеплением. Толщина внутренних стен 300 мм, перегородок – 180 мм. Конструкция кровли вальмовая.

Также в проекте предлагается сделать улицу с исторической застройкой, на которой располагается дом, сделать пешеходной.

В целом архитектура дома сдержанная, она гармонично вписывается в окружающую историческую застройку и имеет современное решение внутренней жилой среды.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА»**

А.С. Булонакова

Научный руководитель: ст. преподаватель М.Б. Тельцов, ассистент К.А. Куртуков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: angelina.bulonakova@yandex.ru

**RESIDENTIAL HOUSE OF MANOR TYPE**

A.S. Bulonakova

Scientific Supervisor: Senior lecturer M.B. Teltsov, Assistant K.A. Kurtukov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: angelina.bulonakova@yandex.ru

**Annotation.** *For the competitive project it was necessary to develop the architectural image of the building for the family, which blends harmoniously with the environment and meets the interests of its owners. The structure of the project included situation plan, detailed master plan of the area, the general plan of site, plans of the building, sections, architectural image of the designed object and photographs of the existing areas.*

*Generally architecture of the house is very simple, but it differs from the others by its modern solution. The author managed to create an intimate and comfortable living environment where everyone can at the same time enjoy privacy and be with his beloved family.*

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Для конкурсного проекта было необходимо разработать архитектурный образ здания для семьи, который был бы способен гармонично вписаться в окружающую среду и удовлетворить потребности его владельцев. В состав проекта включен ситуационный план местности, проработанный генеральный план района, генеральный план участка, планы, разрез, архитектурный образ проектируемого объекта и фотофиксации существующего положения местности.

Проектируемый участок располагается в г. Томске, в районе набережной р. Ушайки, ограниченном улицами Красноармейской и Алтайской, и имеет площадь 1000 м<sup>2</sup>. Объект находится вдали от крупной автомагистрали и плотной жилой застройки, в максимально экологичном, тихом и приятном для нахождения месте. Окруженный с одной стороны набережной р. Ушайки, а с другой – тополиной рощей, участок создает благоприятную среду для комфортного проживания молодой творческой семьи.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом усадебного типа», автор проекта студентка II курса, гр. № 513 А.С. Булонова, руководители: ст. преподаватель М.Б. Тельцов, ассистент К.А. Куртуков

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

При разработке состава помещений дома учитывались интересы каждого из членов семьи и безопасное расположение комнат относительно друг друга. Также предусмотрено соответствующее озеленение участка и территории вокруг него, и организованы места для проведения досуга, такие как: терраса со встроенным подогреваемым бассейном, гриль-зона, зона с навесом и передвижными панелями, защищающими от прямого солнечного света.

Жилой дом предусмотрен для проживания семьи из пяти человек. Предполагается, что в состав семьи входит мать – художница, отец, занимающийся частным бизнесом, двое маленьких детей и взрослый ребенок, увлекающийся изучением небесных тел. Для строительства двухэтажного жилого дома с мансардным помещением были применены природные материалы, такие как дерево и бетон. Здание запроектировано в стиле минимализм; в цветовом решении выбраны сдержанные цвета.

Главный вход в здание ориентирован на восток. На первом этаже есть все необходимые помещения: кухня-столовая, общая комната, отдельный санузел, веранда и гараж. Второй этаж включает в себя три уютные спальни и игровую комнату для детей, которая имеет выход на балкон. Для удобства при спальне родителей запроектирован свой санузел, также отдельный санузел предусмотрен и для двух детских. Второй свет в два этажа дает возможность наблюдать за тем, что происходит на первом этаже и служит своего рода объединением всего дома в единое целое.

Конструктивная схема здания с продольными и поперечными несущими стенами, выполненными из бруса толщиной 260 мм с эффективным утеплением. Толщина внутренних стен 180 мм, перегородок – 80 мм. Конструкция кровли – двускатная с разными углами наклона. Высота цоколя 750 мм.

В целом архитектура дома очень проста, но отличает его от других своим современным решением. Автору удалось создать комфортную жилую среду, где каждый может одновременно находиться в уединении и быть вместе с любимой семьей.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «СИБИРСКИЙ ТЕРЕМ»**

Е.С. Смольянина

Научный руководитель: ст. преподаватель М.Б. Тельцов, ст. преподаватель Я.Ю. Шкляр

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: imbestliza@mail.ru

**SIBERIAN TOWER**

E.S. Smolyanina

Scientific Supervisor: Senior Lecturer M.B. Teltsov, Senior Lecturer Ya.Yu. Shklyar

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: imbestliza@mail.ru

**Annotation.** *The project objective was to design an architectural image of the building in the historical part of city. It was necessary to develop a plan's system, defining size and shape of the object, the master plan and artistic image of the object. The territory of designed object is located in the historic district of Tomsk "Boloto".*



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

*Historic district "Boloto" is located in the lowland near the river Ushaika. Wooden buildings of the early XIX century preserved almost intact features in this area. However, most of the buildings are in poor condition. Terrain (high bogs, the yield of spring areas and difficult terrain) plays its role, and development solutions of the area are still being worked out. Residential house of mansion type is provided for a family of six (parents, children: daughter 12 years old and 5-year-old son, grandparents). All family members have their own interests, but the main unifying passion is love for art. The two-storied building is designed in Russian style. Typical stylistic techniques have helped to create a full image of Russian wooden towers. The decision of the planning scheme of the building has an interesting feature – the house has a "cruciform" structure plan. This scheme allows us to open many opportunities in the development of the internal space of the estate. It is also interesting that the pivot element of the building is a staircase. It creates a quality beginning of planning composition, combining the first and second floors of two-storey space. In author's opinion, the image of Russian wooden towers is a worthy answer to the question of designing residential buildings in historic districts.*

Перед началом работы над курсовым проектом «Жилой дом усадебного типа» была поставлена основная цель – решение архитектурного образа здания в исторической части города. Для этого необходимо было разработать планировочную схему, задающую объем и форму объекта, генеральный план, а также художественный облик дома.

Территория проектирования объекта находится в исторической части города Томска – районе «Болото». Исторический район Болото расположен в низменности, вблизи реки Ушайки, с севера и запада окружен склонами Воскресенской горы. В этом районе почти в первозданном виде сохранились черты деревянной застройки начала XIX века. Однако большая часть домов находится в плохом состоянии. Особенности местности (высокая заболоченность, выход родниковых зон и сложный рельеф) играют свою роль, и уже долгое время разрабатывается решение застройки данной территории.

Участок для проектирования жилого дома находится на Болотном переулке. В структуру генерального плана вошли: разработка хозяйственных построек, схема пешеходного и транспортного движения, озеленение участка, решение зоны отдыха. Все объекты на приусадебном участке расположены строго и лаконично, подчеркивая главный образ. Немалую роль играет ограждение, расположенное по всему периметру территории. Разработанное в едином стиле с усадьбой, оно является отличным завершением ансамбля.

Жилой дом усадебного типа предусмотрен для семьи, состоящей из 6 человек (родители, дети: дочь 12-ти лет и 5-летний сын, бабушка, дедушка). У каждого члена семьи свои интересы, но главным объединяющим их увлечением является любовь к искусству. Глава семейства – художник-иллюстратор в шестом поколении. Этот фактор главным образом и повлиял на решение архитектурного объекта.

Двухэтажное здание запроектировано в русском стиле. По мнению автора, именно этот стиль содержит в себе решение многих поставленных задач в данной работе. Характерные стилевые приемы помогли создать полноценный облик деревянного русского терема. В цветовом решении были выбраны теплые оттенки, дополняющие образ традиционного русского дома.

В решении планировочной схемы здания присутствует интересная особенность – дом имеет «крестообразную» структуру планировки. Данная схема позволяет открыть много возможностей в разработке внутреннего пространства усадьбы. Интересно также то, что центральным элементом здания

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

является лестничный узел. Объединяя первый и второй этажи двухсветным пространством, он создает качественное начало планировочной композиции. В структуре 1-го этажа располагаются следующие элементы: входной узел, гардероб, кухня, столовая, холл, общая комната, спальня бабушки и дедушки, кладовая, санузел. В плане 2-го этажа расположены спальня родителей с отдельным санузлом, две детские комнаты, мини-библиотека, общий санузел.

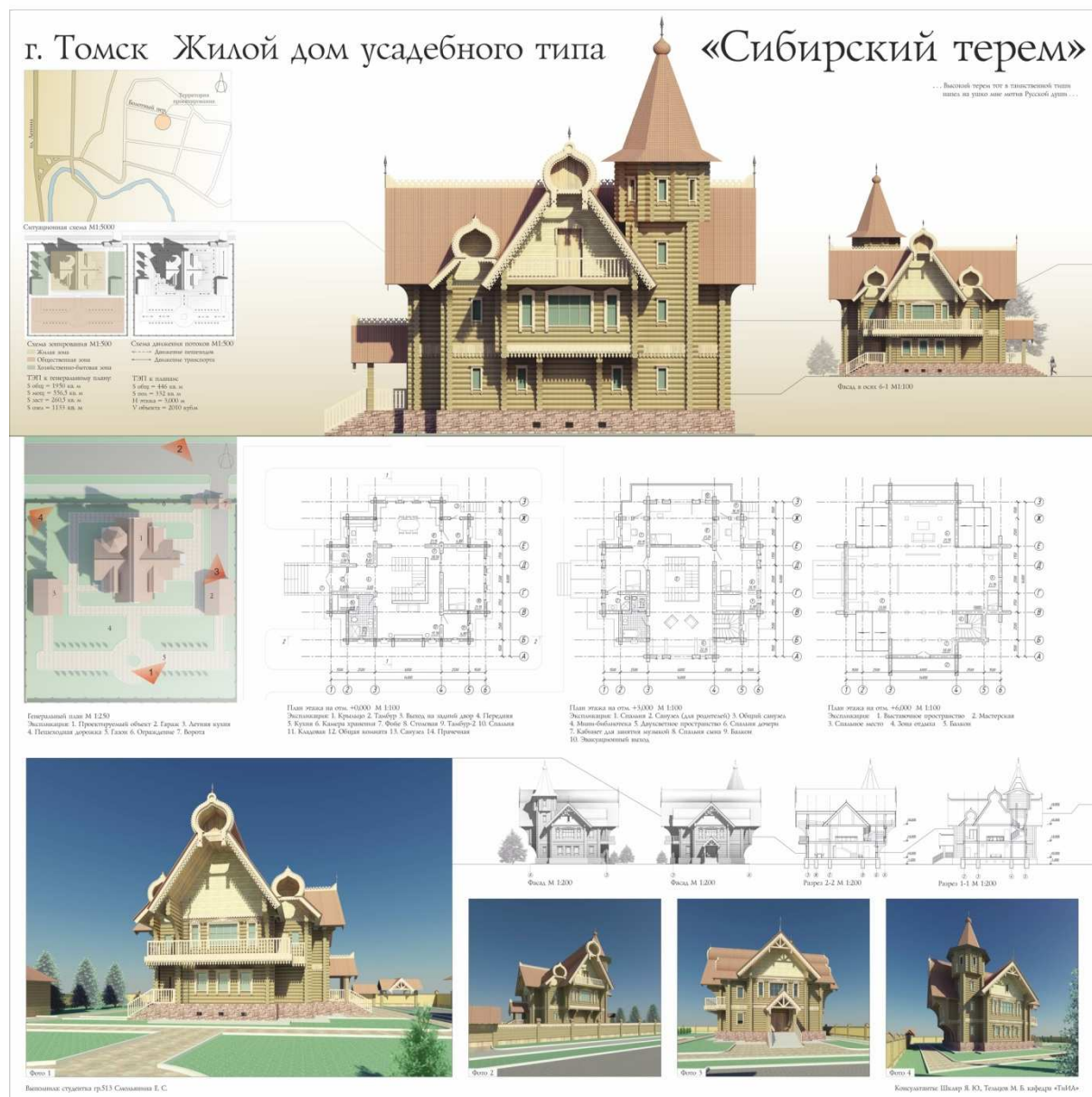


Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Сибирский терем», автор проекта студ. II курса, гр. № 513 Е.С. Смольянина, руководители: ст. преподаватель М.Б. Тельцов, ст. преподаватель Я.Ю. Шкляр

Наличие балкона, объединяющего все три спальни второго этажа, имеет большое значение, прежде всего, с точки зрения безопасности. Люк и вертикальная лестница, вмонтированные в балкон, помогут эвакуироваться жителям 2-го этажа в случае опасности. В деревянных домах этот фактор играет большую роль из-за повышенной уязвимости при пожарах. Со второго этажа мы имеем возможность попасть на мансарду по винтовой лестнице. Всё пространство мансардного этажа занимает рабочая зона

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

главы семейства – художника. Планировка свободная, также имеется выход на балкон, с которого открывается вид на природу, что важно для творческого человека. С мансарды мы можем попасть в завершающую часть дома – башню.

Система вертикальных и горизонтальных элементов здания расположена на мощном цоколе. Продольно-поперечные несущие стены выполнены из бревен диаметром 300 мм с качественным утеплителем. Толщина внутренних стен 240 мм, перегородок – 120 мм. В качестве покрытия была применена конструкция двускатной кровли, так как она является самым оптимальным решением для районов с обильными снеговыми осадками. Также был использован прием «бочка на двускатной кровле». Этот ход помог разнообразить облик объекта и придать ему интересный силуэт.

Таким образом, применив русские традиционные нормы строительства и согласовав их с желаниями современного человека, мы получили универсальное решение дома-усадьбы. Несомненно, образ деревянного русского терема является достойным ответом на вопрос проектирования жилых домов в исторических районах.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА»**

М.А. Ким

Научный руководитель: профессор, доктор искусствоведения Е.Н. Поляков

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: kim.m2195@yandex.ru

**RESIDENTIAL HOUSE**

M.A. Kim

Scientific Supervisor: Prof., Dr. of Arts E.N. Polyakov

Tomsk State University of Architecture and Building

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: kim.m2195@yandex.ru

**Annotation.** *The residential house is designed for the family of four: father, mother and two children. The decision is based on the architectural image of Japanese architects' works. Bedrooms are oriented to the south, while the kitchen and living room – to the north. The section of the house include: playground, outbuildings and a garden with gazebo.*

По заданию проекта необходимо было разработать генеральный план, архитектурный образ дома и создать комфортную жилую среду.

Дом запроектирован в переулке Песочный (г. Томск, Октябрьский район). На выбранном участке не имеется построек историко-культурного значения, поэтому предложенный автором двухэтажный дом усадебного типа становится одной из визуальных доминант в окружающей застройке.

С учетом особенностей рельефа местности отведенный под строительство участок имеет форму неправильного пятиугольника. Территория участка включает собственно жилой дом с пристроенным



гаражом на два автомобиля, хозяйственную постройку для хранения садовых инструментов, небольшой огород с теплицей, беседку, детскую игровую и спортивную площадки. Часть детской площадки имеет резиновое покрытие и на ней установлен стол для настольного тенниса. На другой половине этой площадки устроена песочница и игровые модули для малышей. Так как хозяйственная зона и огород примыкают непосредственно к дому, на них предусмотрен прямой выход из кухни. Садово-парковая зона представляет собой небольшую площадку с хвойными и лиственными деревьями, беседкой-ротондой. По периметру участка устроена густая живая изгородь.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом усадебного типа», автор проекта студ. II курса, гр. № 523 М.А. Ким, руководитель профессор, доктор искусствоведения Е.Н. Поляков

Жилой дом предназначен для семьи из четырех человек – родителей и двух разнополых детей. Это обстоятельство учтено в планировке детских комнат. На уровне второго этажа дом окружен открытой галереей, плавно переходящей в плоскую эксплуатируемую кровлю над гаражом. Главный вход и все

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

спальные комнаты традиционно ориентированы на юг, что обеспечивает им хорошую инсоляцию и аэрацию. Первый этаж включает общую комнату, кухню-столовую, хозяйственное помещение, санитарный узел, комнату для гостей. Второй этаж состоит из трех спален для всех членов семьи, рабочего кабинета и детской игровой комнаты. Предусмотрены отдельные ванные комнаты для родителей и детей. Каждая спальня имеет отдельный выход на галерею. Окна общей комнаты, кухни-столовой, рабочего кабинета и детской игровой комнаты обращены во внутренний двор и сад.

Конструктивная система включает деревянный каркас, опирающийся на свайный фундамент. Толщина внешних стен 320 мм, внутренних перегородок 100 мм, раздвижных ширм «седзи» – 35 мм.

В поисках архитектурного образа источником вдохновения стали традиционная архитектура средневековой Японии и японский метаболизм (творческие концепции К. Танге, К. Кикутате, К. Курокава, Т. Андо, Т. Ито и др.). В частности, реализованы наиболее характерные черты японской архитектуры – широкие свесы кровли, большие площади оконных проемов, раздвижные стены и перегородки, комбинации света и тени (принцип «ма» – «пустоты»), визуальное «дробление» фасадов и внутреннего пространства на горизонтальные, параллельные земной поверхности, членения.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА»**

В.И. Квашнин

Научный руководитель: ст. преподаватель В.В. Янченков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: slava240795@yandex.ru

**RESIDENTIAL COUNTRY HOUSE**

V.I. Kvashnin

Scientific Supervisor: Senior lecturer V.V. Yanchenkov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: slava240795@yandex.ru

***Annotation.** The projected house is located in historical part of Tomsk called «Boloto», in floodplain of the Ushaika River. The main feature of the site is rich and varied landscape. The house is supposed to be situated on the slope between two terraces on different levels. The homestead is projected in historical style called «Modern». History, heritage and culture of Tomsk are on the basis of the image of the building. Ecological aspect, contact with nature and traditions are among the features of the project. The construction material of the house is traditional – round logs 350 mm in diameter. That allows to make staying in the house very comfortable even in Siberia.*

Целью данного проекта было создание жилого дома усадебного типа для семьи из 5 человек. Необходимо было разработать генеральный план участка, архитектурный образ объекта, а также комфортную внутреннюю среду для проживания семьи.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Проектируемый объект находится в г. Томске по ул. Войлочная заимка, в историческом районе «Болото», расположенном в пойме р. Ушайки. Особенностью участка является сложный рельеф. Дом находится на склоне с двумя уровнями террас. Усадьба выполнена в стиле модерн. История, наследие и культура Томска легли в основу создания образа здания. Экологичность, связь с природой и традиции – главная особенность данного проекта. Дом выполнен из традиционного материала – оцилиндрованного бревна диаметром 350 мм, что позволяет создать комфортный микроклимат внутри помещений в условиях Сибири.

Доминантой сооружения является угловая «башенка», заканчивающаяся шатром со шпилем. Фронтоны увенчаны стилизованными гребнями – коньками. Большое количество окон с резными наличниками создают хорошую инсоляцию помещений. Темные бревенчатые стены и светлые детали создают контраст в образе здания.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом усадебного типа», автор проекта ст. II курса гр. 523 В.И. Квашин, руководитель ст. преподаватель В.В. Янченков



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Для отопления дома предполагается использовать альтернативный вид энергии – геотермальную. Учитывая характеристики ограждающих конструкций, площадь и месторасположение дома, геотермальный тепловой насос позволит извлекать достаточное количество тепла, необходимого для поддержания оптимальной температуры внутри жилых помещений, поэтому данное отопительное оборудование может быть использовано в качестве основного. Помимо размещения на участке самого жилого дома, в проекте также предусмотрены: баня, открытая спортивная площадка, гараж на 2 места, зона отдыха и две открытые террасы.

Выход на нижнюю террасу осуществляется как с верхней террасы, так и непосредственно из дома. На ней находится отапливаемый бассейн и место для отдыха всей семьи с видом на природу. Данный проект двухэтажного дома общей площадью 222 м<sup>2</sup> (из которых жилая площадь – 169 м<sup>2</sup>) имеет все необходимые функциональные зоны для комфортного проживания семьи из 5 человек. Главный вход ориентирован на северо-восток. На первом этаже располагаются следующие помещения: кухня-столовая, общая комната, совмещенный санузел, гардероб, постирочная, мастерская и тепловой узел. Общая комната является трансформируемой – раздвижная перегородка разделяет пространство, из шкафа выдвигается кровать и образуется дополнительная комната для гостей. Второй этаж включает в себя 3 спальни, общую зону для детей, отдельный санузел и кладовую. Особенность планировки заключается в том, что большая часть помещений ориентирована на южную сторону света (юго-запад, юго-восток), что опять же способствует улучшению условий проживания.

Данное сооружение предоставляет комфортную среду для проживания семьи, отвечает функциональным и экологическим требованиям, а также гармонирует с традиционной томской деревянной архитектурой и образом города в целом.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЧАСТНЫЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА»**

Я.М. Мазницина

Научный руководитель: старший преподаватель В.В. Янченков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: yana17m@gmail.com

**PRIVATE COUNTRY HOUSE**

Y.M. Maznitsina

Scientific Supervisor: Senior lecturer V.V. Yanchenkov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: yana17m@gmail.com

***Annotation.** The construction site is situated on the Pesochnyi lane in Tomsk. The residential house is designed for a family of four (two adults and two children). Master plan of the house takes into account all the conditions for a comfortable staying of people. On the first floor there is a hallway, a living room, kitchen and dining room and a cabinet. On the second floor parents' bedroom, two bedrooms for children, loggia and a vast*

*balcony are placed. Architectural style of the building is constructionism inspired by the works of A. Aalto, W. Gropius, Le Corbusier and F.L. Wright.*

Целью данного проекта являлось создание типового кирпичного жилого дома усадебного типа. В связи с этим было необходимо решить ряд задач, а именно: разработать генеральный план участка, архитектурно-планировочное решение дома, и создать выразительный художественный образ при помощи традиционных строительных материалов. В состав проекта вошли: генеральный план, план 1-го и 2-го этажей, разрез, фасады и визуализации экстерьера.

Для проектирования жилого дома был выбран участок по пер. Песочный в г. Томске. Окружающая застройка представлена преимущественно жилыми деревянными и кирпичными домами. Данная территория была выбрана не случайно – на сегодняшний день на пер. Песочном практически не сохранились постройки, представляющие культурную или историческую ценность, следовательно, предлагаемое проектное решение с большой долей вероятности не нарушит общей композиции улицы.

Участок под строительство расположен на плоском рельефе без каких-либо характерных особенностей, что позволило без особых затруднений разместить на нем помимо самого дома – баню, зону отдыха для взрослых, небольшой огород для выращивания овощей, отдельный гараж на две машины, а также детскую площадку. Общая площадь участка составляет 0,15 га. Дом располагается в 6 м от линии застройки, в глубине участка. При разработке генерального плана учитывались все условия для комфортного проживания людей.

Двухэтажный жилой дом предусмотрен для проживания семьи из 4-х человек: двух взрослых и двух детей. Главный вход в здание расположен со стороны пер. Песочного, на северо-западе. На первом этаже сосредоточены помещения для отдыха и приема гостей. В центре первого этажа находится просторная гостиная с подвесным камином, из нее можно легко попасть в кухню-столовую и кабинет. Гостиная и кабинет ориентированы на юг, благодаря чему в данных помещениях созданы комфортные условия для отдыха и труда. В гостиной применен второй свет, что визуально увеличивает внутреннее пространство, кроме того, из нее можно выйти во двор через дополнительный вход. На втором этаже расположены спальня для родителей и две детские спальни, из которых можно выйти на длинный балкон. Детские комнаты расположены в южной части дома и хорошо освещены.

Конструктивная схема здания с поперечными несущими стенами из кирпича. Ограждающие стены толщиной 710 мм, внутренние – 380 мм, перегородки – 120 мм. Перекрытие – железобетонные пустотные плиты толщиной 220 мм. Кровля совмещенная с наружным водоотводом.

Здание выполнено в стиле конструктивизм из кирпича с элементами из железобетона, и широким остеклением на одном из фасадов. Автор проекта черпал вдохновение в работах таких мастеров архитектуры, как: А. Аалто, В. Гропиус, Ле Корбюзье, Ф.Л. Райт и др. Образ дома в художественном плане весьма прост и лаконичен, а применение в отделке кирпичной кладки и камня формируют у зрителя ощущение надежности и основательности сооружения. Таким образом, автору проекта удалось доказать, что даже из простого, широко применяемого в строительстве, материала существует возможность создавать выразительную архитектуру, а стиливая принадлежность проектируемого объекта позволяет разместить его практически в любой среде.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Частный дом усадебного типа», автор проекта студ. II курса, гр. № 523 Я.М. Мазницкая, руководитель ст. преподаватель В.В. Янченков

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЧАСТНЫЙ ДОМ УСАДЕБНОГО ТИПА»

А.С. Смирнова

Научный руководитель: старший преподаватель В.В. Янченков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: lina-smirnova2923@mail.ru

## PRIVATE COUNTRY HOUSE

A.S. Smirnova

Scientific Supervisor: Senior lecturer V.V. Yanchenkov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: lina-smirnova2923@mail.ru

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

**Annotation.** *This project is a country house for a family of four. The chosen site is located in a quiet and peaceful place, near the river Ushaika and Voylochnaya Street. The house is equipped with alternative energy sources: solar panels and geothermal wells. A two-storey house is designed in minimalist style. Restrained colors are selected as the basis of color scheme of the object. Architecture of the house is turned out to be environmentally friendly and quiet.*

Данный проект представляет собой усадебный жилой дом для одной семьи. В рамках проекта было необходимо провести анализ выбранного участка, разработать концепцию генерального плана, решить объемно-планировочную структуру и найти художественно выразительный образ дома.

При выборе участка для проектирования дома, большую роль играет его расположение. Необходимо было учесть тип грунта, виды коммуникации, подведенных к участку, инфраструктуру и экологическую безопасность. Выбранный участок находится в тихом и спокойном месте, вблизи реки Ушайки по улице Войлочной. Окруженный деревьями, он располагается на склоне у реки, что гарантирует прекрасный вид и скрывает его от посторонних глаз. Участок имеет прямоугольную форму. В проекте выполнено благоустройство и озеленение, а также предусмотрено размещение помимо жилого дома, – гаража, спортивной площадки и беседки.

Дом оснащен альтернативными источниками энергии: солнечными батареями и геотермальной скважиной. Солнечные батареи располагаются на крыше. Их общая площадь (32 м<sup>2</sup>) и возможность регулировки наклона в зависимости от времени года, позволяет обеспечить здание электричеством даже в регионах с малым количеством ясных дней, а геотермальная скважина является безвредным для окружающей среды и человека источником тепла.

Дом предусмотрен для проживания семьи из четырех человек – это родители и двое детей. Двухэтажный жилой дом запроектирован в стиле минимализм, в цветовом решении объекта выбраны сдержанные цвета. Основным строительным материалом является клееный брус из лиственницы.

Жилой дом с общей площадью 272 м<sup>2</sup> и жилой – 105,5 м<sup>2</sup> имеет два этажа. Главный вход в здание ориентирован на восток. На первом этаже есть все необходимые технические (гараж, мастерская, тепловой узел, сушильная комната, 2 санузла) и жилые помещения (общая комната, кухня-столовая). На втором этаже располагаются три спальные комнаты, ориентированные на запад, кабинет, два санузла, один из которых при спальне родителей, и зимний сад. Лестница с первого на второй этаж с большим окном, выходящим на юг.

Конструктивная схема здания с продольными несущими стенами, выполненными из клееного бруса с эффективным утеплением. Дом одной из сторон опирается на конструкцию из 20 деревянных опор, что позволяет надежно зафиксировать нависающую часть здания на склоне. Конструкция крыши плоская. Балкон первого этажа представляет собой консольные выпуски балок, проходящих через все основание дома.

Архитектура дома получилась экологичная и спокойная. Дом удачно вписывается в рельеф и окружающую среду. Автору удалось спроектировать комфортное и уединённое место для жизни, работы и отдыха семьи.





Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Частный дом усадебного типа», автор проекта студ. II курса, гр. № 523 А.С. Смирнова, руководитель ст. преподаватель В.В. Янченков

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ»

А.А. Буравцева

Научный руководитель: ст. преподаватель И.А. Удина, ст. преподаватель И.Л. Попова

Сибирский федеральный университет, Институт архитектуры и дизайна,

Российская Федерация, г. Красноярск, пр. Свободный 82 а, 660041

E-mail: anna\_mixeeva@inbox.ru

## INDIVIDUAL RESIDENTIAL HOUSE

A.A. Buravtseva

Scientific Supervisor: Senior lecturer I.A. Udina, Senior lecturer I.L. Popova

Siberian Federal University, Institute of architecture and design,

Russia, Krasnoyarsk, Svobodniy pr., 82 a, 660041

E-mail: anna\_mixeeva@inbox.ru

**Annotation.** Individual house is designed for a family of four. The main task of the project is to create a compact, ergonomic, energy-efficient, environmentally friendly modern residential building with a built-in garage. The composition of the project: master plan, situational scheme, floor plans, facades, section, visualization of the project, photo of model. General plan of the site is divided into the following functional areas: entrance area, playground, rest zone, working area, garden. Entrances to the house and workroom are located on the south side; entrance to the garage is on the east side. The compositional center of the house is a spacious hall with stairs. On the ground floor there are kitchen-dining room, living room, bathroom, garage with workroom, boiler room and walk-in closet under the stairs. On the second floor: masters' bedroom, two rooms for children, bathroom and a library with access to the balcony. The parents' bedroom has its own bathroom and dressing room. Structural system of the house is a wooden frame with filling insulation and outer casing made of wood with refractory and antiseptic impregnation. Walls of south facade are covered with plaster. This system has an effective thermal insulation; four-glazed silver plated windows are used, that reduces heat loss of convection (heated air mass movement) and thermal radiation; system of natural ventilation "alpine pane" is applied. All rooms have optimal sun exposure. The house is a building in a minimalistic style. The combination of wood cover and white walls create a memorable image of a residential house and it fits perfectly into the environment. The house built for this project is economical and energy efficient and has the correct typology and ergonomics that make the stay in it comfortable and cozy.

Индивидуальный жилой дом запроектирован для семьи из четырех человек. Основная задача проекта – создание компактного, эргономичного, энергоэффективного, экологически чистого современного жилого дома со встроенным гаражом. В состав проекта входят: генеральный план участка, ситуационная схема, планы этажей, фасады, разрез, визуализация проекта, фотографии макета.

Жилой дом расположен в Российской Федерации, г. Красноярск, Октябрьский р-н, микрорайон «Удачный» на ул. Верецагина. Проектируемая территория имеет незначительный рельеф. Участок окружен коттеджной застройкой, его габаритные размеры составляют 33×45 м, и он примыкает к красной линии застройки южной стороной. Генеральный план участка разделен на следующие функциональные зоны: входная зона, детская площадка, зона отдыха, хозяйственная зона, сад.

Входная зона представляет собой универсальную площадку перед домом. На детской площадке размещаются игровые элементы: горка, песочница, качели. На площадке для отдыха предполагается размещение беседки, площадки для барбекю. Хозяйственная зона состоит из бани, хозяйственных построек, небольшого огорода. Сад примыкает к детской и хозяйственной зонам и служит для выращивания плодовых деревьев и отдыха. Перед въездом в гараж имеется разворотная площадка, которую можно использовать как временную парковку для двух автомобилей.

Входы в дом и мастерскую расположены с южной стороны, въезд в гараж с восточной стороны. Композиционным центром дома является просторный холл с лестницей. На первом этаже находятся кухня-столовая, гостиная, санузел, гардеробная; под лестницей – гараж с мастерской, котельная. На втором этаже расположены: спальня родителей, две детские, санузел, библиотека с выходом на балкон. В спальне родителей имеется свой санузел и гардеробная. Помещение библиотеки универсально, его также можно использовать как кабинет, студию или мастерскую.



Конструктивная система дома – деревянный каркас с заполнением утеплителем и внешней обшивкой из дерева с огнеупорной и антисептической пропиткой. Стены южного фасада покрыты штукатуркой. Данная система имеет хорошую теплоизоляцию; используются четырехкамерные стеклопакеты с напылением серебра, которое уменьшает теплопотери от конвекции (перемещение масс нагретого воздуха) и теплового излучения; применяется система естественной приточной вентиляции «альпийская форточка». Геометрия здания компактная, что тоже способствует высокой энергоэффективности. Все комнаты имеют оптимальную инсоляцию.

Дом выполнен в минималистичном стиле. Сочетание светлых стен и контрастной обшивки из дерева создает запоминающийся образ жилого дома и прекрасно вписывается в окружающую среду.

Дом, построенный по данному проекту экономичен, энергоэффективен, имеет правильную типологию и эргономику, что сделает проживание в нем комфортным и уютным.



*Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Индивидуальный жилой дом», автор проекта А.А. Буравцева, руководители: ст. преподаватель И.А. Удина, ст. преподаватель И.Л. Попова*

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ»

А.И. Степанченко

Научный руководитель: ст. преподаватель И.А. Удина, ст. преподаватель И.Л. Попова

Сибирский федеральный университет, Институт архитектуры и дизайна,

Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 82 а, 660041

E-mail: alin.st@yandex.ru

## INDIVIDUAL RESIDENTIAL HOUSE

A.I. Stepanchenko

Scientific Supervisor: Senior lecturer I.A. Udina, Senior lecturer I.L. Popova

Siberian Federal University, Institute of architecture and design,

Russia, Krasnoyarsk, Svobodniy pr., 82 a, 660041

E-mail: alin.st@yandex.ru

**Annotation.** Individual house is designed for a family of four. Composition of the project: general plan of the site, floor plans, facades, sections, 3D model of the house. The site is located in Russia, Krasnoyarsk, in "Udachniy" district on Troickaya street. The territory has a slight relief, surrounded by cottage development. On the plot of land detached garage for one car, sports playground, working area with a small garden, recreation area with pool and sauna are provided. Residential building has an area of 250 m<sup>2</sup>. Because of the small area, space of the house is used most rational in the project, it is confirmed by the absence unexploited attic and having all the necessary facilities. The house is well lit thanks to the large windows and stained glass. Two-storey cottage planning solution provides a comprehensive view of the comfort of a private house.

Индивидуальный жилой дом запроектирован для семьи из четырех человек. Состав проекта: ситуационная схема, генеральный план участка, планы этажей, фасады, разрезы, 3D модель дома.

Земельный участок расположен в России, г. Красноярск, мкр. «Удачный» на ул. Троицкая. Территория имеет незначительный рельеф, окружена коттеджной застройкой. На приусадебном участке предусмотрен отдельно стоящий гараж на одну машину, спортивная игровая площадка, хозяйственная зона с небольшим огородом, зона отдыха с бассейном и баней.

Жилой дом имеет площадь 250 м<sup>2</sup>. Из-за небольшой площади дома, пространство использовано максимально рационально, это подтверждается отсутствием неэксплуатируемого чердака и наличием всех необходимых помещений. Дом хорошо инсолирован благодаря наличию больших окон и витражей. Планировочное решение двухэтажного коттеджа дает полное представление о комфортабельности частного дома. Ядром композиционного решения является холл с межэтажной лестницей. На первом этаже размещается просторная гостиная с выходом на террасу, на которой имеется барбекю. Столовая и кухня – объединенное пространство с большими витражными окнами, которые делают дом открытым природе и дают возможность вписать этот дом в любую местность. Также на первом этаже имеется постирочная и гардеробная. На втором этаже располагаются спальня супругов с собственным санузлом, две детских спальни, одна из которых имеет выход на балкон, и библиотека, которую, при желании, можно обустроить в игровую комнату.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Внешние несущие стены запроектированы из кирпича (380 мм) с минераловатным утеплителем (150 мм). Наружная отделка производится штукатуркой, камнем и обшивкой деревом. В основании дома ленточный фундамент. Отопление по проекту – от индивидуального котла. Дом имеет двускатную крышу. Покрытие крыши – металлочерепица.

Двухэтажный коттедж станет уютным и красивым жильем для круглогодичного проживания.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Индивидуальный жилой дом», автор проекта А.И. Степанченко, руководители: ст. преподаватель И.А. Удина, ст. преподаватель И.Л. Попова

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ДИЗАЙН ИНТЕРЬЕРА КВАРТИРЫ-СТУДИИ»

В.А. Филатов

Научный руководитель: доцент, канд. искусствоведения М.И. Акимова  
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин),  
Россия, г. Новосибирск, ул. Ленинградская 113, 630008  
E-mail: Slavynofill@mail.ru

## INTERIOR DESIGN OF STUDIO APARTMENT

V.A. Filatov

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Art History M.I. Akimova  
Novosibirsk State University of Architecture Civil Engineering (Sibstrin),  
Russia, Novosibirsk, Leningradsakaya st., 113, 630008  
E-mail: Slavynofill@mail.ru

**Annotation.** Interior design of studio apartment is in the style of hi-tech, reflecting the rhythm of modern life. The room is divided into several functional areas: reception area and cooking area, sleeping and relaxing area, working area.

Each zone has its own set of furniture. Meals zone: kitchen, breakfast bar, which serves as a border with a sitting area, two bar stools. Sleep and rest zone: corner sofa bed, coffee table, wall shelves, chest of drawers. Working area: chair, computer desk, wall shelves. In furniture design using colors and materials specific to the style, such as: chrome, glossiness, glass.

This use of materials and rational distribution zones allows to use the volume of the apartment with a maximum benefit and expressiveness.

Дизайн интерьера квартиры-студии выполнен в стиле хай-тек, отражающем ритм жизни современного человека. «Hightech» – «высокие технологии». Основная его идея стиля хай-тек – художественное осмысление высоких технологий. Стиль и теория проектирования, основанные на применении последних достижений науки и техники.

Основные черты стиля хай-тек – максимально функциональное использование пространства, сдержанный декор. Для стиля хай-тек характерны стремительные, прямые линии, обилие стеклянных и металлических деталей.

Комната разделена на несколько функциональных зон: зона приема и приготовления пищи, зона сна и отдыха, рабочая зона.

Каждой зоне соответствует свой набор мебели. Зона приема пищи: кухонный гарнитур, барная стойка, которая служит границей с зоной отдыха, два барных стула. Зона сна и отдыха: угловой раздвижной диван, журнальный столик, настенные полки, комод. Рабочая зона: кресло, компьютерный стол, настенные полки. В дизайне мебели используются цвета и материалы присущие данному стилю, такие как: хром, глянец, стекло.

Используемые материалы: отделка стен – обои под покраску (цвет стен оранжевый и белый), покрытие пола – линолеум и ковролин, отделка потолка – натяжной потолок.



Такое использование материалов и рационально распределение зон позволяет использовать пространство квартиры с максимальной пользой и выразительностью.



Рис 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Дизайн интерьера квартиры-студии», автор проекта студ. гр. № 414 В.А. Филатов, руководитель доцент, канд. искусствоведения М.И. Акимова

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНТЕРЬЕР АРХИТЕКТУРНОЙ СТУДИИ»**

А.С. Булонакова

Научный руководитель: ст. преподаватель М.Б. Тельцов, ассистент К.А. Куртуков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: angelina.bulonakova@yandex.ru

**INTERIOR OF ARCHITECTURAL STUDIO**

A.S. Bulonakova

Scientific Supervisor: Senior lecturer M.B. Teltsov, Assistant K.A. Kurtukov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: angelina.bulonakova@yandex.ru

***Annotation.** The main purpose of the project was to design an interior space for architectural studio. The studio is located in Tomsk at the corner of Nakhimova and Lenina streets. A few rooms were chosen for the project such as vestibule, dressing room and exhibition hall. The materials chosen for the interior are safe and matched in one color – shades of gray and white. Black accents complement with the interior in the form of matte emblem. Reception area, which is located in a niche, is limited by counter covered with stylish textured steel. In the exhibition hall there is a concrete wall with textured patterns, which complement with the architectural image of the building. The projected area is not supposed to accommodate large number of people, so the vast recreation area is not needed.*

*The main idea of the project is based on the contrast of black and white colors, massiveness in appearance of the building and combination of materials with soft lightening. Exterior facade attracts attention and interests people passing by. Interior on the contrary hides away its structure and focuses on installations and projects.*

Для конкурсного проекта было необходимо разработать интерьер, который дополнял бы стилевое решение архитектурного бюро. В состав проекта включен главный фасад бюро, план этажа, на котором располагается проектируемое помещение, детальные планы пола и потолка, развертки стен и несколько визуализаций интерьера.

Бюро располагается в городе Томске на пересечении двух главных улиц – пр. Ленина и ул. Нахимова. От прямого попадания холодного воздуха в зимнее время года внутренние помещения защищены тамбуром. Для разработки интерьера было выбрано несколько помещений первого этажа – вестибюль, гардероб и выставочный зал (общей площадью 124 м<sup>2</sup>). В дневное время помещение освещается дневным светом, так как первый этаж главного фасада имеет широкое остекление. Светодиодные ленточные лампы и светильники, расположенные по всему периметру потолка, автоматически реагируют на нехватку света внутри здания. Светящаяся панель под матовым стеклом на потолке выставочного зала обеспечивает помещение мягким, рассеянным светом. В центре вестибюля находится также матовая светящаяся экспозиция, которая дополняет образ здания и объединяет 1-й и 2-й этажи в единое пространство. Удобная двухмаршевая лестница со стеклянным ограждением ведет на 2-й этаж и служит



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

одним из главных композиционных элементов. Покрытие пола – ламинат цвета «дуб» двух оттенков: темного и светлого; он отлично сочетается с отделкой потолка и световыми панелями. Стены выкрашены в разные оттенки серого, что не отвлекает на себя внимание от главных элементов интерьера – стойки ресепшена и экспозиции. Интерьер дополняют черные акценты в виде матовой эмблемы. Зона ресепшена расположена в нише и ограничена стойкой, выполненной из стали. В выставочном зале одна из стен бетонная с фактурным орнаментом, который обогащает архитектурный образ здания и создает акцент на помещении своей массивностью. В проектируемом пространстве не предусмотрено одновременное скопление большого числа людей, поэтому в обширной зоне отдыха нет необходимости.

Главным идейным началом данного проекта послужил контраст между белым и черным, массивностью во внешнем облике здания и спокойным сочетанием материалов с мягким освещением интерьера. Фасад здания приковывает взгляды и заинтересовывает прохожих, в то время как интерьер напротив маскирует конструкции и акцентирует внимание на инсталляциях и проектах.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Интерьер архитектурного бюро», автор проекта А.С. Булонакова, руководители: ст. преподаватель М.Б. Тельцов, ассистент К.А. Куртуков

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНТЕРЬЕР АРХИТЕКТУРНОГО БЮРО»

В.И. Квашнин

Научный руководитель: ст. преподаватель В.В. Янченков  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: slava240795@yandex.ru

## THE INTERIOR OF ARCHITECTURAL STUDIO

V.I. Kvashnin

Scientific Supervisor: Senior lecturer V.V. Yanchenkov  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: slava240795@yandex.ru

***Annotation.** The purpose of this project is to create an expressive and functional space that suits all the requirements of the architectural studio. The studio is located in Tomsk at the corner of Sovetskaya and Nakhimova streets. The projected room is the lobby of the building in the style of hi-tech. Reallocation of spaces, zoning and connection of different functions in the same room is the main feature of this project. This solution of the functional zoning of space includes all the features of the specifics for the architectural studio building.*

Целью данного проекта является создание лаконичного и функционального пространства, отвечающего всем требованиям здания архитектурно бюро.

Бюро располагается в г. Томске на пересечении улиц Советская и Нахимова. Проектируемое помещение является вестибюлем здания в стиле хай-тек. Площадь вестибюля 153 м<sup>2</sup>. Необходимо было зонировать помещение таким образом, чтобы разделить пространство на несколько функциональных зон: транзитную, административную, выставочную и рекреационную зоны. Перетекание пространств, зонирование и соединение разных функций в одном помещении, является главной особенностью данного проекта.

С входа вестибюль разделяется на транзитную и административную зоны. Административная зона включает в себя интерактивную сенсорную панель, которая имеет ряд функций для удобства клиентов и работников бюро. Далее располагается выставочная и рекреационная части. Зона отдыха отделена от остального пространства лентами зеленого цвета, что имитирует перетекание парка за окном во внутренний объем здания. Вестибюль плавно переходит в коридор, где находятся входы во все помещения первого этажа. В дальней части коридора располагается лавка со встроенной сенсорной панелью для ожидания клиентов. За счет большого количества остекления все пространство хорошо освещено. Основные материалы: бетон, дерево, металл. Также на некоторых участках высажена зелень, что придает интерьеру еще большую связь с природой.

Данный проект представляет собой решение функционального зонирования пространства, которое включает в себя все особенности специфики здания архитектурного бюро.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Интерьер архитектурного бюро», автор проекта студ. II курса гр. 523 В.И. Квашин, руководитель ст. преподаватель В.В. Янченко

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНТЕРЬЕР АРХИТЕКТУРНОГО БЮРО»

М.А. Ким

Научный руководитель: профессор, доктор искусствоведения Е.Н. Поляков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: kim.m2195@yandex.ru

## INTERIOR DESIGN OF ARCHITECTURAL STUDIO

М.А. Kim

Scientific Supervisor: Prof., Dr. of Arts E.N. Polyakov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: kim.m2195@yandex.ru



1400

1400



1400

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В состав участка входит парковка для сотрудников, проезд для машин технического обслуживания к подсобному выходу и небольшая парковая зона для кратковременного отдыха клиентов. Объем здания формируют простые геометрические элементы, за счет чего сооружение приобретает лаконичный вид. На фасадах применены широкие полосы остекления, что обеспечивает визуальную связь внутреннего пространства здания с окружающей средой.

Рабочее помещение делится на две зоны: рабочая зона запроектирована для восьми сотрудников с организацией отдельных рабочих мест, и зона с техническим оборудованием (принтером, сканером и плоттером). Так как помещение имеет форму вытянутого прямоугольника, одна из продольных стен представляет собой легкую стеклянную перегородку. Остальные стены покрыты декоративной штукатуркой бежевого цвета. Широкое остекление окон помещения, обращенных на юг в сторону Лагерного сада, обеспечивают высокую степень инсоляции и аэрации. Отделочный материал пола – это сочетание светлого и темного ламината с фактурой дерева акации и дуба. В решении потолка применена система натяжных потолков, имеющая отражающую поверхность. Декоративным элементом всего помещения являются плинтусы, а также продольные и поперечные балки на потолке, выполненные из темного дерева дуба.

Освещение организовано посредством светильников, и световой панели, проходящей по периметру потолка. Светильники расположены над рабочим местом, и могут регулироваться по высоте.

В поиске архитектурного образа автор опирался на основы японской организации пространства. Это представлено в решении декоративных деталей и конструктивных элементов, наиболее ярко символизирующих культуру Японии. Раздвижные двери сделаны, как имитация традиционных «дверей-сёдзи». С учетом минимального декора, в украшении стен применены картины на специально отведенных местах. На картине изображена гора Фудзияма, почитаемая всеми жителями Японии.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИНТЕРЬЕР МАЛОГАБАРИТНОЙ КВАРТИРЫ В Г. ТОМСКЕ»**А.С. Федорцова

Научный руководитель: доцент, канд. арх. И.И. Колосова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: fedor4enok@mail.ru

**INTERIOR OF A SMALL APARTAMENT IN TOMSK**A.S. Fedortsova

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. I.I. Kolosova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: fedor4enok@mail.ru

***Annotation.** Project is done at the 5th year in the course of the specialty 270300 curriculum "Design of Architectural Environment" (the theme is "The interior of a living building").*

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

*The interior is designed for the real family. Husband and wife are middle-aged, husband is a businessman; wife is a teacher, she needs a workplace to check homework. The son (from her first marriage) is 15 years old, he spends a lot of time at the computer, daughter is 6 years old and she likes to draw. Relationship between children is tense. A favorite place for this family is kitchen.*

Проект выполнен на 5 курсе в рамках учебного плана специальности 270300 «Дизайн Архитектурной Среды» (тема: «Интерьер жилого помещения»).

Интерьер проектируется для реальной семьи, состоящей из 4 человек. Общая площадь квартиры составляет 53,77 м<sup>2</sup>. Муж Вячеслав (38 лет) – бизнесмен; помимо работы он увлекается коллекционированием кинофильмов, любит как спокойный отдых, так и общество большой компании друзей. Жена Дарья (37 лет) – учительница начальных классов, ее любимое занятие – просмотр фильмов в кругу семьи или большой компании. Дарья любит готовить и удивлять мужа и друзей своими кулинарными экспериментами. Сыну (от первого брака) 15 лет – он много времени проводит за компьютером; дочери 6 лет и она любит рисовать. Отношения между детьми напряженные. В праздники дома собирается очень много друзей и родственников. Самое любимое место семьи – кухня. Целью данной работы является проектирование квартиры.

Главное условие заказчиков – создать в квартире максимально свободное и открытое пространство, сохранив при этом ощущение комфорта и домашнего уюта. Цветовые предпочтения – белый, в сочетании с яркими акцентами. Условие хозяйки квартиры – большое рабочее место на кухне, рабочее место для проверки домашних заданий. Так как семья часто принимает большое количество гостей, общим желанием было наличие обеденной зоны с достаточным количеством мест. Также особым пожеланием было создание зоны для удобного просмотра фильмов и хранения коллекции.

Ознакомившись с условиями заказчика, автором проекта был сделан функциональный анализ помещения, разработано концептуальное решение, позволившее объединить все элементы интерьера в единую целостную систему. В задачи автора входило создание в квартире максимально свободного пространства без потери при этом взаимосвязи отдельных элементов интерьера. Это было решено с помощью практического отсутствия декора и достаточно минималистичной и трансформируемой мебели в стиле «лофт». Но, несмотря на лаконичную мебель и наличие глянцевых поверхностей, интерьер не теряет ощущение уюта за счет гармоничного цветового решения. За счет отказа от стандартных проемов и дверей, которые двигаются вдоль стен, появляется возможность игры с пространством, благодаря чему можно изменять помещение по назначению (домашний кинотеатр).

Одной из главных задач было обыграть фундамент печи, который располагался в центре помещения, эта проблема была решена с помощью объединяющей конструкции, которая образует систему двустороннего электрического камина. Двусторонний камин – довольно креативная идея для камина. Пламя можно наблюдать с нескольких сторон. Помимо эстетической функции двусторонний камин обладает еще и свойством визуально разделять помещение на две условные части. Двусторонний камин визуально увеличил маленькое пространство, а также внес в него нотки декора: находясь в каждой из комнат, вы можете любоваться прекрасным пламенем огня.

Состав проекта:

1. Обмерный план М 1:50.



- ИНТЕРЬЕР КВАРТИРЫ**

ПРОЕКТИРОВАНИЕ: Виктория А.С. (р. 120)

ИЗОБРАЖЕНИЯ: Ирина Колесникова (р. 110)

Помещения (кв.м.)	
А	спальня 10,00
Б	кухня 10,00
В	гостиная 10,00
Г	ванная 5,00
Д	коридор 5,00
Е	спальня 10,00
Ж	ванная 5,00

Общая площадь: 60,00 кв.м.

## ТЕХНОЛОГИЯ

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ОБЩЕЖИТИЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ И АСПИРАНТОВ  
НА 600 МЕСТ ПО УЛ. МОКРУШИНА (Г. ТОМСК)»**А.С. Щербakov

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Г.В. Коблашова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: antonscherbakovtsk@gmail.com

**“THE DORMITORY FOR STUDENTS AND GRADUATES FOR 600 PEOPLE”**A.S. Scherbakov

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. G.V. Koblashova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: antonscherbakovtsk@gmail.com

**Annotation.** The suggested project “The dormitory for students and graduates for 600 people” aims at creation of conditions for students. The dormitory is located in the newly developed campus. The designed area includes social space, parking, sport grounds and planting of greenery.

В современном обществе престиж университета складывается помимо набора специальностей, состояния материально-технической базы и преподавательского состава, востребованности выпускников у работодателей ещё и предоставлением достойных условий для обучения и проживания.

В последние годы государство всё чаще обращает внимание на развитие студенческих кампусов на базе существующих ВУЗов. Это и является одним из направлений повышения уровня образования и формирования новых стандартов в решении обустройства быта учащихся.

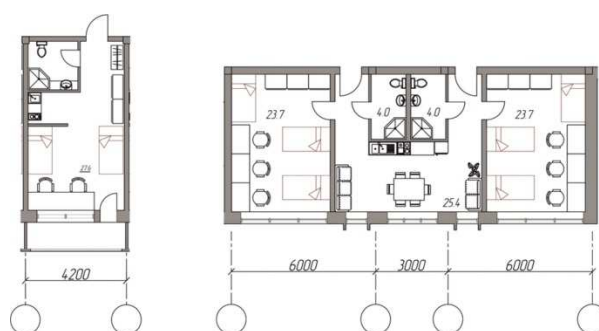


Рис. 1. Планы типовых секций: слева – для аспирантов; справа – для студентов

В проекте «Общежитие для студентов и аспирантов на 600 мест» была поставлена задача обеспечить максимально комфортные условия для сна и отдыха, индивидуальных занятий, приготовления и приёма пищи, личной гигиены, а также разработка благоустройства прилегающей территории. Общежитие размещено в предполагаемом студенческом городке. Проектируемый участок включает в себя общественное пространство, временную парковку для личных автомобилей учащихся, спортивные площадки, озеленение.

Основной целью стало формирование различных блок-ячеек для проживания студентов, аспирантов и молодых преподавателей, отвечающих потребностям каждого индивида, а также уход от сложившихся десятилетиями типовых образных стереотипов в архитектуре этих объектов.

С конструктивной точки зрения была выбрана коридорная планировочная схема. Сооружение имеет переменную этажность, самая высокая часть – 14 этажей, низкая – 11. Первый этаж образован своеобразной входной группой и включает в себя спортивный зал, кафе-столовую, помещения для собраний, компьютерный класс. На типовом этаже располагается 6 блок-секций на 6 человек каждая (всего 36 мест), 9 двухместных ячеек (всего 18 мест) и 2 класса для самоподготовки.

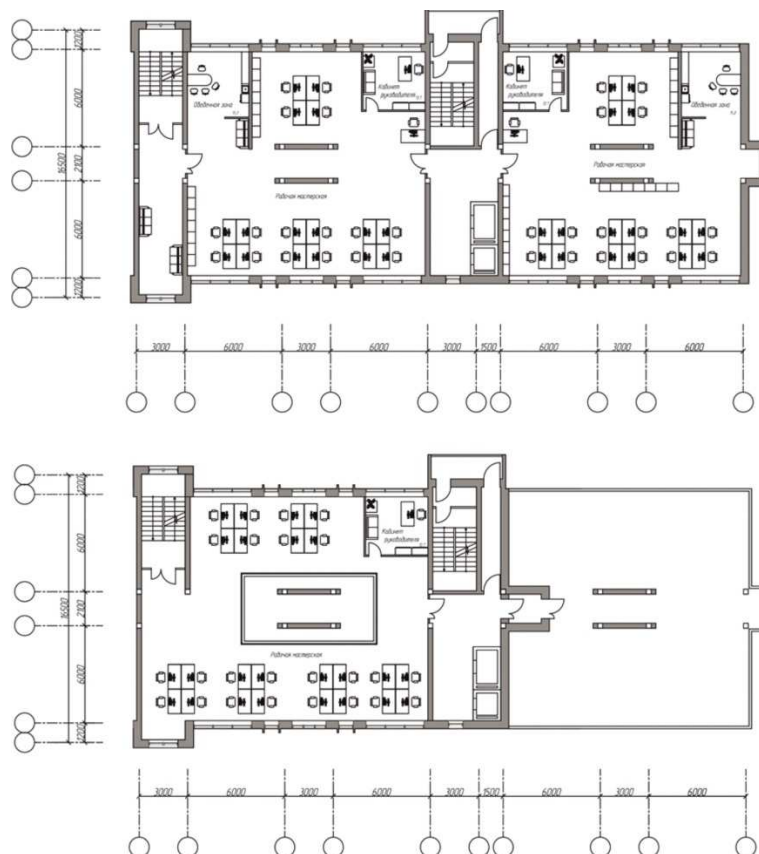


Рис. 2. План архитектурно-художественной мастерской

В свою очередь типовая блок-секция включает две комнаты на 3 человека, при каждой имеется отдельный санузел и общая зона приготовления и приёма пищи. Особенностью архитектурно-планировочного решения секции для аспирантов стало компактное сочетание кухонной, рабочей, спальной зон и совмещенного санузла.

На последнем этаже располагается двусветная архитектурно-художественная мастерская. Включение её в состав помещений общежития обусловлено дальнейшим взаимодействием профессиональных архитекторов и студентов. Из неё осуществляется выход на эксплуатируемую кровлю, которая служит террасой в летний период.

В целом архитектура выполнена в стиле «осовремененного конструктивизма» с применением органических материалов и вертикального остекления в зоне классов самоподготовки, для обеспечения оптимального естественного освещения.



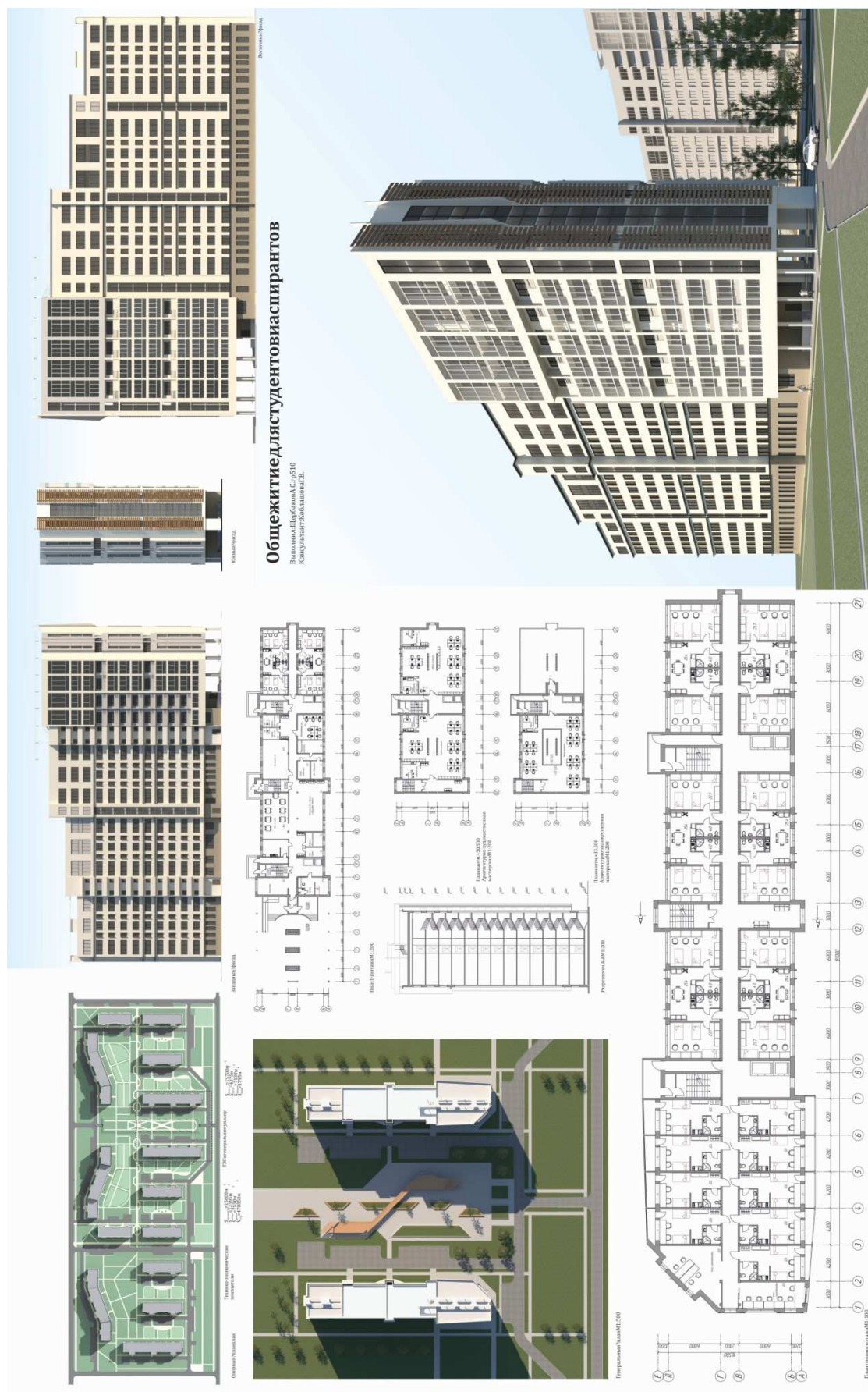


Рис. 3. Графическое изображение конкурсного проекта «Общежитие для студентов и аспирантов на 600 мест», автор проекта А.С. Щербаков, руководитель доцент, канд. арх. Г.В. Коблашова

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛОЙ ДОМ СРЕДНЕЙ ЭТАЖНОСТИ»

А.И. Фоминых

Научный руководитель: ст. преподаватель С.М. Ремарчук

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: nate\_grey@sibmail.com

## RESIDENTIAL BUILDING MID-RISE

A.I. Fominykh

Scientific Supervisor: Senior lecturer S.M. Remarchuk

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: nate\_grey@sibmail.com

**Annotation.** The project "Residential building mid-rise" was done under the schedule of the educational process of the discipline "Architectural design" in the 3rd year. Place under the projected land was set in one of the existing residential areas in Tomsk. Now here are the dilapidated houses and other objects of small architectural value for the city.

Within the course design had to:

- develop a master plan for the site, taking into account insolation of apartments and yard space;
- analyze the existing planning scheme and offer their own solution, corresponding modern requirements;
- offer the original spatial decision of a residential building with elaborate of facades, perspectives and specific paintings.

Проект «Жилой дом средней этажности» выполнен в рамках графика учебного процесса по дисциплине «Архитектурное проектирование» на 3 курсе. Место под проектируемый участок было задано в одном из существующих жилых районов г. Томска. Сейчас на участке расположены ветхие дома и другие объекты, представляющие малую архитектурную ценность для города.

В рамках курсового проектирования нужно было:

- разработать генеральный план участка с учетом инсоляции квартир и дворового пространства;
- проанализировать существующие планировочные схемы и предложить свое решение, соответствующее современным требованиям;
- предложить оригинальное объемно-пространственное решение жилого дома с проработкой фасадов, перспективы и видовых картин.

Технико-экономические показатели:

1. Площадь территории – 10800 м<sup>2</sup>
2. Общая площадь – 3960 м<sup>2</sup>
3. Жилая площадь – 2800 м<sup>2</sup>
4. Строительный объем – 11000 м<sup>3</sup>

Состав проекта:

1. Ситуационная схема
2. Генеральный план М 1:500
3. Перспективное изображение
4. Фасады М 1:200
5. Разрез 1:200
6. План первого этажа М 1:100
7. Планы типовых этажей М 1:200
8. Планы квартир М 1:50
9. Видовые картины.

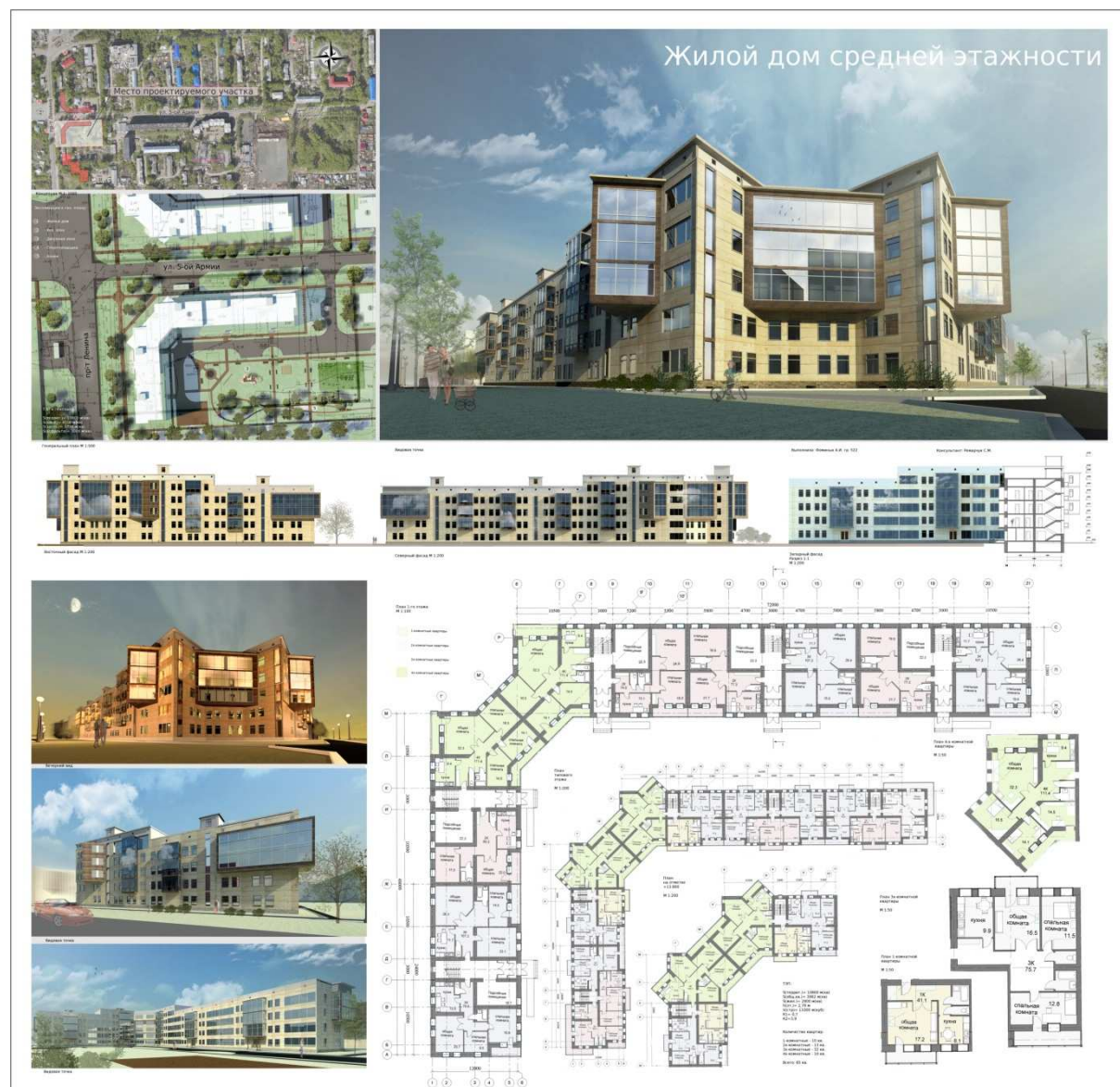


Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Жилой дом средней этажности», автор проекта А.И Фоминых, руководитель ст. преподаватель С.М. Ремарчук



**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ  
«МНОГОКВАРТИРНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ В ГОРОДЕ НОВОСИБИРСКЕ»**

В.А. Филатов

Научный руководитель: доцент, канд. искусствоведения М.И. Акимова  
Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин),  
Россия, г. Новосибирск, ул. Ленинградская 113, 630008  
E-mail: Slavynofill@mail.ru

**APARTMENT BUILDING IN THE CITY OF NOVOSIBIRSK**

V.A. Filatov

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Art History M.I. Akimova  
Novosibirsk State University of Architecture Civil Engineering (Sibstrin),  
Russia, Novosibirsk, Leningrad st., 113, 630008  
E-mail: Slavynofill@mail.ru

***Annotation.** The projected house is located on a site in the city of Novosibirsk, limited by streets Kostychev, Rimsky-Korsakov 3rd per., Serafimovicha 3rd per., St. Steppe. Architectural and artistic solution involves the creation of a modern, attractive image, designed to develop the existing building. Volume -planning decisions – four sections on 12 floors, 10 of which are inhabited. The 11th floor is a technical floor, and the 12th is a winter garden. Each section has its own separate entrance from the courtyard. Constructive solution – monolithic reinforced concrete frame. On the territory of the house is a multi-level underground parking lot, playground, basketball court. Debris removal is performed using tanks in the territory of the house.*

Проектируемый жилой дом располагается на участке в городе Новосибирске, ограниченном ул. Костычева, Римского-Корсакова 3-й пер., Серафимовича 3-й пер., ул. Степная. Архитектурно-художественное решение предполагает создание современного, привлекательного образа, призванного развить пространство сложившейся застройки. Объемно-планировочное решение – четыре секции по 12 этажей, 10 из которых жилые. На 11-м этаже находится технический этаж, а на 12-м – зимний сад. Каждая из секций имеет свой отдельный вход с внутреннего двора.

На жилых этажах запроектированы квартиры различной площади: квартиры-студии площадью от 41,8 м<sup>2</sup>, однокомнатные квартиры площадью от 52,6 м<sup>2</sup>, двухкомнатные площадью от 92,4 м<sup>2</sup>, трехкомнатные площадью от 110,2 м<sup>2</sup>, четырехкомнатные площадью от 129,4 м<sup>2</sup>. При проектировании были соблюдены все нормы, обеспечивающие доступную среду для людей с ограниченными возможностями.

Конструктивное решение – монолитный железобетонный каркас. Сетка колонн принята нерегулярной с учетом архитектурно-планировочных решений. Наружные стены из кирпича – 250 мм, наружная отделка – вентилируемый фасад, межкомнатные перегородки из кирпича – 120 мм, межквартирные из кирпича – 250 мм. Лестницы и пандусы запроектированы монолитными железобетонными из бетона класса В25.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

На территории дома находится многоуровневая подземная парковка, детская игровая площадка, баскетбольная площадка, спортивная площадка. Удаление мусора производится с помощью баков находящихся на территории дома.



## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЖИЛАЯ ГРУППА, КАК ЭЛЕМЕНТ ЗАСТРОЙКИ ГОРОДА»

К.Д. Терентьев

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Г.В. Коблашова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: kostyawonderg@gmail.com

## LIVING COMPLEX

K.D. Terentev

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. G.V. Koblashova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: kostyawonderg@gmail.com

**Annotation.** *A comprehensive approach to the integration of various characteristics of buildings is on the basis of the modern architectural urban design; and in each case it is necessary to choose those which subsequently will determine the choice of any composite formulae. Therefore, an important aspect of the organization of the external living environment is to ensure conditions for a comfortable living and people's communication. Thus, the main objective of the project, performed on 4<sup>th</sup> course, was the creation of an environment that would meet the current requirements in the offered southern part of the city of Tomsk within the existing building codes of the Russian Federation.*

*In accordance with the design assignment it was necessary to apply a number of different sections of houses, consisting of different types of apartments. In turn, the house territory had to contain all kinds of areas for different age groups and provide the residents of homes with calculated amount of parking spaces.*

В основе современного архитектурно-градостроительного проектирования лежит всесторонний подход к учету взаимосвязи разнообразных характеристик застройки, и в каждом отдельном случае необходимо «отобрать» те из них, которые впоследствии и определяют выбор того или иного композиционного решения. Поэтому важным аспектом организации внешней жилой среды становится обеспечение условий для комфортного проживания и общения населения. Таким образом, основной целью проекта, выполненного на 4 курсе, стало формирование такой среды, которая отвечала бы современным требованиям на предложенной в южной части г.Томска территории в рамках действующих строительных норм РФ.

В соответствии с заданием на проектирование необходимо было применить ряд различных секций жилых домов, состоящих из разных типов квартир. В свою очередь, придомовая территория должна была содержать все виды площадок для различных возрастных групп, и обеспечить жителей домов расчетным количеством парковочных мест.

В результате анализа прилегающих территорий и сложившейся окружающей застройки выяснилось, что искомый участок соседствует производственными и административными зданиями и достаточно удален от жилых домов по ул. Мокрушина. Поэтому этот участок был принят за рядовой, размещенный

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

замкнуто, без каких либо физических и визуальных контактов, внутри довольно «запущенной» зоны городского района.

Тогда и возникло решение сформировать пространственную структуру из трех повторяющихся жилых образований, связанных между собой группами активного отдыха населения. При этом дворовые территории образовали «интимные» зоны для более узкого круга проживающих и закрыли их от «неблагоприятной среды» промышленных объектов жилыми корпусами с севера, при этом раскрыв их на юг.

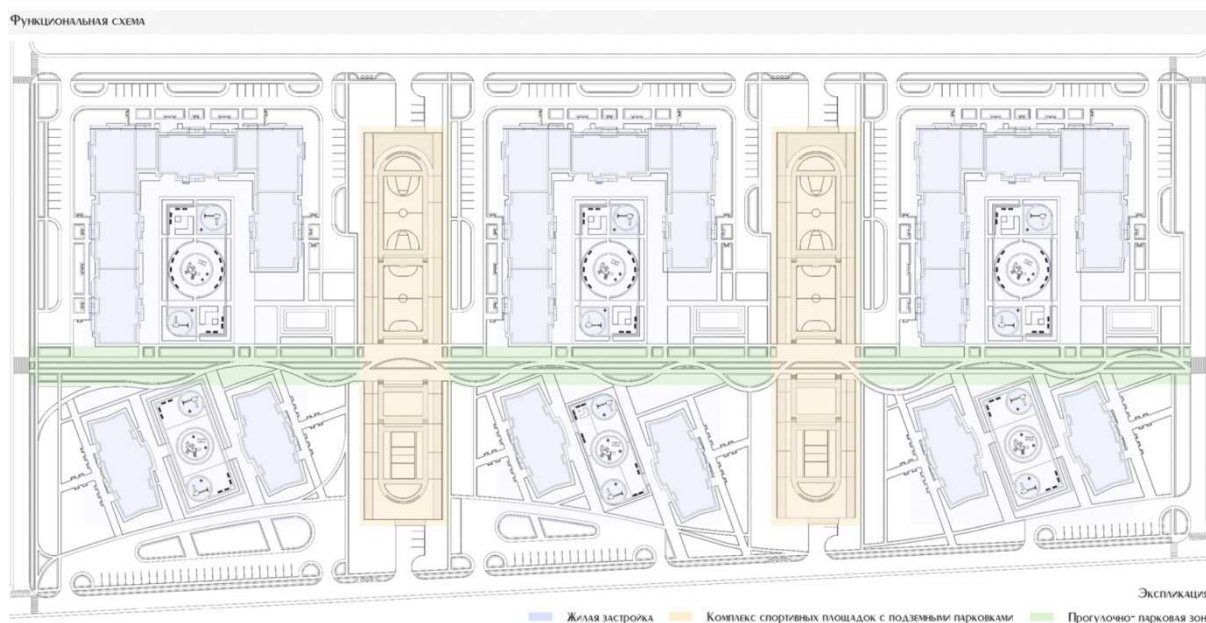


Рис. 1. Функциональная схема

Ориентация жилых домов осуществляется с учетом максимального времени инсоляции жилых помещений. Внутри образовавшихся дворовых пространств располагаются детские площадки для разных возрастных групп, а также места досуга для пожилых жителей. Для достижения требуемого санитарного уровня в каждом дворе (с учетом норм) предусмотрена площадка для выгула собак. В каждом жилом образовании предусмотрено два вида парковок: для временного хранения (вблизи жилых домов), и подземные – для длительного хранения автомобилей с необходимым количеством машиномест. Чтобы максимально использовать полезную площадь придомового пространства, на кровлях подземных парковок запроектированы комплексы спортивных площадок для игровых видов спорта, а также беговые и велодорожки.

Принципиально важным в данном решении является уже заложенная изначально возможность поэтапного инвестирования и строительства объекта, состоящего из трех одинаковых «градостроительных комплексов». Это достаточно рационально в стесненных условиях выданной площадки, соседствующей с лесопарковым массивом, который хотелось бы максимально сберечь, ведь в проекте он композиционно объединяет по южной кромке участка придомовые территории и спортивно-досуговые зоны между собой обширной прогулочно-рекреационной территорией.





**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ГОСТИНИЦА \*\*\*\* НА 300 МЕСТ В ПРИГОРОДЕ Г. ТОМСКА»**A.A. Сергеева

Научный руководитель: ассистент О.А. Глушенкова

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: ann\_kem@mail.ru

**THE HOTEL \*\*\*\* FOR 300 PEOPLE IN THE SUBURB OF TOMSK-CITY**A.A. Sergeeva

Scientific Supervisor: Assistant O.A. Glushenkova

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: ann\_kem@mail.ru

***Annotation.** The territory under construction of hotel is located in the suburb of Tomsk in the village of Bogashevo, near the airport. On a site of hotel complex the convenient entrance, temporary parking lots, park zones are provided, and also in 200 meters from the building there is a picturesque lake. The bulk of the hotel represents the inclined glass rectangular block with a rectangular cut in the central part. The hotel complex in the plan has a rectangular shape the size of 86×34 m. On the first floor is located a gym, the pool with locker room, branch of the bank, and also a block of service premises. On the next floor there are business-center with conference rooms, the SPA center, a hairdressing salon, a children's zone, restaurant in two levels on the top floors. There are different kinds of living rooms: up economy class to luxe. On each floor the room of the manager on duty, linen and kitchen compartments are designed. The project provided availability to physically challenged: special rooms on the ground floor (double one – for disabled people with attendants), ramps and elevators on stairs. The frame and monolithic constructive scheme with building core witch are strongly built-into the base at the expense of what the design reliably keeps, is applied into the project.*

В настоящее время с внедрением новых технологий в строительстве и архитектуре, города все больше стремятся к созданию своего собственного архитектурного образа: со строительством высотных жилых зданий возводятся уникальные сооружения общественного назначения, играющие большую роль в формировании облика города. Гостиницы – одни из самых интересных и узнаваемых объектов в структуре городской среды. Гостиничные здания и комплексы являются одновременно и жилыми, и общественными сооружениями в общей классификации зданий. Они предназначены для кратковременного проживания людей и соответствующего обслуживания бытовых и культурных потребностей, поэтому к проектированию гостиниц предъявляются высокие требования.

Целью данного проекта было создание уникального образа здания гостиницы, решение планировочных задач и поиск наиболее рациональной конструктивной схемы, отвечающей современному уровню индустриализации.

При проектировании были решены следующие задачи:

– обеспечение к зданию гостиницы удобных подъездов и проезда для пожарной машины;



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

– оснащение территории гостиничного комплекса временными парковками для автомобилей посетителей и персонала, зонами для стоянки такси, отдельными местами для инвалидов, остановками для общественного транспорта и автобусов;

- доступность для маломобильных групп населения;
- рациональное зонирование территории;
- удобная организация приемно-вестибюльной группы;
- ранжирование номеров по уровню комфортности;
- подбор рациональной конструктивной схемы.

Проект «Гостиница\*\*\*\* на 300 мест, в пригороде г. Томска» выполняется в рамках графика учебного процесса по дисциплине «Архитектурное проектирование» на 5 курсе. В проекте представлена гостиница первого разряда общего типа. Территория под строительство гостиничного комплекса располагается в пригороде г. Томска, в селе Богашево. Главным преимуществом данного участка является его удобное расположение – удаленность от центра города со сложившейся исторической застройкой зданий малой и средней этажности, приближенность к транспортной магистрали и зданию аэропорта. Эти факторы позволяют поставить «яркий акцент» на въезде в город. На участке гостиничного комплекса предусмотрены удобный подъезд, временные парковки, парковые зоны, фонтан напротив главного входа, а так же в 200 метрах от здания находится живописное озеро.

Объем здания гостиницы представляет собой наклоненный стеклянный параллелепипед с прямоугольным «вырезом» в центральной части. Благодаря остеклению фасадов, в зависимости от погодных условий, всегда по-разному воспринимается внешний облик сооружения. Солнцезащитные стекла на южном фасаде препятствуют излишнему проникновению солнечных лучей в помещение, поэтому летом в помещениях не так жарко, контрастность и яркость освещаемых предметов меньше. В центральной части стеклянного объема располагаются смотровые площадки, откуда открывается вид на пейзажи пригорода Томска.

Гостиничный комплекс в плане имеет прямоугольную форму размерами 86×34 м. На первом этаже располагаются бассейн и тренажерный зал с раздевалками, отделение банка, а так же блок служебных помещений. На последующих этажах – бизнес-центр с конференц-залами, SPA-салон, парикмахерская, детская зона, ресторан в два уровня на верхних этажах. Блок помещений жилой группы гостиницы представлен номерами разного уровня комфортности: от эконома класса до класса люкс. Функционально номера разделены на следующие зоны: рабочая, зона сна, зона отдыха и столовая. На каждом жилом этаже предусмотрены служебные помещения: комната дежурного администратора, бельевые и кухонные отсеки. Проектом предусмотрена доступность для маломобильных групп населения: специальные номера на первом этаже (двухспальные – для инвалидов с сопровождающими), пандусы и подъемники на лестницах.

В здании гостиницы применена каркасно-монолитная конструктивная схема со стволами жесткости (ими являются лестнично-лифтовые узлы), которые прочно защемлены в фундаменте, что обеспечивает жесткость и устойчивость конструкции.

Состав проекта: ситуационная схема, генеральный план, фасады, планы этажей, перспективное изображение объекта, разрезы, характеристика номеров гостиницы.

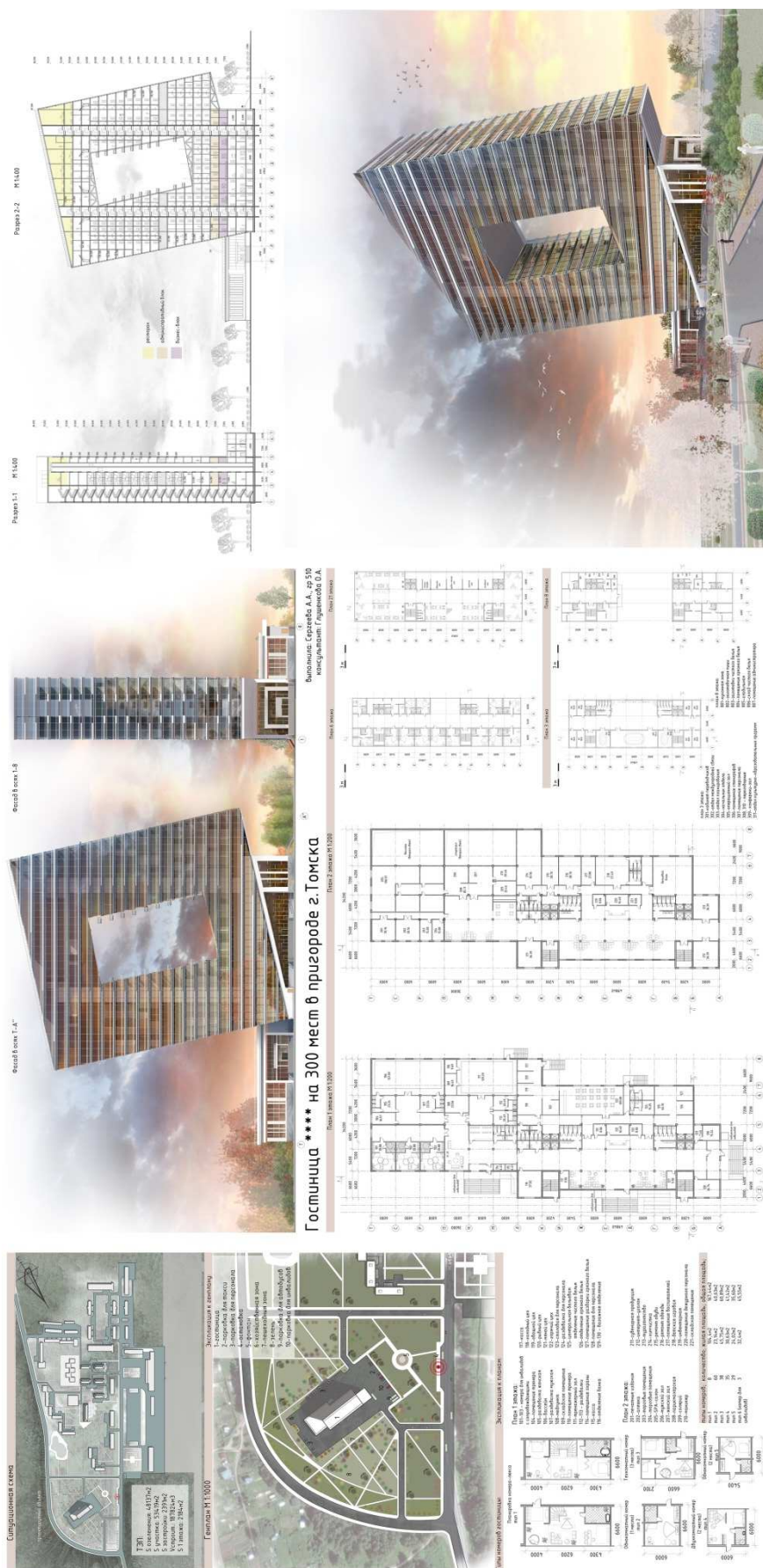


Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Гостиница \*\*\* на 300 мест в пригороде г. Томска» автор проекта А.А. Сергеева, руководитель ассистент О.А. Глушенкова

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «БЕЗЛИФТОВЫЙ 4-Х ЭТАЖНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ  
НА КУЗНЕЧНОМ ВЗВОЗЕ (Г. ТОМСК)»**А.О. Полякова

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Г.В. Коблашова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г.Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: MADAMANAP1992@yandex.ru

**4-STOREYED BUILDING WITHOUT ELEVATOR  
ON KUZNECHNIY VZVOZ**A.O. Polyakova

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. G.V. Koblashova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: MADAMANAP1992@yandex.ru

***Annotation.** The middle-storeyed house is the leading type of residential building in modern city development. The advantages of this type of building are the speed of erection, reasonable cost of apartments, different configuration of block sections, the economic use of yard area, and even fewer cases of vandalism. Projected house is located along Kuznechniy Vzvoz. The house is a volume-planning structure, which, on the one hand, looks like a house of the section type, on the other hand, is blocked. A residential building consists of two types of blocks in which there are six apartments. The total middle-storied building contains 24 apartments. The color palette of the building is made in limited colors. The bright accents emphasize the shape of the building. It should be noted that the application of green architecture, that are green roofs and interior garden on the top floors of apartments is included. Especially in Tomsk these houses became widespread, they fit harmoniously into the surrounding of the historical buildings.*

Проектирование и строительство жилья – важнейшая часть социальной политики нашей страны. В условиях достаточно дорогостоящего возведения индивидуального жилища и, по сравнению с ним, экономичной многоэтажной высокоплотной застройки «многоквартирники» без лифтов, с точки зрения усреднённых показателей комфорта и цены, всё чаще демонстрируют свою «выгоду». Дом средней этажности, благодаря ценностным характеристикам (разнообразию планировочных структур, хорошим технико-экономическим показателям и градостроительной манёвренности), занимает одно из ведущих мест в современной застройке г. Томска.

Проект выполнен на 3 курсе в рамках учебного плана специальности 270301 «Архитектура».

Проектируемый жилой дом расположен вдоль Кузнечного взвоза. С северо-востока он граничит с пер. Макушина, с юго-запада – пл. Соляной. При формировании генерального плана участка необходимо было:

- обеспечить нормативную инсоляцию дома и его участка;
- организовать удобные парковочные места;

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

- сформировать игровые площадки для детей различного возраста с учётом минимальных расстояний от их границ до окон жилого здания;
- разместить площадку для отдыха взрослого населения;
- обеспечить условия пожаробезопасности путём организации проезда вокруг дома;
- включить в участок дома спортплощадку и требуемое озеленение;
- организовать хозяйственную зону (на расстоянии не далее 100 м от самого дальнего подъезда, и не ближе 20 м от окон домов).

Основные задачи проекта: грамотно разместить 4-х этажный жилой дом в исторической застройке города; создать требуемые условия проживания для различных семей, а также удобную планировку квартир для людей с ограниченными возможностями; обеспечить применение современных материалов.

Таким образом, разработанный четырёхэтажный блок-секционный дом представляет собой объёмно-планировочную структуру, состоящую из квартир, объединённых одним лестничным узлом. В то же время он напоминает дома блокированного типа своей ритмичной композицией, ограниченным числом этажей, делением на повторяющиеся элементы с наличием общей стены между ними. Именно такой приём используют тогда, когда необходимо придать зданиям градостроительную манёвренность, которая позволит оптимально гибко вписать их в конкретную застройку и в окружающую среду в целом.

Дом состоит из четырёх блок-секций с тёплым чердаком. Здесь применены блок-секции двух видов: первая содержит 4- и 6-комнатные квартиры в двух уровнях; вторая – 3- и 5-комнатные. В каждом блоке размещено шесть квартир. В целом 24 квартиры в доме.

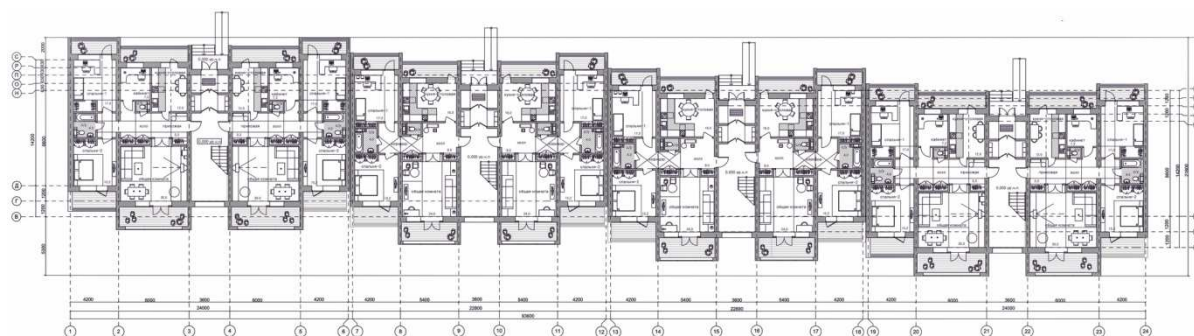


Рис. 1. План первого этажа

Конструктивное решение представляет собой систему с несущими поперечными стенами с шагом в осях – 3,6м, 4,2м, 6,0м. Высота этажей от пола до потолка – 3,30 м. Благодаря такой схеме, появилась возможность сместить этажи относительно друг друга и сформировать террасы в виде «выступов» и «западаний» на фасаде.

Функционально-планировочная организация квартиры «выстроена» на основе протекающих в ней бытовых процессов, с использованием двухчастного зонирования. Общесемейная зона (активная) формируется на первом уровне квартиры, а зона индивидуального пользования (тихая) расположена либо в глубине квартиры, либо вынесена на второй её уровень (4 этаж). Вариативность квартир достигается за счёт уменьшения площади балконов и лоджий с каждым последующим этажом.

Применение метрической и ритмической «игры» пропорций балконов, лоджий, блок-секций, а также «игры» цвета, основанной на контрастах и нюансах, направлено на создание особой эстетики жилища.



Необходимо отметить и включение «зелёной архитектуры», то есть устройства зелёной кровли и зимнего сада на последних этажах квартир.



Рис. 2. Главный юго-восточный фасад

Дома средней этажности получили большое распространение и в Томске и, зачастую, гармонично вписаны в окружающую застройку, сложную по функциональному содержанию, ландшафту и исторически сложившимся характеристикам территорий нашего города.



Рис. 3. Графическое изображение конкурсного проекта «Безлифтовый 4-х этажный жилой дом на Кузнечном взвозе (г. Томск)», автор проекта студ. III курса А.О. Полякова, руководитель доцент, канд. арх. Г.В. Коблашова

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ГОСТИНИЦА \*\*\*\* НА 300 МЕСТ В Г. ТОМСКЕ»**

О.А. Карякина

Научный руководитель: доцент, канд. арх. И.С. Ковалевская  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: olga.karyakina.tsk@gmail.com

**HOTEL \*\*\*\* 300 ROOMS IN TOMSK**

O.A. Karyakina

Scientific Supervisor: Associate prof., PhD of Arch. I.S. Kovalevskaya  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: olga.karyakina.tsk@gmail.com

***Annotation.** The hotel is located at the territory suggested by the Department. It is independent territory located close to Tomsk Bogashovo airport. Essentially it is a pine forest and there is a lake nearby. "Free" architectural-spacing and urban planning composition allowed forming the style of suburban hotel where it is possible to organize the most demanded services.*

Основной целью проекта, выполненного на 5 курсе подготовки архитекторов, стало закрепление навыков формирования многофункционального комфортного пространства гостиничного комплекса, отвечающего нормам проектирования и уровню классификации 4 звезды. Согласно заданию, местом для проектирования послужила территория, находящаяся вблизи аэропорта «Богашево». Для расположения объекта на местности сформулированы следующие условия: шумозащита от неизбежных технологических процессов расположенного по соседству аэропорта, а также создание комфортной рекреационной зеленой зоны вблизи гостиницы. Следуя установленным требованиям, здание гостиницы расположено у естественного водоема, а роль шумозащитного экрана выполняет зеленый буфер с многочисленными насаждениями перед гостиницей.

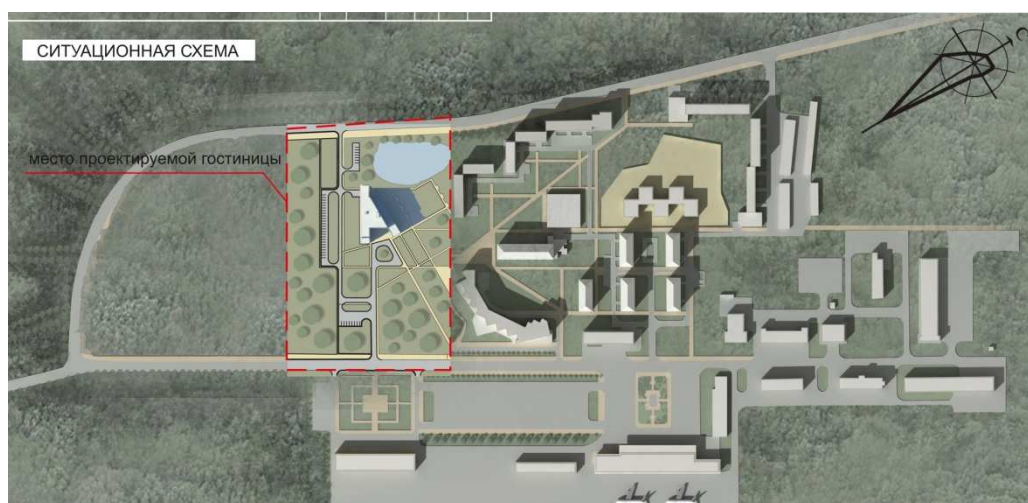


Рис. 1. Ситуационная схема с местом расположения проектируемой гостиницы



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Внутреннее пространство гостиницы функционально разбито на две зоны. Зона общественного обслуживания располагается на первых трех этажах здания и включает в себя такие помещения как: вестибюль, бюро приема и регистрации посетителей, бизнес-центр, ресторан, кафе, SPA-центр, бассейн, фитнес-центр, салон красоты, помещения администрации, а также детский центр. Помещения данной функциональной группы могут работать на посетителей гостиницы, а также удовлетворять потребности жителей близлежащих районов.

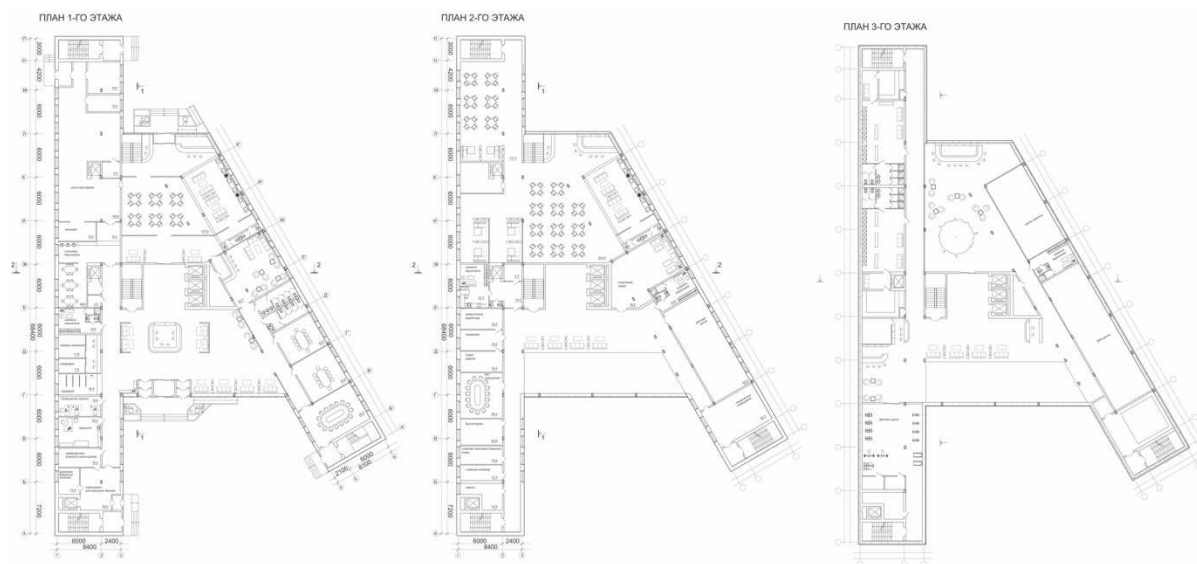


Рис. 2. Планы этажей общественного обслуживания проектируемой гостиницы

Цокольный этаж вмещает в себя мастерские для ремонта инвентаря и технического обслуживания оборудования, прачечную, хозяйственные помещения, склады инвентаря, мебели и оборудования, службу дезинфекции, а также комнату персонала.



Рис. 3. Планы типового и цокольного этажей проектируемой гостиницы

Жилая зона располагается в двух блоках галерейного типа по 7 и 11 этажей, соединенных между собой блоком вертикальных коммуникаций, а также рекреационным холлом с атриумом. На каждом из этажей предусмотрены номера различного уровня комфортности, помещения для персонала поэтажного обслуживания, а также в рекреационной зоне располагается бар-буфет.

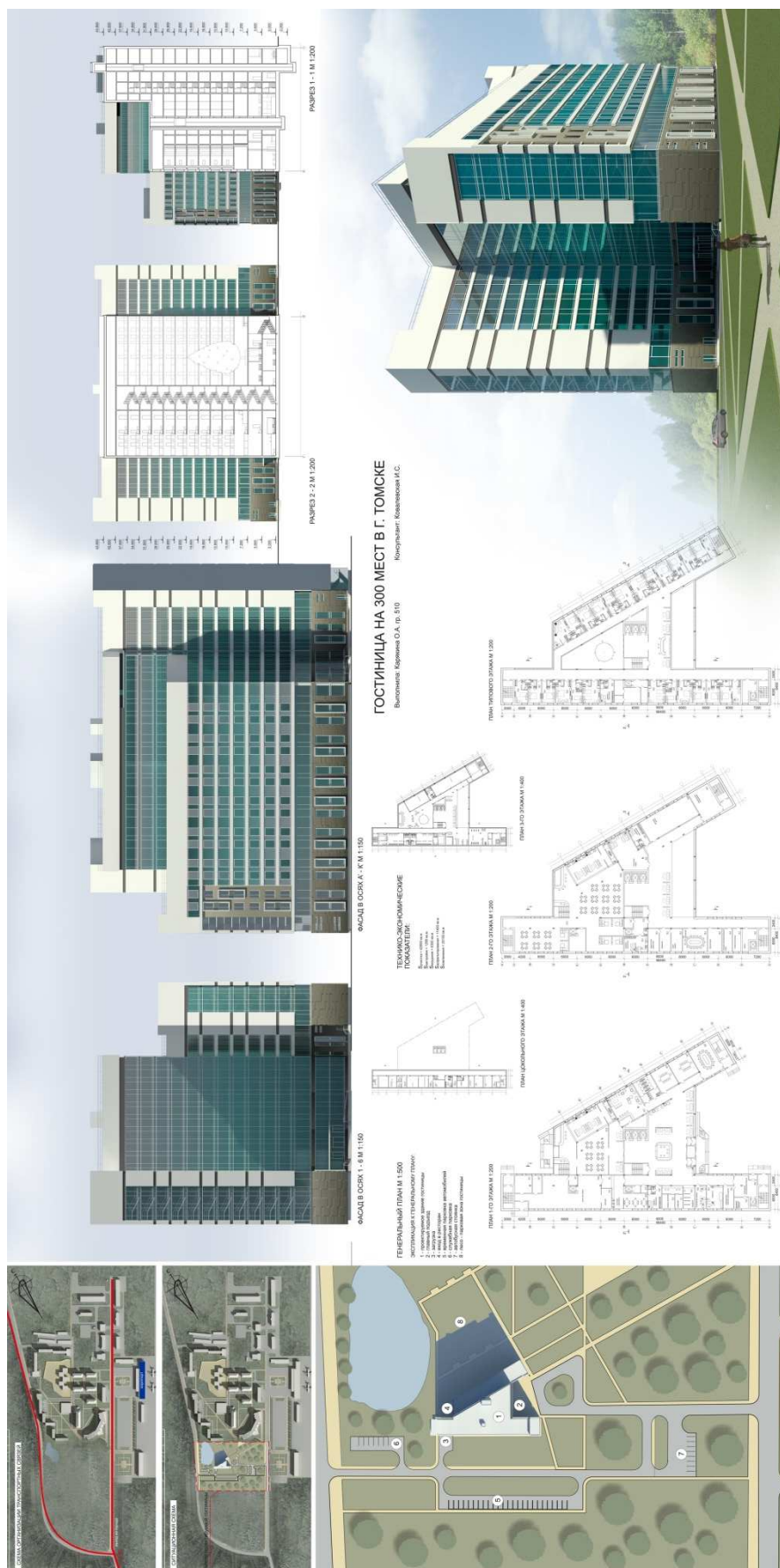


Рис. 4. Графическое изображение конкурсного проекта «Гостиница \*\*\*\* на 300 мест в г. Томске», автор проекта О.А. Карякина, руководитель доцент, канд. арх. И.С. Ковалевская

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «164-КВАРТИРНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ ПЕРЕМЕННОЙ ЭТАЖНОСТИ В  
Г. ТОМСКЕ»**А.О. Игрушкина

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Г.В. Коблашова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: a\_igrushkina@mail.ru

**164-APARTMENT LIVING HOUSE WITH VARIABLE HEIGHT IN TOMSK**A.O. Igrushkina

Scientific Supervisor: Associate prof., PhD of Arch. G.V. Koblashova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: a\_igrushkina@mail.ru

***Annotation.** The designed house is located on the previously developed territory in the southern part of Tomsk. The architectural solution is a combination of three living blocks of flats. Each one has its entrance from courtyard, and from outside facades. The advantage of this house is in submitting a wide range of modern conveniences for different types of families.*

В наше время вопрос, связанный с проектированием жилых зданий более чем актуален. Большинство современных многоэтажек в массовой застройке городов имеют типовую планировку.

Тем не менее, это самое выгодное для застройщиков и самое распространенное в России строительство. И именно такое жилье – с большим количеством квартир, – наиболее доступно и популярно среди населения.

К тому же, практически каждая семья сегодня имеет автомобиль, а иногда и не один, и проблема парковки для жителей многоэтажных домов с каждым годом становится все более острой. Люди оставляют свои авто под окнами, стараясь занять место поудобнее. Таким образом, дворовое пространство перестает быть «дворовым», превращаясь в одну беспорядочную и безобразную автостоянку, где, и пешеходу пройти составляет проблему, не говоря уже о маломобильных группах населения, которым самостоятельно попасть с улицы в свою квартиру составляет большую сложность. И данный проект предусматривает частичное решение озвученных проблем в части формирования жилой среды современного города.

Дом располагается на ранее разработанной территории жилой группы в южной части Томска на контактном с ул. Мокрушина участке. На первом этаже располагаются квартиры для людей с ограниченными возможностями. Входы в них оборудованы удобными пандусами, устроенными с внешних сторон дома. Это обеспечивает доступ на индивидуальное крыльцо с пешеходных транзитов. Квартиры для маломобильных групп населения имеют планировку, соответствующую современным нормам и требованиям. Габариты помещений позволяют человеку на коляске свободно перемещаться по своей квартире.

Также на первом этаже располагается парковка для жильцов с местами для автомобилей инвалидов и технические помещения для обслуживания личного транспорта. Таким образом, сформировался массивный стилобат, на кровле которого расположено внутридворовое пространство дома. Данное решение позволяет оградить его от беспорядочной парковки автомобилей, а также создать обособленную зону, включающую в себя: площадку для игр детей различного возраста с учётом минимальных расстояний от границ площадок до окон жилого здания и примыкающую к стилобату временную двухуровневую автостоянку.



*Рис. 1. Общий вид жилого дома: слева – вид с улицы; справа – вид с внутреннего двора*

В свою очередь, на прилегающей к дому территории разместились также дополнительные элементы благоустройства, такие как: детские игровые площадки, зона отдыха для взрослого населения, спортплощадки, зеленые насаждения, площадка для выгула собак, хозяйственная зона сбора бытовых отходов, а также в перспективе предусмотрено проектирование дополнительной крытой автостоянки для жильцов. Условия пожаробезопасности обеспечиваются путём организации противопожарного проезда вокруг дома.

Объемно-планировочное решение дома представляет собой сочетание трех жилых блоков 18, 14 и 10 этажей, каждый из которых имеет свой вход как из внутреннего двора (стилобата), так и с внешних сторон.

Начиная со 2-го этажа, в каждой секции запроектированы разные типы квартир: в 1-м блоке – 1- и 3-комнатные квартиры; во 2-м и 3-м блоках – 1-, 2-, 3- и 4-комнатные для разных по демографическому составу семей с различными по функциональной организации квартирами.

Здесь представлена широкая палитра просторных лоджий, выходящих на запад, юго-запад, юг и юго-восток. Даже в сибирских условиях это не снизит комфорт проживания, так как используются современные системы теплозащиты, отопления и вентиляции.

Удаление мусора со 2–18 этажей производится с помощью мусоропровода, мусорокамера которого находится на 2-м этаже. Это позволяет спецтехнике забирать отходы, заезжая во внутренний двор и не пересекаясь с парковками личного автотранспорта.

Преимущество этого дома заключается в предоставлении широкого спектра удобств для разных типов семей.





*Г.В. Коблашова*

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «17-ЭТАЖНЫЙ ЖИЛОЙ ДОМ  
В СОВРЕМЕННОЙ ЗАСТРОЙКЕ ПО УЛ. МОКРУШИНА»**С.В. Дондубон

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Г.В. Коблашова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: stas.dondubon@yandex.ru

**17-STOREY HOUSE IN MODERN AREA ON MOKRUSHINA STREET**S.V. Dondubon

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. G.V. Koblashova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Soljanaya sq., 2, 634003  
E-mail: stas.dondubon@yandex.ru

**Annotation.** *Political and socio-economic reforms were designed to take place in Russia to improve the well-being of Russian society, and that should be reflected on improvement of living conditions. The development of personal space for each individual in a separate apartment is one of these conditions, as the accommodation for human – it is the need for security and privacy.*

*The inclusion of organic building designed in earlier planning decision territory was the main objective in design, as well as the formation there most comfortable accommodation.*

*This object considered is located in the Kirov district on Mokrushina street in Tomsk in contact with a former industrial area.*

Происходящие в России политические и социально-экономические преобразования призваны повышать благосостояние российского общества, что должно отразиться, в конце концов, на улучшении условий проживания. И одним из этих условий становится развитие личного пространства каждого индивида в отдельной квартире, так как жилье для человека – это потребность в безопасности и приватности.

Основной задачей в проектировании стало органичное включение здания в разработанное ранее планировочное решение территории, а также формирование здесь максимально комфортного жилья.

Данный объект находится в Кировском районе г. Томска на ул. Мокрушина в контакте с бывшей промышленной зоной.

Объёмно-планировочное решение жилого дома представляет собой односекционное многоэтажное 17-этажное здание с пятью квартирами на этаже. Недалеко от входа в дом находится въезд в подземный гараж на 42 машиноместа, над которым размещена гостевая автостоянка. Здесь же расположена детская площадка. Гараж имеет сообщение со зданием через двойной тамбур, из которого через коридор мы попадаем в подвал, а далее по лестнице или на лифте – на лестничную клетку. Она оборудована пассажирскими и грузопассажирскими лифтами и мусоропроводом. Имеются две лестничные клетки –



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

внутридомовая и эвакуационная. Также в лестнично-лифтовом узле предусмотрена хозяйственная кладовая.

На каждом этаже расположено по пять квартир. Вход в подъезд оборудован пандусом. На первом этаже находятся колясочная, домоуправление с кабинетом управляющего, бухгалтерией и залом собраний. На отметке +27,000 расположен технический этаж с балконом по всему периметру для упрощения обслуживания и диагностики фасадов здания. На отметке +46,800 – двухуровневые квартиры с количеством от 3 до 5 комнат. Со второго уровня каждой квартиры предусмотрен пожарный выход. Козырёк на отметке +52,800 предохраняет балконы и террасы от осадков, а так же является завершающим элементом архитектурного облика здания. Максимальный выступ козырька составляет 7 м. Чердак – полупроходной. С верхних этажей открывается вид на лесные массивы. Вдали видна река Томь.

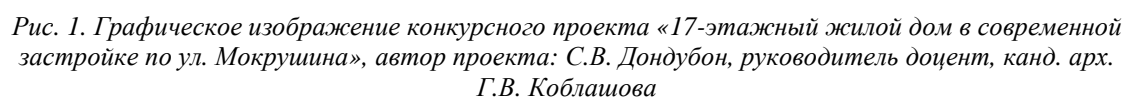
Наружные стены – из керамзитобетонных блоков с эффективным утеплением на основе комплексной теплоизоляционной системы. Каркас – из сборного железобетона. Внутренние перегородки – из керамзитобетонных блоков. Окна пластиковые с тройным остеклением. Кровля плоская с покрытием из двух слоев изопласта. Отопление центральное. Высота потолков – 3м. В доме 15 однокомнатных, 45 трехкомнатных и 15 четырехкомнатных квартир различной планировки, а также 5 двухуровневых квартир на последнем этаже. Общая площадь однокомнатных квартир – 74,0 м<sup>2</sup>, трехкомнатных – 111 и 131,9 м<sup>2</sup>, четырехкомнатных – 125,9 м<sup>2</sup>. В каждой квартире, начиная с 4-го этажа, имеется кладовая и 1-2 балкона. В двухуровневых квартирах есть выход на террасу. На балконах крепятся декоративные железобетонные и металлические панели, которые также являются перегородкой от излишнего солнечного излучения.

Цоколь здания облицован керамогранитной серой фактурной плиткой. Стены первого этажа выполнены рустовкой. Стены здания облицованы известняком. Потолочные свесы над балконами 4-5 этажей покрыты софитами из прочного пластика, окрашенного в текстуру дерева. Отделка квартир только из натуральных материалов, что создаёт в квартире благоприятные условия для здоровья человека.

Высотные дома, как правило, имеют и более экономичные и экологичные характеристики, поэтому в условиях дорогостоящей земли и загрязнённой окружающей среды они имеют преимущества перед другими видами жилья (например, на высоте 28 м концентрация выхлопных газов практически равна нулю, время инсоляции верхних этажей максимально продолжительное). К дополнительным плюсам данного типа домов можно так же отнести:

- отличный вид из окон;
- более чистый воздух (например, пыль от земли поднимается не выше 10–15 м вверх);
- пониженный уровень шума.

Благодаря таким характеристикам высотное жилищное строительство всегда будет востребовано на рынке недвижимости ещё и из-за растущего спроса на квартиры, особенно в крупных и крупнейших городах.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

## КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ГОСТИНИЦА \*\*\*\* НА 300 МЕСТ»

В.В. Воронов

Научный руководитель: доцент, канд. арх. И.С. Ковалевская  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: Vitaz\_cool@mail.ru

## HOTEL\*\*\*\* FOR 300 APARTMENTS

V.V. Voronov

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. I.S. Kovalevskaya  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: Vitaz\_cool@mail.ru

***Annotation.** At the present time modern hotel is a range of services for entertainment, recreation and a place for short-time housing, with maximum autonomy of life process. The main aim in the design of the hotel is these features and their functional connectivity, ease of communication, intuitive orientation, laconic manner and unique design solutions. This project measures up not only these requirements, but also contains quite a few interesting engineering and design solutions.*

Проект выполнен на 5 курсе в рамках учебного плана специальности 270301 «Архитектура» (тема «Гостиница \*\*\*\* на 300 мест»).

Представления о современной гостинице довольно резко поменялось за последние десятилетия, теперь это не просто место, где можно вынуждено скоротать ночь или пожить некоторое время. В настоящий момент это комплекс различных услуг, предполагающий максимальную автономию жизненного процесса. Помимо базовой функции гостиницы в качестве кратковременного жилья, обязательным атрибутом становится сфера питания и проведение активного, и спокойного досуга. Которые, в свою очередь, не являются предельными рамками в сфере обслуживания.

Главная задача при проектировании гостиницы предполагает учет этих особенностей, их функциональную взаимосвязь, удобство коммуникаций между различными сферами, интуитивная ориентация, лаконичный образ и уникальные проектные решения.

Проектируемый участок гостиницы расположен на юго-востоке г. Томска в живописном районе аэропорта в поселке Богашёво. Решение территориального зонирования принято исходя из градостроительных условий, основных транспортных потоков и пешеходных путей. Территория гостиницы композиционно и функционально связана с общим генеральным планом участка, имеет обособленную, но перетекающую в пространство застройки среду. Хозяйственно-бытовая зона отделена с одной стороны лесным массивом, а с другой стороны с помощью объемно-планировочного решения, тем самым позволяя отделить ее от основных людских потоков. Внешний вид гостиницы и планировочное решение акцентируют внимание на фоне окружающей застройки, как на развертке улицы, так и в генеральном плане.

Главная задача, при выборе объемно-планировочного решения, предполагает поиск уникального образа в соответствии со статусом четырех-звездочной гостиницы первого разряда. Типовые решения в данном случае не представляют интереса, поэтому для поиска образа основной опорой становится функциональная взаимосвязь с аэропортом. Поскольку прибывшему с рейса человеку в неизвестный для него город необходимо сообразить, куда двигаться, и где можно остаться на ночлег; командированному работнику в новом незнакомом пространстве, главной точкой для ориентации на местности может быть необычный и запоминающийся вид гостиницы, смотрящий и «указывающий» в сторону города. Чтобы подчеркнуть взаимную функциональность аэропорта и гостиницы, внешний облик должен быть связан с тематикой полетов. Основой для реализации этого концепта послужило наблюдение за вращающейся турбиной двигателя самолета, где одна лопасть слегка накладывается на соседнюю, а их изгиб придает эффект движения. Композиция объема состоит из врезанного параллелепипеда в треугольную призму с повернутыми блоками высотой 2-3 этажа, достигая эффекта движения, здесь совмещается динамичность и статичность композиции.



*Рис. 1. Генеральный план*

Объемно-планировочное решение состоит из трех блоков разной этажности, каждый из которых обладает отдельными функциями, благодаря этому достигается четкое зонирование номеров и общественной зоны на первом и втором этаже. В административном и жилом блоке применена коридорная и башенно-галерейная планировочная схема с центральным треугольным атриумом на всю высоту многоэтажного блока, освещаемым зенитным фонарем, с возможностью размещения высокой растительности. Жилая часть состоит из номеров высшего, первого, второго и третьего разрядов, из которых 80 % являются одноместными и двухместными. Вдоль фасадов центральной башни размещены одно- и двухместные номера; фасады завершаются на углах номерами класса люкс с панорамным видом. Также предусмотрены номера для маломобильных групп населения. Общественная часть делится на 3 зоны: спортивная (бассейн, тренажерный зал, фитнес зал, помещение для игр в настольный теннис и универсальный зал); культурно-развлекательная (ресторан, бар, танцплощадка, фито-бар, кафе быстрого питания); лечебно-оздоровительная зона (СПА-центр). Культурно-развлекательная зона имеет возможность свободной планировки ввиду большого пролета, позволяя организовывать культурно-массовые мероприятия. Вестибюльная группа является связующим буферным звеном между жилой и общественной зонами, где расположены главные элементы обслуживания.



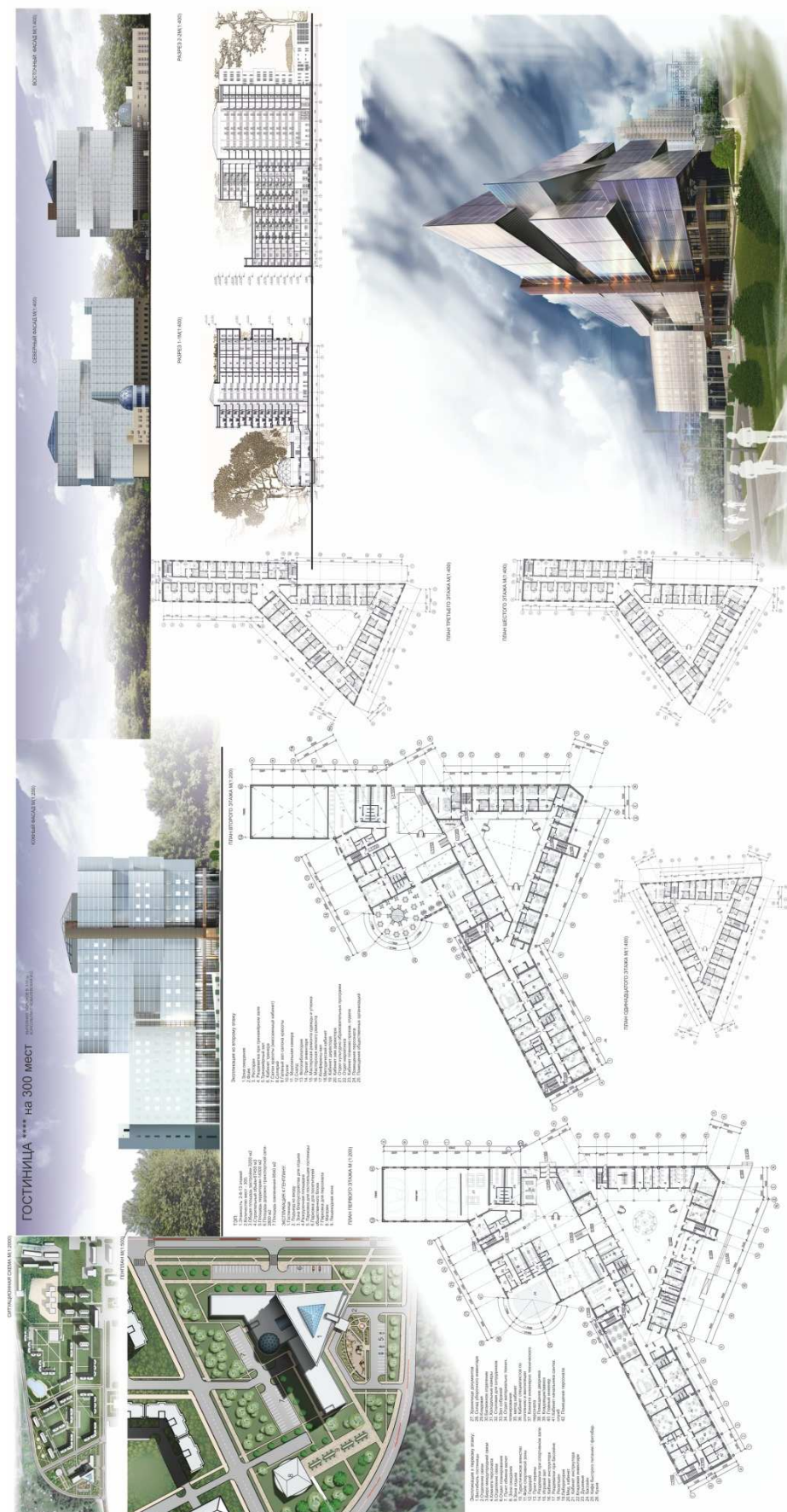


Рис. 2. Графическое изображение конкурсного проекта «Гостиница \*\*\*\* на 300 мест», автор проекта В.В. Воронов, руководитель доцент, канд. арх. И.С. Ковалевская

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ГОСТИНИЦА \*\*\*\* НА 350 МЕСТ  
ТОМСКАЯ ОБЛАСТЬ, СЕЛО БОГАШЕВО»**А.Г. Андреева

Научный руководитель: ассистент О.А. Глушенкова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: ol.glushenkova@mail.ru

**HOTEL \*\*\*\* WITH 350 SEATS  
TOMSK REGION, VILLAGE BOGASHEVO**A.G. Andreeva

Scientific Supervisor: Assistant O.A. Glushenkova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: ol.glushenkova@mail.ru

***Annotation.** The project "Hotel \*\*\*\* for 350 places" was performed according to the 5<sup>th</sup> year curriculum in the subject of "Architectural Engineering". For design the village of Bogashevo of the Tomsk region near the airport was chosen as the territory at distance of 600 m from the airport building. The adjacent territory of hotel has the developed infrastructure: convenient entrance, temporary parkings, park zones, fountain, playgrounds and arbors.*

*Overall appearance looks like two upwards striving glass towers connected by a uniform platform (first floor) and a crossing point at the level of the eleventh floor where the restaurant is located, and the fine panorama of these places opens from there. There are a trafficable roofs: on the first is the floor walking area, on the fourteenth floor is the tennis-court, on the twelfth floor is the winter garden and observation deck.*

*Uniqueness to hotel complex is given by dynamic facades which allow to regulate illumination of rooms of the building, and also the built-in solar batteries which energy is used for illumination of facades at night. Thanks to the glass wall facades perception of the bulk of the hotel is unique every time.*

*The functional structure of a construction consists of the following blocks of rooms: entrance group, living group, rooms of consumer services, public catering and service premises. Living group is represented by rooms of different kinds of comfort. For leisure of visitors are provided: gym, swimming pool, barber's shop, children's playground with educators, business floor with conference rooms and restaurant. Availability to handicapped groups of the population is also provided: rooms on the ground floor, ramps and elevators on ladders.*

Проект «Гостиница\*\*\*\*» выполняется в рамках графика учебного процесса на 5 курсе подготовки архитекторов. Основной целью работы стало проектирование гостиничного комплекса, отвечающего всем требованиям и нормам, предъявляемым к данному типу зданий.

В процессе выполнения курсового проекта были решены следующие задачи:

- сформировано целостное восприятие объема с окружающей средой;
- достигнута логичность и целостность фасадов;



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

– предусмотрена развитая инфраструктура: жилая зона, зона технических помещений, рекреационные и развлекательные зоны;

– учтены нормативные требования при проектировании гостиничных комплексов;

– обеспечена доступность для маломобильных групп населения.

Участок для проектирования расположен в селе Богашево Томской области общей площадью 38000 м<sup>2</sup>, на расстоянии 600 м от здания аэропорта. Прилегающая территория гостиничного комплекса имеет развитую инфраструктуру: удобный подъезд, временные парковки, парковые зоны, фонтан, детские площадки, беседки.

Внешний облик здания гостиницы представлен в виде двух устремляющихся вверх стеклянных объема, связанных единой платформой (первым этажом) и перемычкой на уровне одиннадцатого этажа. Уникальность гостиничному комплексу придают стеклянные динамические фасады, которые позволяют регулировать освещенность помещений здания. Также в конструкцию стеклянных фасадов встроены солнечные батареи, энергия которых используется для освещения фасадов в ночное время суток.

Особое внимание при создании образа уделялось взаимосвязи окружающей среды и облика гостиницы. Эффект «растворения и единения» здания с окружающей средой достигается при помощи стеклянных поверхностей фасадов. Благодаря, динамическим стеклянным фасадам восприятие внешнего объема гостиницы каждый раз неповторимо.

Функциональная структура гостиничного комплекса состоит из следующих блоков помещений: входная группа, жилая группа, помещения бытового обслуживания, общественное питание, служебные помещения. Жилой блок представлен номерами разного уровня комфортности. Для досуга посетителей предусмотрены: тренажерный зал, бассейн, парикмахерская, детская зона, бизнес-центр с конференц-залами. На уровне одиннадцатого этажа располагается ресторан, откуда открывается прекрасная панорама этих мест. Кровля здания гостиницы эксплуатируется. На первом этаже предусмотрена прогулочная зона с размещением малых архитектурных форм и озеленением, на четырнадцатом – теннисный корт, на девятнадцатом – зимний сад и смотровая площадка.

Также предусмотрена доступность для маломобильных групп населения. Номера для МГН располагаются на первом этаже. Основные входы в гостиницу оборудованы пандусами и подъемниками.

Таблица 1

Технико-экономические показатели

Тип номера	Количество	Жилая площадь, м <sup>2</sup>	Общая площадь, м <sup>2</sup>
Однокомнатный	30	24	33
Двухкомнатный	104	20	25
Двухкомнатный	46	52	52
Трехкомнатный	24	74	88
Двухкомнатный (для МГН)	2	40	60
<b>S общ</b>			1653870

Проект включает в себя ситуационную схему, генеральный план, разрезы, перспективное изображение, планы этажей.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Гостиница \*\*\*\* на 350 мест  
Томская область, село Богашево», автор проекта студ. V курса, А.Г. Андреева, руководитель  
ассистент О.А. Глушенкова

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ИСТОРИКО-АРХИТЕКТУРНЫЙ МУЗЕЙ ТРОИЦКИЙ  
СОЛЕВАРЕННЫЙ ЗАВОД В ТАСЕЕВСКОМ РАЙОНЕ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ»**

И.И. Пословин, Е.А. Бохан

Научный руководитель: профессор, доктор архитектуры В.И. Царев, ст. преподаватель К.Г. Латышева

Сибирский федеральный университет, институт архитектуры и дизайна

Россия, г. Красноярск, просп. Свободный, д. 82, ст. Б, 660041

E-mail: ivanposlovin@mail.ru

**HISTORICAL-ARCHITECTURAL MUSEUM TROITSK SALT PLANT IN TASEEVSKY  
DISTRICT OF KRASNOYARSK KRAI**

I.I. Poslovin, E.A. Bokhan

Scientific Supervisor: Prof., Dr. of Arch. V.I. Tsarev, Senior lecturer K.G. Latysheva

Siberian Federal University, Institute of Architecture and Design,

Russia, Krasnoyarsk, Svobodni pr., 82, st. B, 660041

E-mail: ivanposlovin@mail.ru

***Annotation.** The Troitsk Salt Plant is a rare outbreak of national historical and architectural heritage, which in recent years is a subject to a real threat of extinction. This project proposes a concept of Historical and Architectural Museum on the basis of preserved and restored objects such as Troitsk Salt Plant in Taseyevsky District, Krasnoyarsk Territory. The planned site is located on the right bank of the village of Troitsk.*

*The main goal is the preservation of authentic objects Troitsk Salt Plant and creating conditions for their wise use for the benefit of people and for the development of culture, education and tourism.*

*The core of the complex will be the salt museum which territory would be divided into several functional areas: entrance area, the area that displays different centuries, trade and craft area, catering area and landscape park. Additional grounds of the museum complex are: hotel, museum of wooden architecture, bakery, greenhouse, fitness center, administrative area and the main village green. Project proposal calls for the formation of a new street, Zavodskaya St., which will be fronted by previously described functional areas.*

*As the result of comprehensive reconstruction of the salt plant it will be possible to create a multi-museum complex, which will be able to increase its tourist appeal and pave the way for the conduct of economic activity.*

Вашему вниманию представлен дипломный проект на тему: «Историко-архитектурный музей Троицкий солеваренный завод в Тасеевском районе Красноярского края».

Цель проекта – разработка архитектурно-планировочной концепции историко-архитектурного музея на основе сохранившихся и восстановленных объектов Троицкого солеваренного завода, находящегося в селе Троицк Тасеевского района Красноярского края.

В рамках дипломного проектирования поставлены следующие задачи:

- провести анализ исследуемой территории и архивных документов об истории формирования завода;
- изучить отечественный и зарубежный опыт регенерации промышленных территорий;
- выработать научно обоснованные принципы и приемы преобразования заводской территории и села Троицк;

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

- разработать правила зонирования проектируемой территории и локальные регламенты;
- составить проектную концепцию музейного комплекса на основе объектов солеваренного завода с целью повышения туристической привлекательности села и района, увеличения инвестиций.

Троицкий солеваренный завод находится в селе Троицк Тасеевского района Красноярского края.

В настоящее время значение завода определяется его уникальностью, так как таких заводов-патриархов сохранилось немного в Сибири.

В данном проекте предлагается концепция создания историко-архитектурного музея на основе сохранившихся и восстановленных объектов Троицкого солеваренного завода, одной из задач которой является не только сохранение подлинных объектов, но и создание условий для их разумного использования в интересах людей, для развития культуры, образования и туризма.

Комплексную реконструкцию территории и восстановление утраченных объектов предлагается проводить на основе выявленных исторических документов, позволяющих с максимальной подлинностью воспроизвести их основные планировочные и архитектурно-конструктивные особенности.

Основная идея проектного предложения: создание музейного комплекса на основе объектов солеваренного завода. В ядре комплекса запроектирован музей соли, территорию которого предлагается разделить на несколько функциональных площадок: входная зона, территория экспозиций разных веков, торгово-ремесленная зона, территория общественного питания, ландшафтный парк. Дополнительными площадками музейного комплекса являются: гостиничный комплекс, музей деревянной архитектуры, пекарня, тепличное хозяйство, физкультурно-оздоровительный комплекс, административная зона и главная поселковая площадь.

Проектным предложением предусмотрено формирование новой улицы Заводской, на которую выходят основные функциональные зоны. Весь музейный комплекс «вытянут» вдоль берега реки Усолки, что позволяет соединить между собой зоны, выходящие на реку, единой набережной и причалами. Сквозь территорию ядра проходят пешеходные пути, выходящие на зеленые зоны (набережную, зеленый луч, скверы). Пешеходные пути, при необходимости, играют роль пожарных проездов.

С целью социально-экономического развития села Троицк в целом, помимо формирования музейного комплекса, предлагается создание площадок агропромышленной деятельности. По радиусам доступности располагаются участки под новые детские сады. В южной части села предлагается детский лагерь круглогодичного использования. В проекте намечены участки для размещения объектов сельского туризма – на территориях заброшенных усадеб; предложено архитектурно-планировочное решение зелёной зоны вдоль ручья Мельничного; даны проектные решения участков восстановления Троицкой и кладбищенской церквей.

В результате комплексной реконструкции Троицкого солеваренного завода, создания многофункционального музейного комплекса повысится туристическая привлекательность села и создадутся условия возрождения экономической деятельности на значительной территории района. Главное – сохранить подлинные объекты историко-архитектурного наследия для будущих поколений, дать им «вторую жизнь». Проведенная реконструкция внесет вклад в преобразования не только одного села, но и отразится на культурной и туристической привлекательности всего района и Красноярского края.





Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Историко-архитектурный музей Троицкий солеваренный завод в Тасеевском районе Красноярского края», авторы проекта студ. V курса, гр. Аф 10-51: И.И. Пословин, Е.А. Бохан, руководители: профессор, доктор архитектуры В.И. Царев, старший преподаватель К.Г. Латышева

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ПАМЯТНИКА  
АРХИТЕКТУРЫ ПО УЛ. ПУШКИНА, 40 В Г. ТОМСКЕ ПОД «ЖИЛОЙ МНОГОКВАРТИРНЫЙ  
ДОМ ДЛЯ АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ ТГАСУ»**

З.А. Зыльков

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Л.С. Романова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: Lara235@yandex.ru

**DRAFT PROJECT OF ARCHITECTURAL MONUMENT'S ADAPTATION AT PUSHKIN ST., 40 IN  
TOMSK FOR RESIDENTIAL APARTMENT HOUSE FOR POSTGRADUATES AND YOUNG  
SCIENTISTS OF TSUAB»**

Z.A. Zilkov

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. L.S. Romanova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: Lara235@yandex.ru

***Annotation.** The main purpose of adaptation project of building for the new function is life extension of the historical building. To achieve it is necessary to select and justify such a function, which will allow saving valuable space-and-planning structure of the building and uncovering as much as possible its architectural and artistic merits. In this project the author decided to keep the original residential function, suitable in the present conditions for the region "White Lake". The project solves the pressing problem of housing for young scientists of TSUAB.*

Главная цель выполнения эскизного проекта приспособления здания под новую функцию – продление жизни исторического объекта. Для её достижения необходимо выбрать и обосновать такую функцию, которая позволит сохранить ценную объёмно-планировочную структуру здания и максимально раскрыть его архитектурно-художественные достоинства. Приспосабливаемый объект расположен в историческом центре г. Томска на ул. Пушкина, 40. Это яркий представитель томского деревянного зодчества. В ходе историко-архивных исследований, проведённых автором проекта, удалось установить, что здание построено в 1902 г., как жилой дом А.С. Григорьева. Дом имеет богатое декоративное убранство – резные карнизы, наличники, треугольные «фронтончики», украшенные резьбой и шпильями, а также остеклённую веранду над главным входом в здание, характерную для томских деревянных домов конца XIX века. Поэтому дом включен в список объектов культурного наследия федерального значения. В настоящее время дом расселён. В данном проекте решено сохранить первоначальную жилую функцию, целесообразную в современных условиях для района «Белое озеро». Проект решает актуальную проблему жилья для молодых учёных ТГАСУ. Размещение специалистов в области архитектуры и строительства в памятнике архитектуры вполне рационально и символично. Объект располагается в зоне пешеходной доступности от ТГАСУ рядом с остановками автобусов, маршруток, троллейбусов.





**Россия, Томск, 21-24 апреля 2015 г.**

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В здании размещаются две двухкомнатные и четыре однокомнатные квартиры по типу студии – гостиная и кухня в одном помещении. В цокольном этаже размещаются спортивные комнаты и зона отдыха для всех проживающих в доме. Интерьеры несут в себе функциональность и простоту, не отвлекая от эстетического восприятия памятника. Во дворе располагается детская площадка, зона отдыха, парковка автомобилей для жильцов дома. Предлагается отделить территорию дома от расположенного рядом административного здания. Данное решение максимально восстанавливает первоначальную планировочную структуру здания, сохраняет его архитектурно-художественный облик и даёт памятнику архитектуры новую жизнь в современных условиях.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ КАМЕННОГО ДОМА  
ПО УЛ. БЕЛЕНЦА, 18 В Г. ТОМСКЕ ПОД «ДОМ МОДЫ»**

В.П. Володина

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Л.С. Романова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: Lara235@yandex.ru

**DRAFT PROJECT OF STONE HOUSE ADAPTATION AT BELENTSA, 18 IN TOMSK TO  
"FASHION HOUSE"**

V.P. Volodina

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. L.S. Romanova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: Lara235@yandex.ru

**Annotation.** *The main purpose of draft adaptation project of building for a new function is the life extension of the historical building. To achieve it is necessary to select and justify such a function, which will save valuable space-and-planning structure of the building and uncover it as much as possible its architectural and artistic merits.*

*In the course of historical and archival research conducted by the author of the project, it was found that the building was built in 1981 by architect S.M. Vladislavlev, and that with the neighboring house (Belentsa St., 20) on the street it was part of the manor. The manor belonged to the Tomsk merchant K.N. Kolotilov, who in the beginning of twentieth century rented a house number 18 as the housing.*

*The author proposes to use both buildings as a single complex, placing them in the "Fashion House" (Belentsa St., 18) and "Jewelry House" (Belentsa St., 20) in order to preserve the historic appearance of the merchant's estate. Location in the center of Tomsk, convenient transport and pedestrian accessibility, availability of educational institutions that teach fashion designers, all of it is a powerful argument for this function. Landscaping is developed for the entire complex.*

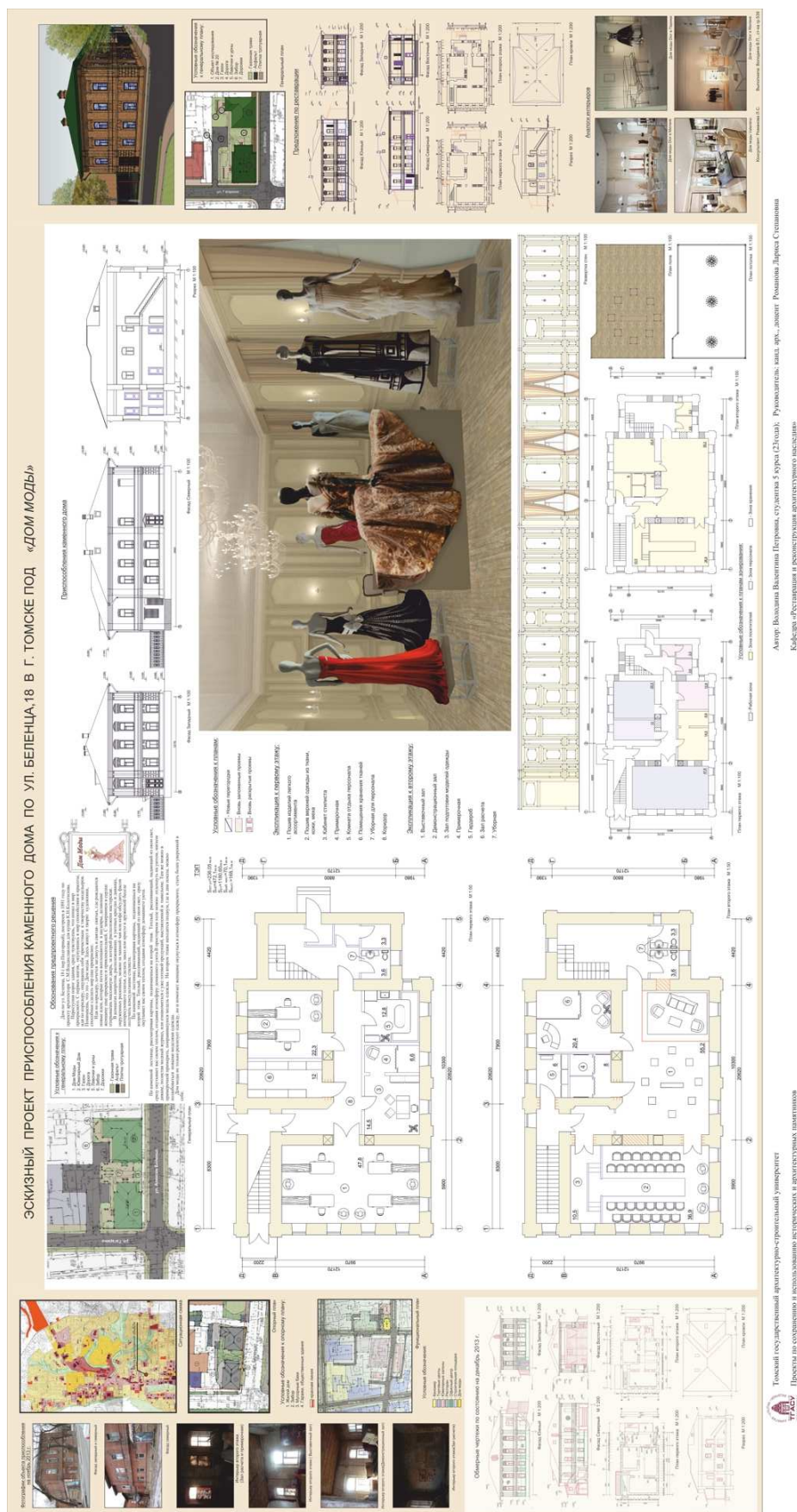


Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Эскизный проект приспособления каменного дома по ул. Беленца, 18 в г. Томске под «Дом Моды», автор студ. V курса, гр. № 539 В.П. Володина, руководитель доцент, канд. арх. Л.С. Романова



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Главная цель выполнения эскизного проекта приспособления здания под новую функцию – продление жизни исторического объекта. Для её достижения необходимо выбрать и обосновать такую функцию, которая позволит сохранить ценную объёмно-планировочную структуру здания и максимально раскрыть его архитектурно-художественные достоинства.

Приспосабливаемый объект расположен в историческом ядре г. Томска на ул. Беленца, 18 (бывший пер. Подгорный). В ходе историко-архивных исследований, проведённых автором проекта, удалось установить, что здание, построенное в 1981 г. по проекту архитектора С.М. Владиславлева, входило в состав усадьбы с соседним домом по ул. Беленца, 20. Усадьба принадлежала томскому купцу Колотилу Константину Николаевичу, который в н. XX в. сдавал дом № 18 под жильё. Оба здания усадьбы – двухэтажные, выполнены из красного кирпича, имеют скатные вальмовые крыши с покрытием металлическими листами. В настоящее время дома расселены и не эксплуатируются. Уникальной особенностью дома №18 является обшивка карниза металлическими листами, которые на 70 % сохранились к настоящему времени.

Для сохранения исторического облика купеческой усадьбы автор предлагает использовать оба здания как единый комплекс, разместив в них «Дом моды» (ул. Беленца, 18) и «Ювелирный дом» (ул. Беленца, 20). Расположение в центре Томска, удобная транспортная и пешеходная доступность, наличие в городе учебных заведений, готовящих модельеров одежды, является весомым аргументом для данной функции. Благоустройство территории разработано для всего комплекса.

Главным достоинством проекта является максимальное сохранение первоначальной планировочной структуры здания и её использование для размещения «Дома моды». Главный вход в здание осуществляется с ул. Гагарина (бывшая ул. Дворянская). Уже поднимаясь среди картин на второй этаж по старинной каменной лестнице, начинаешь ощущать атмосферу праздника. Выставочный зал с нарядными моделями одежды на динамичных манекенах усиливает эту атмосферу (интерьер зала представлен в проекте). Здесь можно примерить и купить понравившуюся модель, ознакомиться с каталогом моделей, а в демонстрационном зале увидеть показ новых коллекций одежды.

Вход на первый этаж осуществляется со двора, здесь принимаются и осуществляются заказы. В исторической планировочной структуре разместились: кабинет стилиста, примерочные, пошив лёгкой и верхней одежды, комнаты для хранения тканей и отдыха персонала. Все помещения имеют удобную, технологически обоснованную связь. Эвакуация с обеих этажей решена в соответствии с действующими нормами.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ПАМЯТНИКА  
АРХИТЕКТУРЫ ПО УЛ. ВОЙКОВА, 23 В Г. ТОМСКЕ ПОД  
ЖИЛОЙ ДВУХКВАРТИРНЫЙ ДОМ»**Н.С. Карпенко

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Л.С. Романова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: Lara235@yandex.ru

**DRAFT PROJECT ARCHITECTURAL MONUMENT'S ADAPTATION AT VOYKOVA ST., 23  
IN TOMSK FOR RESIDENTIAL SEMI-DETACHED HOUSE**N.S. Karpenko

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. L.S. Romanova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: Lara235@yandex.ru

***Annotation.** The main purpose of adaptation project of building for the new function is life extension of the historical building. To achieve it is necessary to select and justify such a function, which will save valuable space-and-planning structure of the building and uncover as much as possible its architectural and artistic merits. In this project author decided to keep the original residential function, suitable in the present conditions for the area. For the best preservation of architectural monument it is proposed to place one family on each floor. The main (front) entrance to each apartment corresponds to its historical location. «Emergency» entrances from the yard to each apartment located next to the kitchen are being restored. Modern comfortable living conditions are taken into account in the form of two bathrooms (one for guests is located next to the kitchen) and a large bathroom (located next to the bedroom). Bright corridor connects the main entrance area with the main part of the apartment. Present ovens are used for setting fireplaces and ventilation. The proposed design solution can not only ensure the preservation of cultural heritage, but also to create in it a comfortable, eco-friendly and modern accommodation.*

Главная цель выполнения эскизного проекта приспособления здания под новую функцию – продление жизни исторического объекта. Для её достижения необходимо выбрать и обосновать такую функцию, которая позволит сохранить ценную объёмно-планировочную структуру здания и максимально раскрыть его архитектурно-художественные достоинства.

Приспосабливаемый объект расположен в северной части исторического центра г. Томска на ул. Войкова, 23. Это один из красивейших представителей томского деревянного зодчества. В ходе историко-архивных исследований, проведённых автором проекта, удалось установить, что здание построено в 1897 г., как доходный двухквартирный дом, на каждом этаже которого размещалось по одной квартире. В настоящее время здесь проживает четыре семьи в маленьких неудобных квартирах. Дом имеет богатое декоративное убранство – резные карнизы, наличники, треугольные фронтоны, украшенные резьбой и шпильями, а также остеклённую веранду над главным входом в здание, характерную для томских деревянных домов конца XIX века. Поэтому дом включен в список объектов культурного наследия федерального значения.

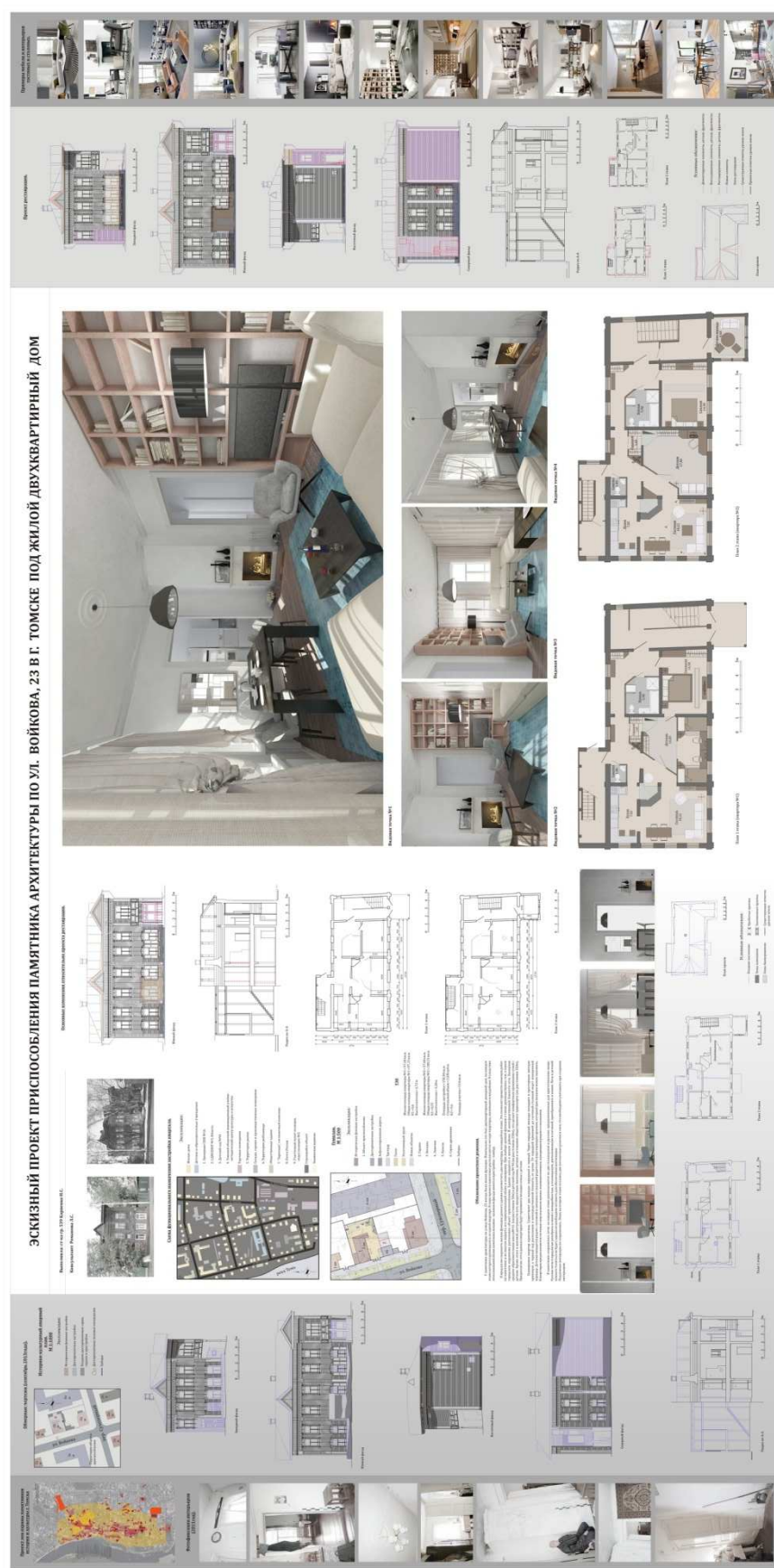


Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Эскизный проект приспособления памятника архитектуры по ул. Войкова, 23 в г. Томске под жилой двухквартирный дом», автор проекта студентка V курса, гр. № 539 Н.С. Карпенко, руководитель доцент, канд. арх. Л.С. Романова



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В данном проекте решено сохранить первоначальную жилую функцию, целесообразную в современных условиях для данного района. Для лучшей сохранности памятника архитектуры предлагается разместить на каждом этаже по одной семье. Главный (парадный) вход в каждую квартиру соответствует его историческому расположению. Восстанавливается «чёрный» вход со стороны двора в каждую квартиру, расположенный рядом с кухней. Современные условия комфортного проживания учтены в виде двух санузлов (один – гостевой, расположен рядом с кухней) и большой ванной комнаты (рядом со спальней).

Светлый коридор соединяет зону парадного входа с основной частью квартиры. Существующие печи используются для устройства каминов и вентиляции. В проекте даны два варианта детской комнаты для разного количества детей и разного их возраста. Детская комната для младших детей имеет непосредственную связь со спальней родителей. Предлагаемое планировочное решение позволяет не только обеспечить сохранность объекта культурного наследия, но и создать в нём комфортное, экологичное и современное жильё.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ПАМЯТНИКА  
АРХИТЕКТУРЫ ПО УЛ. ВОЙКОВА, 23 В Г. ТОМСКЕ ПОД «ДОМ МУЗЫКАНТА»**

А.А. Трошин

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Е.В. Ситникова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: elensi@vtomske.ru

**DRAFT PROJECT OF ARCHITECTURAL MONUMENTS ADAPTATION AT VOYKOVA, 23 IN  
TOMSK FOR "MUSICIAN'S HOUSE"**

A.A. Troshin

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD of Arch. E.V. Sitnikova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: elensi@vtomske.ru

***Annotation.** Carrying out a draft project of building adaptation for the new function has the main goal – to extend life of historical object. To accomplish this task, you must select and justify such a function, which will save valuable space-and-planning structure of the building and will maximize reveal of his architectural and artistic merits. The project is proposed to adapt the object to the house for a musician's family and with additional function – a class for music lessons. This planning decision allows to restore the original plan structure of the house and arrange comfortable accommodation with additional function, and to ensure its safety.*



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Эскизный проект приспособления памятника архитектуры по ул. Войкова, 23 в г. Томске под «Дом музыканта», автор студент V курса, гр. № 539 А.А. Трошин, руководитель доцент, канд. арх. Е.В. Ситникова

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Выполнение эскизного проекта приспособления здания под новую функцию имеет главную цель – продлить жизнь историческому объекту. Для осуществления этой задачи необходимо выбрать и обосновать такую функцию, которая позволит сохранить ценную объёмно-планировочную структуру здания и максимально раскрыть его архитектурно-художественные достоинства.

Приспосабливаемый объект расположен в северной части исторического центра г. Томска на ул. Войкова, 23. В ходе историко-архивных исследований, проведённых автором проекта, удалось установить, что здание построено в 1897 г. как жилой дом. Дом имеет богатое декоративное убранство – резные карнизы, наличники, треугольные фронтоны, украшенные резьбой и шпилями, а также остеклённая веранда над главным входом в здание. Благодаря чему дом включен в список объектов культурного наследия федерального значения.

Для сохранения историко-культурного облика дома и его объёмно-планировочного решения было решено приспособить его под жилой дом для семьи музыканта. Данная функция обоснована тем, что в этом районе преобладает жилая функция, рядом находится общеобразовательная школа № 16 и река Томь. В доме предполагается устроить класс музыкальных занятий для детей и взрослых.

Проектом предлагается разделить дома на две функциональные зоны: гостевую и личное пространство хозяев. Вход с ул. Войкова предполагается использовать для гостей и учащихся. Вход семьи музыканта организован через главный жилой вход, расположенный под эркером со двора. Кабинет музыки (1 этаж) и библиотека (2 этаж) ориентированы на ул. Войкова. Все жилые комнаты – во двор. Предлагаемое планировочное решение позволяет восстановить первоначальную планировочную структуру дома, организовать комфортное жильё с дополнительной функцией и обеспечить сохранность дома.

**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДОМА ПО АДРЕСУ  
БЕЛЕНЦА, 18 В Г. ТОМСКЕ ПОД БАЛЕТНУЮ ШКОЛУ ИМЕНИ С.В. ЛЮЗИНСКОЙ»  
Т.В. Топорова**

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Е.В. Ситникова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: tatyana.toporova.91@mail.ru

**DRAFT ADAPTATION PROJECT OF THE HOUSE AT TOMSK, BELENTSA, 18  
FOR THE BALLET SCHOOL NAMED AFTER S.V. LYUZINSKAYA**

T.V. Toporova  
Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. E.V. Sitnikova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 634003  
E-mail: tatyana.toporova.91@mail.ru

***Annotation.** Performing adaptation project of building for the new function has the main goal – to extend the life of the historical object. To accomplish this task, you must select and justify such a function, which will save valuable space-and-planning structure of the building and maximize reveal of its architectural and artistic merits.*

*In the early twentieth century merchant family rented a house at Belentsa St., 18 for housing and as it was possible to learn from periodical press, that a ballet dancer S.V. Lyuzinskaya lived there and taught dancing at home. To preserve the historical and cultural identity of the merchant mansions, it was decided to perform an adaptation of estate for ballet school in the name of S.V. Lyuzinskaya. The house at Belentsa St., 18 is proposed to accommodate a ballet school for children and adults, and the house at Belentsa St., 20 – administration of the ballet school and the service area. The convenient location of the estate makes school affordable for students to visit.*

Выполнение эскизного проекта приспособления здания под новую функцию имеет главную цель – продлить жизнь историческому объекту. Для осуществления этой задачи необходимо выбрать и обосновать такую функцию, которая позволит сохранить ценную объёмно-планировочную структуру здания и максимально раскрыть его архитектурно-художественные достоинства.

Приспосабливаемый объект расположен в историческом ядре г. Томска на ул. Беленца, 18. В ходе историко-архивных исследований, проведённых автором проекта, удалось установить, что здание входило в состав усадьбы с соседним домом по ул. Беленца, 20. Усадьба принадлежала томскому купцу Колотилову Константину Николаевичу. В начале XX в. купеческая семья сдавала дом по ул. Беленца, 18 под жильё, причём удалось установить по периодической печати, что здесь проживала балерина С.В. Люзинская и давала в доме уроки танцев. Оба здания сохранились до настоящего времени. Они двухэтажные, выполнены из красного кирпича, имеют скатные вальмовые крыши с покрытием металлическими листами.

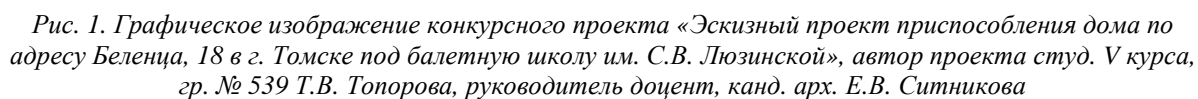
## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Для сохранения историко-культурного облика купеческой усадьбы было принято решение выполнить приспособление всей усадьбы под балетную школу им. С.В. Люзинской. В доме по ул. Беленца, 18 предлагается, устроить балетную школу для детей и взрослых, а в доме по ул. Беленца, 20 – администрацию балетной школы и хозяйственную часть. Удобное месторасположения усадьбы делает школу доступной для посещения учеников.

Главный вход осуществляется с ул. Гагарина (бывшая ул. Дворянская). Поднимаясь сразу на второй этаж можно ощутить особую атмосферу культуры и искусства танца. На втором этаже расположена комната преподавателей, балетный класс, гардероб и др. В интерьере холла можно увидеть фотографии звезд мирового балета, в залах также представлены сцены из балета запечатленные на фотографиях начала XX в. На первом этаже расположены зал, гардероб и буфет. Уютный интерьер буфета позволяет расслабиться и отдохнуть после занятий, как ученикам, так и преподавателям. Дополнительный вход на первый этаж осуществляется со двора, где предполагается расположить зону отдыха.

Балетная школа – это не балет для всех, а персональный подход к каждому. Балетная школа создает атмосферу красоты и духовности, это заметно как в исторической архитектуре здания, так и в интерьерах. Задача школы – не только обучить основам классического танцевального искусства, но и воспитать трудолюбие, развить творческие таланты, любовь к красоте и архитектуре города.







**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДОМА ПО АДРЕСУ  
БЕЛЕНЦА, 18 В Г. ТОМСКЕ ПОД ХУДОЖЕСТВЕННЫЕ МАСТЕРСКИЕ»**А.А. Ткачева

Научный руководитель: доцент, канд. арх. Е.В. Ситникова  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: ppaaff@yandex.ru

**DRAFT ADAPTATION PROJECT OF THE HOUSE AT BELENTSA, 18  
IN TOMSK FOR THE ARTISTIC WORKSHOPS**A.A. Tkacheva

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD of Arch. E.V. Sitnikova  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: ppaaff@yandex.ru

***Annotation.** Performing adaptation project of building for the new function has the main goal – to extend the life of the historical object. To accomplish this task, you must select and justify such a function, which will save valuable space-and-planning structure of the building and maximize reveal of its architectural and artistic merits. To preserve the historical and cultural identity of the merchant manor it was decided to perform an adaptation of whole estate for residential purposes, for two families of Tomsk artists and their workshops particularly. It is considered that the house at Belentsa St., 20 would accommodate artists (see the master plan of the estate), and the house at Belentsa St., 18 – art workshops. Location of workshops nearby exhibition hall is convenient for the residents of Tomsk, as well as for tourists to visit. Since the building has great architectural, artistic and urban values it should be placed under control of people who appreciate art, and thus will be able to appreciate the significance of the building and to take good care of it.*

Выполнение эскизного проекта приспособления здания под новую функцию имеет главную цель – продлить жизнь историческому объекту. Для осуществления этой задачи необходимо выбрать и обосновать такую функцию, которая позволит сохранить ценную объёмно-планировочную структуру здания и максимально раскрыть его архитектурно-художественные достоинства.

Приспосабливаемый объект расположен в историческом ядре г. Томска на ул. Беленца, 18. В ходе историко-архивных исследований, проведённых автором проекта, удалось установить, что здание входило в состав усадьбы с соседним домом по ул. Беленца, 20. Усадьба принадлежала томскому купцу Колотилу Конstantину Николаевичу. Оба здания сохранились до настоящего времени. Они двухэтажные, выполнены из красного кирпича, имеют скатные вальмовые крыши с покрытием металлическими листами.

Для сохранения историко-культурного облика купеческой усадьбы было принято решение выполнить приспособление всей усадьбы под жильё, для двух семей томских художников и их художественные мастерские. В доме по ул. Беленца, 20 предлагается разместить квартиры художников (см. генеральный

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

план усадьбы), а в доме по ул. Беленца, 18 – художественные мастерские. Расположение мастерских с выставочным залом удобно как для посещения жителей Томска, так и для посещения туристов. Так как здание имеет большую архитектурную, художественную и градостроительную ценности его необходимо отдать в распоряжение людей, которые ценят искусство, а значит, смогут оценить всю значимость здания и будут бережно относиться к нему.

В проекте разработано приспособление дома по ул. Беленца, 18. На первом этаже предлагается расположить мастерскую для одного из художников, в помещении ориентированном на северную сторону. Также на первом этаже будут располагаться две мастерские для проведения мастер-классов и подсобные помещения. На втором этаже располагается мастерская второго художника, выставочные залы, где будут проходить открытия выставок, творческие встречи, а также любой желающий сможет приобрести себе понравившуюся картину. Вход для посетителей мастер-классов осуществляется со двора, а выставочный зал имеет отдельный вход с ул. Гагарина; связь между этажами осуществляется с помощью деревянной пристройки, в которой находится «черная лестница», также в пристройке располагается небольшая веранда, где в летнее время года художники смогут отдохнуть от работы за чашечкой ароматного чая.

Предлагаемая новая функция близка к первоначальной (доходный дом), а значит, она позволит максимально раскрыть историко-культурный потенциал дома.



Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Эскизный проект приспособления дома по адресу Беленца, 18 в г. Томске под художественные мастерские», автор проекта студ. V курса, гр. № 539 А.А. Ткачева, руководитель доцент, канд. арх. Е.В. Ситникова

КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ПРОЕКТ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ ДОМА ПО АДРЕСУ  
УЛ. ВОЙКОВА, 23 В Г. ТОМСКЕ ПОД «ДОМ КУКОЛЬНИКА ЗАХАРОВА»

А.М. Нестерова

Научный руководитель: доцент Н.В. Савельева  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: sava5358@yandex.ru

ADAPTATION PROJECT OF THE HOUSE AT VOYKOVA ST., 23  
IN TOMSK FOR «HOUSE OF A PUPPETEER ZAKHAROV»

A.M. Nesterova

Scientific Supervisor: Associate Prof. N.V. Saveleva  
Tomsk State University of Architecture and Building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003  
E-mail: sava5358@yandex.ru

***Annotation.** Performing adaptation project of building for the new function has the main goal to extend the life of the historical object. To accomplish this task, you must select and justify such a function, which will save valuable space-and-planning structure of the building and maximize reveal of its architectural and artistic merits. Author's choice of adaptation form for a building at Voykova St., 23 was made in favor of home-studio for a puppeteer Zakharov. This ancient, historical, highly artistic building with convenient enfilade layout and large light rooms needs a host, who knows the value of Russian culture and wooden buildings identity, and who would be able to maintain the house in good condition.*

Выполнение эскизного проекта приспособления здания под новую функцию имеет главную цель – продлить жизнь историческому объекту. Для осуществления этой задачи необходимо выбрать и обосновать такую функцию, которая позволит сохранить ценную объёмно-планировочную структуру здания и максимально раскрыть его архитектурно-художественные достоинства.

Приспосабливаемый объект расположен в северной части исторического центра г. Томска на ул. Войкова, 23. В ходе историко-архивных исследований, проведённых автором проекта, удалось установить, что здание построено в 1897 г. как жилой дом. Дом имеет богатое декоративное убранство – резные карнизы, наличники, треугольные фронтоны, украшенные резьбой и шпильями, а также остеклённая веранда над главным входом в здание. Благодаря чему дом включен в список объектов культурного наследия федерального значения.

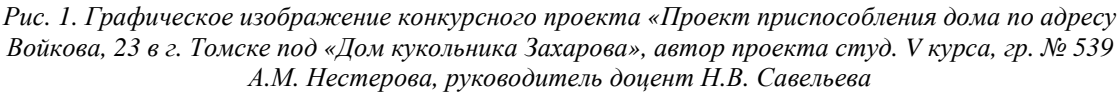
Выбор автора относительно приспособления здания по ул. Войкова, 23 был сделан в пользу дома-мастерской для кукольника В. Захарова. Именно такое, старинное, историческое, высокохудожественное здание, с удобной анфиладной планировкой, большими светлыми комнатами нуждается в хозяине, знающем цену русской культуры, самобытности деревянных зданий, а также способному поддерживать дом в хорошем состоянии.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Предлагается выполнить зонирование дома на две зоны: одна половина дома – личное пространство хозяина, другая – для гостей (проведение мастер классов и выставок). На первом этаже располагается мастерская кукольника с подсобным помещением, на втором – жилые помещения хозяина: спальная, гостиная, кухня, комната отдыха на веранде. Вход хозяина осуществляется со двора, а с ул. Войкова вход для посетителей.

Соседнее здание по адресу ул. Войкова, 21 также предлагается объединить в одну усадьбу, в качестве театра-музея, так как, предположительно, два этих дома были изначально единой усадьбой. Дома расположены в непосредственной близости от школы № 16, что привлечёт внимание детей и может способствовать поиску будущих последователей В. Захарова.







**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «ЭСКИЗНЫЙ ПРОЕКТ ВОДРАЗБОРНОЙ БУДКИ ПО  
УЛ. ГОРЬКОГО, 17А В Г. ТОМСКЕ ПОД ЦЕНТР ЭМОЦИОНАЛЬНОЙ ПОДДЕРЖКИ  
«СВЕТЛАЯ НАДЕЖДА»**

А.Л. Гаврилова

Научный руководитель: доцент Н.В. Савельева

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: sava5358@yandex.ru

**DRAFT PROJECT OF WATER INTAKE SHED ADAPTATION IN TOMSK AT GORKIY ST., 17A  
FOR THE EMOTIONAL SUPPORT CENTER "BRIGHT HOPE"**

A.L. Gavrilova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof. N.V. Saveleva

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, 2 Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: sava5358@yandex.ru

***Annotation.** Performing adaptation project of building for the new function has the main goal – to extend the life of the historical object. To accomplish this task, you must select and justify such a function, which will save valuable space-and-planning structure of the building and maximize reveal of its architectural and artistic merits. In the course of historical and archival research conducted by the author of the project, it was found that the water intake shed built in 1905 was a standard project designed by construction company "Bromley Brothers" and was part of citywide water supply systems. Totally fifteen of the same sheds were built in Tomsk.*

*The project is proposed to adapt the object of industrial architecture for the public function – center of psychological support "Bright hope." This is a small, cozy and designed for a small number of people, school for seminars and psychological communication. The essence of the center – an individual approach, lack of critical mass, cozy atmosphere and experienced psychologist. The interior of institution is not common for this kind of center – it creates a home-like atmosphere, filled with lots of things to delight the eye and create a positive attitude.*

Выполнение эскизного проекта приспособления здания под новую функцию имеет главную цель – продлить жизнь историческому объекту. Для осуществления этой задачи необходимо выбрать и обосновать такую функцию, которая позволит сохранить ценную объёмно-планировочную структуру здания и максимально раскрыть его архитектурно-художественные достоинства.

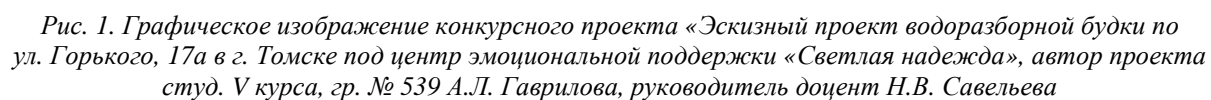
Приспосабливаемый объект расположен в центральной части исторического центра г. Томска на ул. Горького, 17 а. В ходе историко-архивных исследований, проведённых автором проекта, удалось установить, что водоразборная будка построена в 1905 г. по типовому проекту строительной компании «Братья Бромлей» и являлась частью общегородской системы водопровода. Всего в Томске было построено 15 таких будок.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Проектом предлагается приспособить объект промышленной архитектуры под общественную функцию – центр психологической поддержки «Светлая надежда». Это маленькая, уютная и рассчитанная на небольшое количество человек, школа семинаров и психологического общения. На семинар, приходит максимум 5 посетителей, можно записаться на стойке регистратуры.

Суть центра – индивидуальный подход, отсутствие массовости, уютная атмосфера и опытные психологи. Интерьеры заведения не обычны для такого рода центров – они создают атмосферу домашнего уюта, наполненного множеством вещей, радующих глаз и создающих позитивный настрой. Одна из главных «изюминок» центра – стена у лестницы, увешанная множеством фотографий уже выздоровевших, счастливых посетителей.

Еще одной особенностью центра «Светлая надежда» является темный интерьер помещения 2-го этажа, где будут проходить сами семинары. Доказано, что в комнате с темными стенами человек гораздо охотнее раскрывается и рассказывает о «наболевшем». Темный цвет обусловлен некой интимностью, комфортом, погружением в свои переживания. Наличие ярких предметов и вещей, будто принесенных из дома, красивых тканей и подушек, мягко рассеянного света – располагает к открытому общению. Существуют такие тяжелые ситуации, которые люди не в состоянии решить собственными силами. И это совершенно не означает, что нужно дойти до тупика, до беспросветной безвыходности – ведь выход есть всегда, а в центре эмоциональной поддержки человек его обязательно найдет.



**КОНКУРСНЫЙ ПРОЕКТ «РЕКОНСТРУКЦИЯ ИСТОРИЧЕСКОГО КВАРТАЛА В ГРАНИЦАХ  
УЛИЦ ПЛЕХАНОВА, ГОГОЛЯ, НИКИТИНА, КРЫЛОВА»**Д.Г. Кривицкая

Научный руководитель: доцент С.Ю. Худяков

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003

E-mail: krivitskaiadaria@mail.ru

**RECONSTRUCTION OF HISTORIC DISTRICT IN BOUNDARIES OF PLEHANOVA, GOGOLYA,  
NIKITINA, KRYLOVA STREETS**D.G. Krivitskaia

Scientific Supervisor: Associate Prof. S.Y. Khudyakov

Tomsk State University of Architecture and Building,

Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: krivitskaiadaria@mail.ru

***Annotation.** The main aim of the project is harmonious adaptation of historical territory in the center of Tomsk city into a modern educational center, taking into account that the main building of this territory is listed as regional cultural heritage. The educational center includes 4 educational buildings and sports complex. Educational buildings are connected by glass overpass, as well as through pedestrian walkways, which allow students move rapidly between the buildings and represent one of the main ideas of the project planning – to form unified architectural and spatial environment, comfortable for the educational process.*

На данный момент Томск является крупнейшим образовательным центром регионального значения. Однако далеко не все институты проводят подготовку абитуриентов к поступлению в заведения среднего профессионального или высшего образования. Данную роль отчасти берёт на себя государство, предоставляя услуги дополнительного образования для граждан.

Центр дополнительного образования предлагается создать в исторической части города, неразрывно связанной с историей города Томска и Сибири, на территории бывшей Томской Духовной Семинарии, в границах ул. Плеханова, ул. Гоголя, ул. Никитина и ул. Крылова. Главный корпус семинарии имеет статус объекта культурного наследия регионального значения, требующего реконструкции. Прилегающая к зданию зона является исторической территорией, сохранившей отдельные черты традиционной пространственно-планировочной организации, имеющей историко-культурную ценность и содержащей, в том числе, дисгармоничные объекты современной застройки. Данная зона является территорией регулируемой застройки и хозяйственной деятельности с наложенным ограничением к возводимым зданиям по сохранению линии застройки улиц.

Основной целью проекта является гармоничное приспособление исторической территории в центре города под современный образовательный центр, которое предусматривает решение транспортных проблем и организацию пешеходных связей.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Для главного исторического здания квартала была сохранена его изначальная образовательная функция. Таким образом, центр включает в себя 4 учебных корпуса и спортивный комплекс. Учебные корпуса соединены между собой стеклянными переходами, а также сквозными пешеходными проходами, что позволяет обеспечить быстрое перемещение учащихся между корпусами, и отражает одну из основных планировочных идей проекта – сформировать единую архитектурно-пространственную среду, комфортабельную для образовательного процесса. Каждый корпус имеет перепад от двух до четырёх этажей, в интерьере присутствуют двухсветные пространства. На участке предусматриваются парковки, как открытого, так и закрытого типов, созданы оптимальные пешеходные связи, прогулочные аллеи. Со стороны дворовой части высотных жилых домов, расположенных вдоль улицы Гоголя, предусмотрено устройство детских и спортивных площадок.

Главный корпус Томской Духовной Семинарии имеет уникальный исторический облик. Ввиду этого архитектура фасадов зданий была сформирована с сохранением исторического стиля застройки.

Технико-экономические показатели проекта:

Площадь участка под проектирование – 69870 м<sup>2</sup>

Площадь застройки – 18920 м<sup>2</sup>

Площадь озеленения – 38900 м<sup>2</sup>

Площадь надземных парковок – 7650 м<sup>2</sup>

Площадь подземных парковок – 7700 м<sup>2</sup>

Площадь тротуаров – 1200 м<sup>2</sup>

Площадь детских площадок – 3100 м<sup>2</sup>



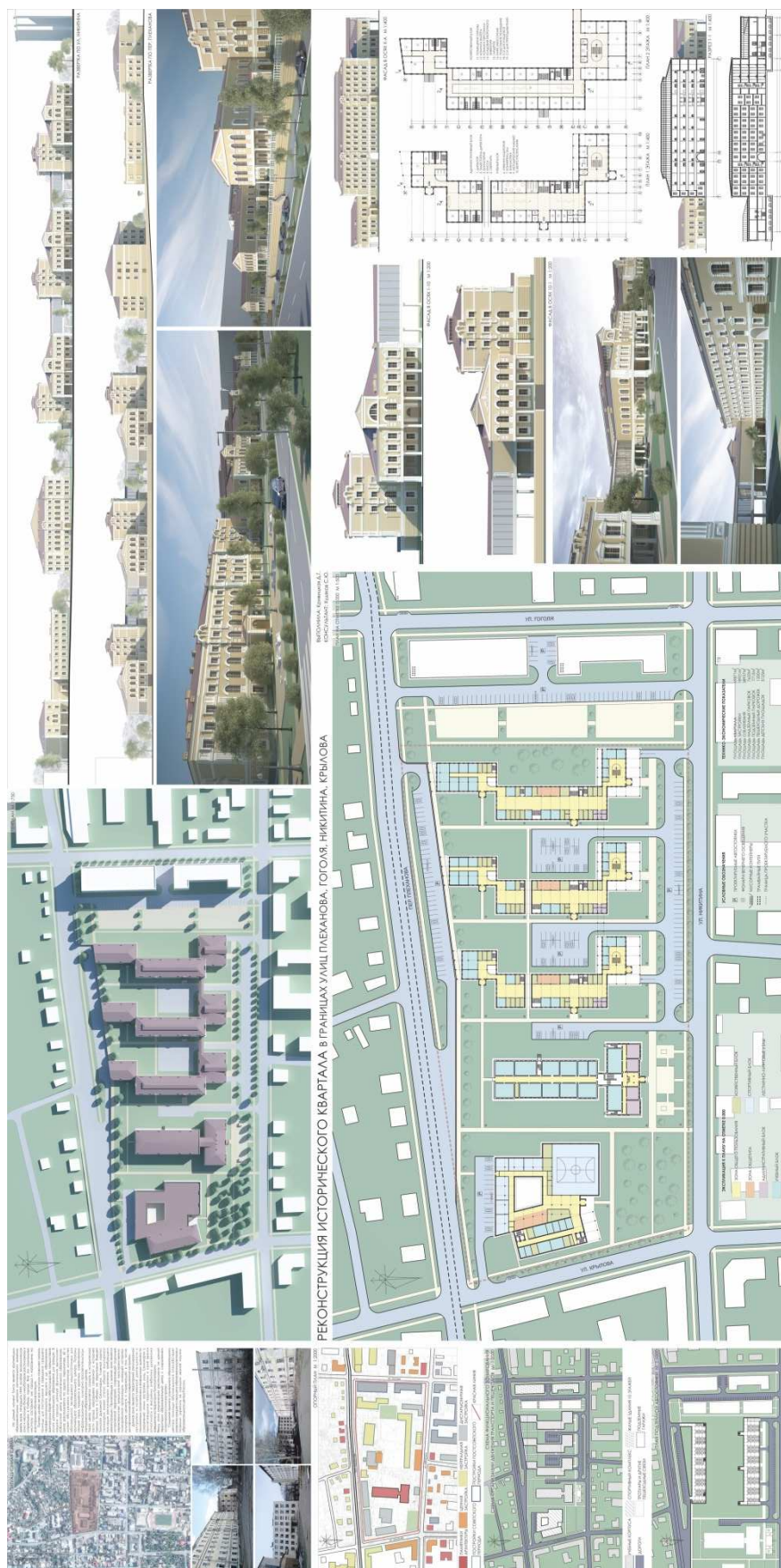


Рис. 1. Графическое изображение конкурсного проекта «Реконструкция исторического квартала в границах улиц Плеханова, Гоголя, Никитина, Крылова» автор проекта Д.Г. Кривицкая, руководитель доцент С.Ю. Худяков



## **IT-ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОНИКА:**

- электрофизические аспекты новых радиационных, электроразрядных и плазменных технологий, интеллектуальные системы управления;
- автоматизированные системы обработки информации и управления;
- информационная безопасность;
- радиолокация, радиосвязь, радиометрия;
- СВЧ электроника, оптоэлектроника и фотоника;
- интеллектуальная силовая электроника

**МАСС-ЗАРЯДОВЫЙ СОСТАВ ИОНОВ ПЛАЗМЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА  
В ФОРВАКУУМНОМ ИСТОЧНИКЕ ЭЛЕКТРОНОВ**

З.А. Бадмажапов, А.В. Казаков

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Тюньков

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: [badmazhapov@sibmail.com](mailto:badmazhapov@sibmail.com)

**MASS-CHARGE PLASMA IONS COMPOSITION OF THE ARC DISCHARGE  
IN THE FOREVACUUM ELECTRON SOURCE**

Z.A. Badmazhapov, A.V. Kazakov

Scientific Supervisor: Associate prof., PhD A.V. Tyunkov

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

E-mail: [badmazhapov@sibmail.com](mailto:badmazhapov@sibmail.com)

***Annotation.** The research of mass-charge ion spectrum of the arc plasma in the pulsed electron beam source is presented. It is shown, that in the fore-vacuum pressure range the arc discharge has two distinct modes. For the first arc mode the gas intensity peaks are greater than the intensity of the cathode material peaks. In case of another mode in the plasma arc spectrum the copper peaks dominate the intensity of the residual atmosphere and working gas peaks.*

**Введение.** Форвакуумные плазменные источники электронов обеспечивают эффективную генерацию непрерывных [1] и импульсных [2] электронных пучков в области давлений 1–100 Па. В импульсном режиме работы таких устройств наряду с тлеющим разрядом с полым катодом [2] используется также и дуговой разряд с катодным пятном [3]. Переход к дуговому разряду с катодным пятном обусловлен стремлением к увеличению тока электронного пучка. Плазмообразующая среда в дуге, вследствие функционирования катодного пятна, обеспечивается испарением материала катода с последующей его ионизацией, которая осуществляется в относительно небольшой прилегающей к электроду области разряда, где давление паров материала катода намного превышает давление остаточного газа. Тем не менее, повышение давления газа в разрядном промежутке вакуумного дугового разряда с  $10^{-4}$  Па до  $10^{-1}$  Па существенным образом влияет на масс-зарядовый состав ионов плазмы, обуславливая резкое снижение доли многозарядных ионов материала катода и появление ионов газов [4]. Очевидно, что при горении дугового разряда в области еще более высоких давлений форвакуумного диапазона наличие газа может оказать заметное влияние на параметры дуги.

Данная работа посвящена исследованию масс-зарядового состава ионов плазмы импульсного дугового разряда функционирующего в форвакуумном диапазоне давлений.

**Техника и методика эксперимента.** Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Для генерации плазмы в экспериментах использовался разрядный промежуток форвакуумного источника электронов [3], конструкция которого включает в себя медный стержневой катод 1 диаметром 5 мм и полый цилиндрический анод 2. Керамический изолятор 3 обеспечивал электрическую изоляцию

катода и ограничивал рабочую поверхность электрода его торцевой частью. Диаметр и высота анода составляли 100 и 80 мм соответственно. На противоположном от катода основании анода выполнено эмиссионное окно диаметром 90 мм, которое было перекрыто мелкоструктурной сеткой из нержавеющей стали. Стабильное зажигание дугового разряда осуществлялось вспомогательным разрядом по поверхности керамики, между катодом 1 и поджигающим электродом 4. Питание дугового разряда осуществлялось импульсным блоком питания 5, который обеспечивал ток разряда  $I_d=30$  А с длительностью импульса  $\tau_d=200$  мкс. Частота следования импульсов составляла 20 Гц. В качестве рабочего газа использовался аргон (Ar). Давление в диапазоне  $p_0=3\text{--}20$  Па регулировалось непосредственным напуском рабочего газа в вакуумную камеру.

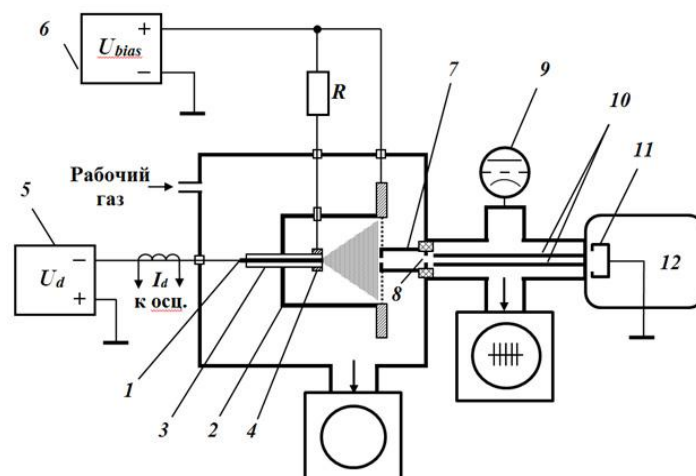


Рис. 1. Схема экспериментальной установки 1 – катод; 2 – анод; 3 – керамический изолятор; 4 – поджигающий электрод; 5 – блок питания разряда; 6 – блок потенциала смещения; 7 – извлекающий электрод; 8 – фокусирующий электрод; 9 – ионизационная лампа; 10 – фильтр масс; 11 – цилиндр Фарадея; 12 – блок управления спектрометром

Система регистрации ионов представляла собой модифицированный квадрупольный масс-спектрометр RGA-100 [5]. Рабочее давление в области транспортировки, сепарации и регистрации прибора не должно превышать  $10^{-2}$  Па. Для обеспечения этого условия (перепада давления) в области извлечения ионов из плазмы дугового разряда устанавливался извлекающий электрод 7 с апертурой 0,7 мм. Извлекающий электрод 7 и анод 2 разрядной системы электрически соединялись между собой. Для ускорения (извлечения) ионов на электроды 2 и 7 подавался дополнительный положительный потенциал смещения  $U_{bias}=60$  В. Система извлекающий электрод 7 – фокусирующий электрод 8 обеспечивала транспортировку ионов из области генерации плазмы в область фильтра масс 10. Контроль давления в области транспортировки и фильтрации ионов осуществлялся ионизационной лампой 9. Извлекаемые ионы, прошедшие фильтр масс 10, регистрировались цилиндром Фарадея 11. Потенциалы квадрупольных стержней задавались автоматически блоком управления 12.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Как показали эксперименты (рис. 2), при малых рабочих давлениях (4 Па) в плазме преобладают ионы материала катода, а именно медь, однако с увеличением давления в вакуумной камере наблюдается заметное увеличение доли ионов рабочего газа (Ar). При значениях давления свыше 10 Па в плазме наблюдаются только ионы рабочего газа. Так же в спектрах плазмы отсутствуют не только многозарядные ионы, но и двукратно ионизованные ионы атомов материала катода.

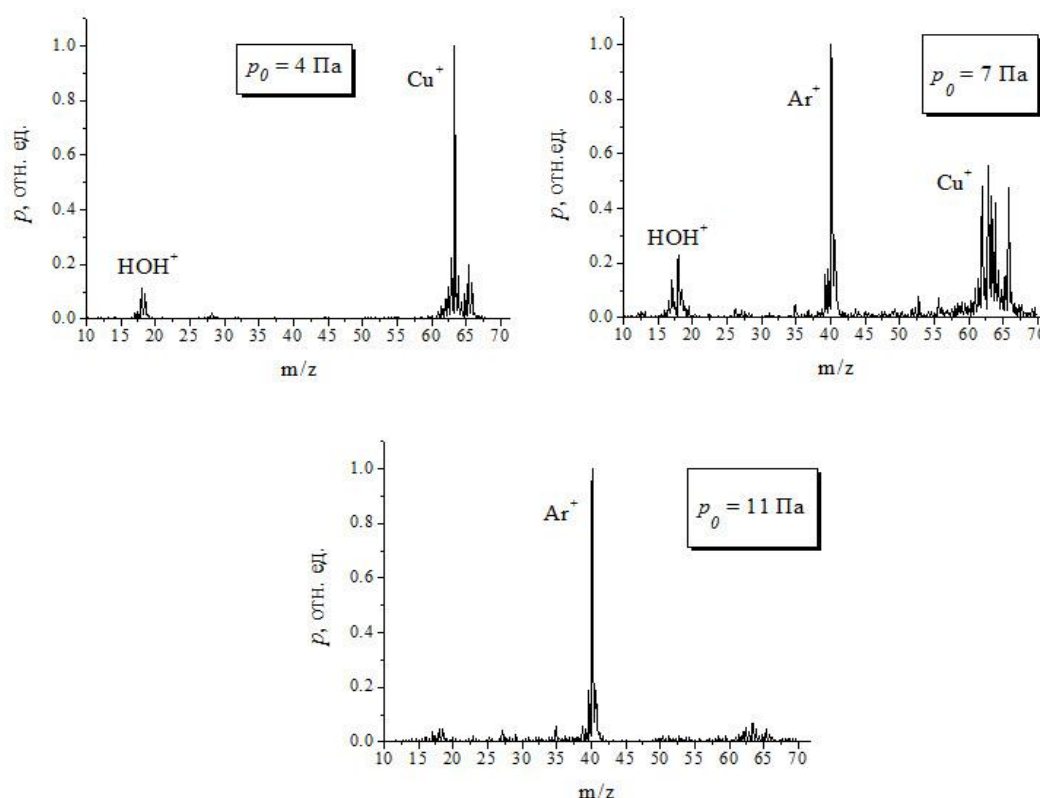


Рис.2. Масс-зарядовый спектр ионов плазмы дугового разряда.  $I_d = 30$  А;  $\tau = 200$  мкс;  $\nu = 20$  Гц; рабочий газ - аргон (Ar)

Таким образом, исследования показали, что при горении импульсного дугового разряда в диапазоне давлений 3-20 Па генерируется плазма масс-зарядовый состав ионов которой существенным образом зависит от давления в вакуумной камере. В области единиц паскалей в спектре плазмы преобладают однократно ионизованные пики меди (многозарядные ионы отсутствуют), интенсивность которых в несколько раз превышает интенсивность остаточной атмосферы и рабочего газа. С ростом давления в плазме наблюдаются как газовые, так и ионы меди. Для другого крайнего случая ситуация меняется на прямо противоположную (давление свыше 10 Па), интенсивность газовых пиков значительно превосходит интенсивность пиков материала катода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burdovitsin V.A., Oks E.M. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources // Laser Part. Beams. – 2008. – Vol. 26. – № 4. – P. 619–635.
2. Юшков Ю.Г., Бурдовицин В.А., Медовник А.В., Окс Е.М. Форвакуумный плазменный источник импульсных электронных пучков // ПТЭ. – 2011. – № 2. – С. 85–88.
3. Казаков А.В., Бурдовицин В.А., Медовник А.В., Окс Е.М. Форвакуумный импульсный плазменный источник электронов на основе дугового разряда // ПТЭ. – 2013. № – 6. – С. 50–53.
4. Николаев А.Г., Окс Е.М., Юшков Г.Ю. Влияние остаточного газа на зарядовое распределение ионов в плазме вакуумного дугового разряда // ЖТФ. – 1998. – Т. 68. № – 9. – С. 24–28.
5. Tyunkov A.V., Yushkov Yu.G., Zolotukhin D.B., Savkin K.P., Klimov A.S. Generation of metal ions in the beam plasma produced by a forevacuum-pressure electron beam source // Physics of plasmas. – 2014. – № 21. P. 123115.

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ ГРАНИЦА КАК ЭЛЕМЕНТ  
ИНФОРМАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СТРАНЫ**В. А. Бахарева

Научный руководитель: доцент, к.и.н. Г.В. Можаяева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: viktoriia.bakhareva@gmail.ru

**FRONTIER AS ELEMENT OF INFORMATION SECURITY OF THE COUNTRY**V. A. Bakhareva

Scientific Supervisor: Dr. G.V. Mozhaeva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: viktoriia.bakhareva@gmail.ru

***Annotation.** The article is examine the idea of the forming of the information boards of the state. The modern geopolitical processes requires the transformation of the definition of the information concept according to the state information security and its informational influence on the concept "state boarder".*

Конец XX - начало XXI века знаменует устойчивое увеличение масштабов применения информационных технологий, что влечет за собой виртуализацию человеческой деятельности. В основе современного общества, как отмечает М. Кастельс [1], лежат виртуальные структуры, через которые происходит становление новых форм различных социальных институтов, структур и сообществ [2]. Мир все чаще рассматривается в контексте информационных процессов, влияющих на решения многих политических и геополитических вопросов.

Увеличение и изменение содержательной роли информации в современных геополитических процессах требуют разрешения вопросов связанных с информационной безопасностью государства и влиянием информационных потоков на содержание понятия «Государственная граница».

Особое внимание уделяется вопросам государственной тайны, которые являются ключевыми в информационной безопасности и сохранении суверенитета государства.

Достаточно долгое время вопрос суверенитета и безопасности страны часто связывали с физическими или реальными государственными границами, где в определенном государством пространстве имели место законы, гарантирующие гражданам права, а вместе с этим и сохранение персональной, адвокатской, банковской и др. тайн.

Сегодня складывается правовой прецедент, связанный с экстерриториальностью сети интернет. Проблема заключается в том, что информационные данные не являются собственностью одной страны, соответственно ее законодательство в меньшей степени распространяется на информацию, а значит не гарантируют обеспечение информационной защиты и информационной безопасности. Подобная ситуация распространяется не только на «облачные» технологии, но и на персональные гаджеты.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В рамках данной проблемы существует как минимум 2 варианта решения. Во-первых, создание локальной государственной сети, как, например, поступили Северная Корея [3] и Иран [4]. Во-вторых, предоставление права выбора степени защиты частной информации гражданами по «Декларации независимости США» Томаса Джефферсона [5]. Если в первом случае информационная граница практически совпадает с физической, то во втором информационная государственная границы будет значительно отличаться от реальной физической границы государства и находиться на уровне персонального компьютера или смартфона.

Россия пытается найти путь, интегрирующий два упомянутых выше. Согласно Федеральному закону от 27.07.2006 N 149-ФЗ (ст.3) «Об информации, информационных технологиях и о защите информации», правовое регулирование отношений, возникающих в сфере информации, информационных технологий и защиты информации, основывается, в том числе, на принципе свободы «поиска, получения, передачи, производства и распространения информации любым законным способом» [6]. Вместе с тем, вопросы защиты информации, составляющей государственную тайну, решаются в логике совпадения информационной и физической границы [7]. Ограничение доступа информации устанавливается Федеральным законом в целях защиты основ конституционного строя, нравственности, здоровья, прав и законных интересов других лиц. Однако ч.1 п.3. того же Федерального закона «Об информации...» дает право обладателю информации самому разрешать или ограничивать доступ к информации, а так же ее использование, в данном случае используется опыт американской модели распространения информации. Государство защищает информационные данные, затрагивающие государственные интересы, но предоставляет свободу информационных обменов в отношении информации, не являющейся государственной тайной. Иными словами, хранение и распределение информации внутри физической границы не должно противоречить основам конституционного строя и нарушать права человека.

Понятие «территория Российской Федерации» в законе употребляется только с точки зрения физической границы; это означает, что граница информационная, в этой законе, рассматривается как совпадающая с физической, а вопрос о расширении информационного пространства России за ее территориальные границы не поднимается, хотя объективно ясно, что при пересечении информацией на любом носителе физической границы государства вопросы информационной безопасности только усиливаются в связи с нечеткостью понимания границы информационной.

Таким образом, информационная граница – это понятие, определение которого помогло бы ответить на вопрос о подходах к информационной безопасности в рамках физической границы и за ее пределами, о понимании расширения информационного пространства государства за его физическую территорию, о разграничении сфер информационных противодействий внутри государства и за его пределами.

Определения информационной границы на данный момент нами не обнаружено. В большинстве случаев считается, что информационное пространство трансгранично или не ограничено [8-10], а основными потребителями социально и политически значимой информации являются граждане, связанные с определенной социально-политической реальностью, область которой определяются границами функционирования и развития государства как целостного социально-политического и социокультурного организма [11;21]. Поэтому разрабатываемые методы борьбы с внешними информационными воздействиями, как правило, имеют локальный характер и направлены на решение определенных, вызываемых текущей ситуацией задач.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Вместе с тем, в научный оборот уже введены такие понятия, как «внешний фактор воздействия», «функциональное пространство государства», «внутренняя аудитория» и т.д., что явно указывает на существование ограничительной черты, разделяющей информационное пространство на «свое – чужое», что может быть использовано в развитии темы формирования информационной границы государства.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кастельс М. Становление общества сетевых структур // Новая постиндустриальная волна на Западе: Антология. - М.: Academia, 1999.
2. Виртуальная реальность [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rae.ru/monographs/23-644> (15.02.2015)
3. Северная Корея: интернет в самой закрытой в мире стране. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.bbc.co.uk/russian/international/2012/12/121210\\_nkorea\\_internet](http://www.bbc.co.uk/russian/international/2012/12/121210_nkorea_internet) (06.02.2015)
4. Шперлик Кристина. Иран снял запрет на быстрый мобильный интернет [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://apparat.cc/news/iran-3g-internet/http://apparat.cc/news/iran-3g-internet/> (06.02.2015)
5. Джефферсон Т. Декларация независимости США [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://usa-info.com.ua/symbol/declaration.html> (5.02.2015)
6. Федеральный закон от 27.07.2006 N 149-ФЗ (ред. от 21.07.2014) "Об информации, информационных технологиях и о защите информации" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_165971/?frame=2](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_165971/?frame=2) (28.01.15)
7. Там же. Ст. 7.
8. Модельный закон «О трансграничном спутниковом телевизионном радиовещании и международном спутниковом информационном обмене» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.advertology.ru/index.php?name=Subjects&pageid=340> (15.02.2015);
9. Глобализация и информационная революция. Персональный сайт Назарчука А.В. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.nazarchuk.com/books/book1/chapter3/chapter3\\_2/chapter3\\_2\\_1.html](http://www.nazarchuk.com/books/book1/chapter3/chapter3_2/chapter3_2_1.html) (15.02.2015);
10. Львов А. А.. Информационное общество как фактор глобализаци. [Электрон. ресурс] - <http://www.law.edu.ru/doc/document.asp?docID=1219881> (15.02.2015)
11. Артамонова Я.С. Информационная безопасность российского общества: теоретические основания и практика политического обеспечения Автореферат. – М. 2014.С.21

**ВРЕМЕННОЙ ОТКЛИК ФИЛЬТРА ПОДАВЛЕНИЯ СВЕРХКОРОТКИХ ИМПУЛЬСОВ  
В СЕТИ ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОЛЩИНЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
ПОДЛОЖКИ**

А.Т. Газизов

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.М. Заболоцкий

Томский Политехнический Университет, ТУСУР

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

E-mail: gazizov@tpu.ru

**TIME RESPONSE OF THE ULTRAWIDE BAND PULSES SUPPRESSION FILTER  
FOR POWER NETWORK DEPENDING ON THICKNESS OF THE DIELECTRIC SUBSTRATE**

A.T. Gazizov

Scientific Supervisor: A.M. Zabolotsky

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

E-mail: gazizov@tpu.ru

***Annotation.** Time response of the ultrawide band pulses suppression filter for power network protection based on asymmetrical modal filter structure is considered for different thicknesses of the dielectric substrate. Importance of taking into account frequency depended losses both in conductors and dielectrics is revealed.*

В настоящее время возрастает угроза воздействия по сети электропитания сверхкоротких импульсов (СКИ), способных приводить к сбою или выводу из строя электронной аппаратуры [1]. Традиционные защитные компоненты (LC-фильтры, варисторы, газоразрядники, TVS-диоды), а, следовательно, и защитные устройства на их основе (сетевые фильтры, источники бесперебойного питания и др.) не обеспечивают защиту от СКИ [2]. На данный момент известны только промышленные устройства для защиты от СКИ, имеющие крупные габариты и высокую стоимость [3]. Таким образом, актуальны разработка и исследование новых устройств защиты от СКИ в сети электропитания. В работе [4] впервые предложена идея создания фильтра подавления СКИ в сети электропитания на основе печатного модального фильтра (МФ) и представлены его перспективные преимущества. Показано, что МФ может быть выполнен в виде полоски из тонкого фольгированного стеклотекстолита и встроен в сетевой фильтр. Цель данной работы - представить результаты моделирования временного отклика МФ в зависимости от толщины диэлектрической подложки.

Моделирование электрических характеристик произвольных трехмерных структур с электрически большими размерами часто проводится посредством электродинамического анализа, однако для протяженных по одной координате структур с неизменными параметрами в поперечном сечении более эффективен квазистатический анализ. В частности, он позволяет получить результаты с учетом частотнозависимых потерь в проводниках и диэлектриках. В данной работе используется квазистатический анализ, основанный на быстрых и точных математических моделях, внедренных в систему TALGAT [5]. В ней любая линия передачи полагается регулярной с произвольным поперечным

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

сечением. Отрезок линии передачи, с  $N$  сигнальными проводниками и одним опорным, описывается следующими матрицами погонных параметров: электромагнитной индукции ( $\mathbf{L}$ ), электростатической емкости ( $\mathbf{C}$ ), сопротивления ( $\mathbf{R}$ ), проводимости ( $\mathbf{G}$ ). Задается произвольное периодическое воздействие во временной области, выполняется его быстрое преобразование Фурье. Для каждой частоты определяются напряжения в каждом узле. Матрицы  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{C}$  вычисляются методом моментов [6]. Напряжения во временной области получаются с помощью обратного преобразования Фурье.

Электрические характеристики МФ вычислялись для поперечного сечения (Рис. 1а) с различной толщиной диэлектрической подложки  $h=0,5; 1; 1,5$  мм (типовые значения толщин) с относительной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_r=4$  (дешевый и распространенный материал FR-4). Остальные параметры МФ выбраны из практических соображений: расстояние между проводниками  $s=5$  мм и ширина проводников  $w=5$  мм (МФ должен помещаться в сетевой фильтр); толщина проводников  $t=105$  мкм (большая толщина фольги для больших токов); расстояние между краем структуры и проводником  $d=w$ .

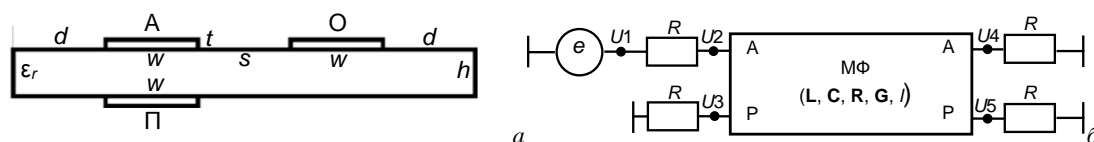
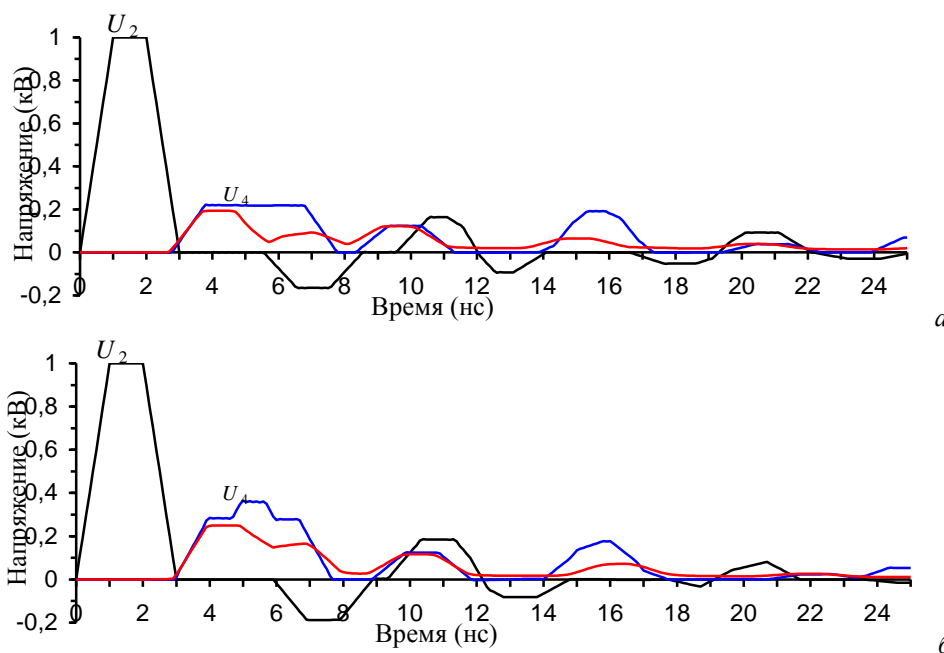


Рис. 1. Поперечное сечение (а) и схема включения (б) модального фильтра

Импульс подается между активным (А) и опорным (О) проводниками (Рис. 1а). Схема включения МФ представлена на Рис. 1б, где источник трапециевидных импульсных сигналов с длительностями фронтов и плоской вершины по 1 нс и амплитудой 2 кВ представлен идеальным источником ЭДС;  $U_1-U_5$  – узлы;  $R$  – сопротивления, равные среднегеометрическому значению импедансов четной и нечетной мод; длина структуры  $l=0,5$  м.

Вычисленные формы сигнала на ближнем ( $U_2$ ) и дальнем ( $U_4$ ) концах активного проводника МФ с учетом потерь и без них для различных толщин  $h$  диэлектрической подложки представлены на Рис. 2.



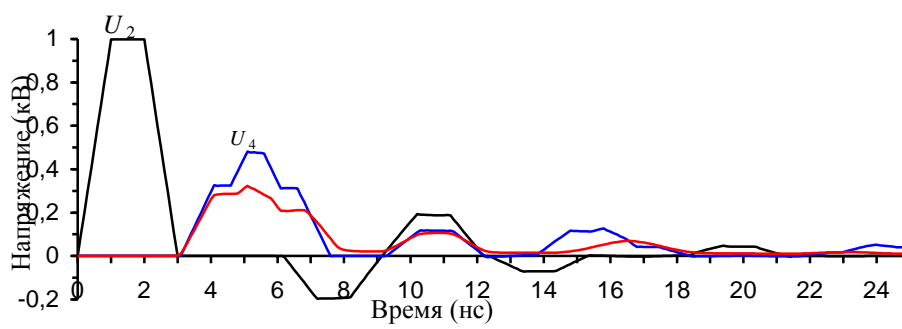


Рис. 2. Временные отклики МФ при  $h=0.5$  (а),  $1$  (б),  $1.5$  (в) мм с учетом (—) и без учета (—) потерь

Рассмотрим результаты моделирования без потерь (синяя кривая, Рис. 2), которое обычно используется на предварительных этапах исследований, поскольку требует меньших вычислительных затрат. Видно, что при увеличении толщины  $h$  диэлектрической подложки, расстояние между разлагаемыми импульсами уменьшается, что приводит к их наложению и увеличению амплитуды  $U_4$  на выходе устройства с 0.2 до 0.5 кВ. Таким образом, при анализе временного отклика устройства без учета потерь может возникнуть неверный вывод о том, что структуры с  $h=1$  и  $1.5$  мм (Рис. 2б,в) не удовлетворяют требованиям разложения опасного помехового импульса. Между тем, потери в проводниках и диэлектриках с учетом частотной зависимости сильно влияют на амплитуду импульса на выходе МФ (красная кривая Рис. 2): именно учет потерь показывает то, что амплитуда  $U_4$  на выходе устройства при увеличении толщины диэлектрика увеличивается лишь до 0.3 кВ, что делает реализацию устройства с  $h=1$  мм приемлемой для практики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-19-01232) в ТУСУРе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Genender, E., Garbe, H., Sabath F. Probabilistic Risk Analysis Technique of Intentional Electromagnetic Interference at System Level. IEEE Trans. on Electromagn. Compat., vol.56, no.1, pp.200,207, Feb. 2014
2. Zabolotsky, A.M., Gazizov, T.R., Bova, A.G., Radasky, W.A. Dangerous pulse excitation of coupled lines. 17-th Int. Zurich Symp. on Electromagnetic Compatibility. EMC-Zurich 2006, 164--167 (2006). doi: 10.1109/EMCZUR.2006.214895
3. ЭМСОТЕХ. Фильтр подавления сверхширокополосных импульсов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.emcotec.ru/catalog/fpsi>. – 24.02.15.
4. Газизов А. Т. Идея создания фильтра подавления сверхкоротких импульсов в сети электропитания // Научная сессия ТУСУР-2014: материалы Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 5-ти частях. Часть 5, Томск, 14-16 Мая 2014. - Томск: В-Спектр, 2014 - С. 140-142
5. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2012610712. TALGAT 2010. Авторы: Газизов Т.Р., Мелкозеров А.О., Газизов Т.Т. и др. Заявка №2011617178. Дата поступления: 26 сентября 2011 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 13 января 2012 г.
6. Gazizov, T.R. Analytic expressions for Mom calculation of capacitance matrix of two dimensional system of conductors and dielectrics having arbitrary oriented boundaries. Proc. of the 2001 IEEE EMC Symp., 151--155 (2001). doi: 10.1109/ISEMC.2001.95057

## МНОГОУРОВНЕВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ПРИРОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ

Т.В. Ганджа, О.С. Затик, Т.Е. Григорьева

Научный руководитель: д.т.н., проф. В.М. Дмитриев

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

## MULTILEVEL REPRESENTATION OF THE MODEL OF ENVIRONMENTAL MEASURES

T.V. Gandzha, O.S. Zatik, T.E. Grigorieva

Supervisor: prof. V.M. Dmitriev

Tomsk State University of Control System and Radioelectronics

Russia, Tomsk, Lenina avenue, 40, 634050

**Annotation:** *The technique of multilevel computer modeling of environmental protection measures to minimize the economic costs of their implementation. Formation of the model is carried out in an environment of multi-level modeling MARS, which allows you to automate the solution of problems of analysis and synthesis of parametric models of objects with continuous and discrete-event behavior*

Предприятия нефтегазовой промышленности, осуществляя свою экономическую деятельность – добычу и первичную переработку нефти и газа, оказывают на объекты природной среды (ОПС) повышенное техногенное воздействие. Вследствие этого наблюдается ухудшение экологической обстановки региона. Протекающие в технологических объектах предприятий нефтегазовой промышленности и объектах окружающей среды процессы носят непрерывный характер и их модели описываются математическими моделями в виде алгебро-дифференциальных уравнений.

Экологические службы предприятий должны оперативно формировать экологические программы (ЭП), направленные на минимизацию техногенного воздействия на ОПС, а также на предупреждение и ликвидацию их загрязнений, вызванных внештатными ситуациями на производстве, а также техногенными авариями и природными катастрофами. Входящие в ЭП природоохранные мероприятия (ПОМ), представляющие собой компенсирующие воздействия на объекты природной среды, относятся к классу дискретно-событийных систем в детерминированном или стохастическом поведении. В этом случае средства выполнения ПОМ можно рассматривать как системы массового обслуживания, для моделирования которых применяется аппарат моделирования, основанный на сетях Петри.

Для автоматизации формирования ЭП может быть применена многоуровневая компьютерная модель эколого-экономической системы предприятия, сформированная в среде многоуровневого компьютерного моделирования (МКМ) [1].

Среда МКМ, адаптированная к моделированию эколого-экономических систем (ЭЭС), представленных совокупностью технологического оборудования нефтегазовых предприятий и взаимосвязанных с ними объектов природной среды, позволяет формировать многоуровневые компьютерные модели, на уровнях которых представлены:

– на *объектном уровне* представлена компьютерная модель ЭЭС, которая разделена на два субуровня: экологический и экономический. Экологический субуровень позволяет представить в виде

компонентной цепи анализировать состояния ОПС при техногенных воздействиях на них со стороны технологического оборудования, а также при компенсирующих воздействиях со стороны средств выполнения ПОМ. На экономическом субуровне представлены организационно-технологические модели средств выполнения мероприятий, позволяющие на основе всей совокупности затрат осуществлять их функционально стоимостной анализ;

- на *логическом уровне* располагается распределенная во времени компьютерная модель ПОМ, представленная компонентами сетей Петри, рассматривая ПОМ как систему массового обслуживания;
- на *визуальном уровне* из визуальных компонентов [2] формируется стенд визуализации и интерактивного управления параметрами компьютерной модели ЭЭС.

Для моделирования дискретно-событийных систем, к классу которых относятся ПОМ, как совокупность распределенных во времени действий, в рамках метода и среды МКМ разработан аппарат моделирования сетей Петри. Сеть Петри в формате МКМ может быть представлена в виде

$$C_P = (K_P, B_P, N_P, F_P)$$

где  $K_P$  – множество компонентов, каждый из которых характеризует состояние определенного средства выполнения ПОМ, представленного в виде определенной фишки множества  $F_P$ ;  $B_P$  – множество связей всех компонентов множества  $K_P$ , предназначенных для прохождения потоков наблюдаемых объектов между компонентами (состояниями);  $N_P$  – множество узлов, образованных при соединении связей компонентов и служащий для коммутации потоков объектов;  $F_P$  – множество фишек, передаваемых по связям между компонентами.

Для выполнения любого ПОМ задействуются совокупность различных средств, используемых ими расходных материалов и веществ, а также персонал предприятия. К основным средствам относятся технические средства, оказывающие непосредственные компенсирующие воздействия на ОПС. Вспомогательные средства задействуются при выполнении ПОМ, но не оказывают воздействия на ОПС. Характеристиками ПОМ, которые необходимо учитывать при их моделировании, являются время выполнения мероприятия, его экологических эффект и экономические затраты на его выполнение.

Для повышения эффективности формируемых с помощью компьютерных моделей ЭЭС экологических программ необходимо исследовать динамику выполнения ПОМ. В качестве примера такой компьютерной модели можно рассмотреть построенную на аппарате сетей Петри модели выполнения мероприятия «Снятие загрязненного грунта» (рис. 1). В нем одновременно задействуются экскаваторы, трактора и самосвалы. Экономически выгодным ПОМ будет считаться, если все единицы будут простаивать минимально возможное время.

Компонент IF1 выражает привлечение к выполнению ПОМ экскаваторов для снятия загрязненного грунта;

Компонент IF2 является источником тракторов, которые загружаются экскаватором и осуществляют вывоз грунта с территории для его перегрузки в самосвалы;

Компонент IF3 представляет собой источник самосвалов, осуществляющих транспортировку загрязненного грунта до шламового амбара, где производится его складирование и дальнейшая переработка.



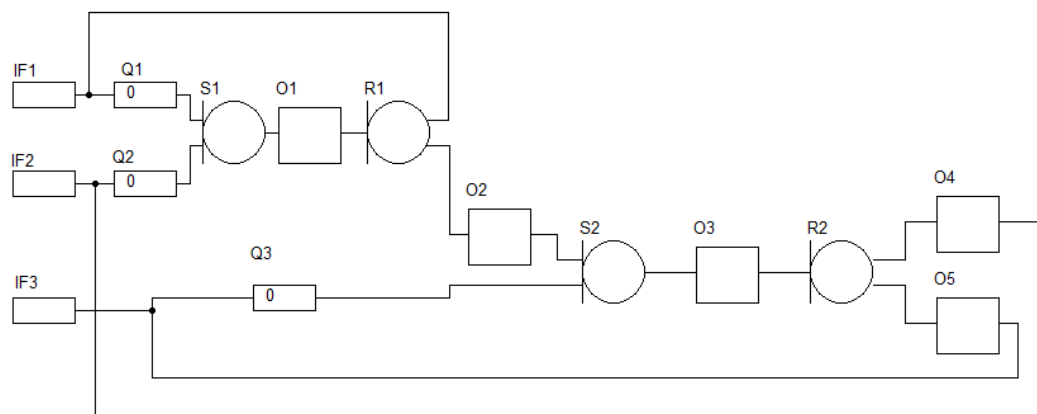


Рис. 1 Компьютерная модель ПОМ «Снятие загрязненного грунта» в формате сетей Петри

Компонент Q1 выражает очередь экскаваторов, которые ожидают освободившихся тракторов. С помощью компонента Q2 отражена очередь тракторов, ожидающих экскаваторов, которые должны осуществлять их загрузку.

Компонентом S1 в модели выражен процесс соединения одного экскаватора и трактора, находящихся в очередях Q1 и Q2 соответственно. В данный компонент передаются по одной фишке из компонентов-очередей Q1 и Q2. Компонент O1 представляет собой непосредственный процесс снятия загрязненного грунта и его погрузку в трактор экскаватором. После того как трактор полностью заполнен, осуществляется разъединение данных объектов с помощью компонента R1.

Компонентом O2 выражен процесс поездки трактора до места перегрузки погруженного в него загрязненного грунта в самосвал. Их соединение для целей перегрузки отражается компонентом S2. Компонентом O3 выражен непосредственный процесс перегрузки загрязненного грунта с трактора в самосвал. При этом считается, что объемы трактора самосвала одинаковые и после загрузки, самосвал, отсоединившись от трактора в компоненте R2, осуществляет самостоятельное передвижение до шламowego амбара, разгрузку в нем и передвижение до места встречи с тракторами в компоненте O5. После этого пустой самосвал попадает в очередь Q3, где ожидает встречи с заполненным трактором, а пустой трактор попадает в очередь Q2 где ожидает встречи с освободившимся экскаватором.

**Заключение.** Таким образом, на примере компьютерной модели ПОМ «Снятие загрязненного грунта» продемонстрирован способ применения сетей Петри для анализа динамики выполнения природоохранных мероприятий. Аналогичные модели должны внедряться в экологические отделы предприятий нефтегазовой промышленности для автоматизации управления природоохранной деятельностью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриев В.М. Принцип формирования многоуровневых компьютерных моделей SCADA-систем для управления сложными технологическими объектами / В.М. Дмитриев, Т.В. Ганджа // Информатика и системы управления. – 2013. – № 2 (36). – С. 24-36.
2. Дмитриев В.М. Система визуализации и управления вычислительным экспериментом в среде многоуровневого моделирования MAPS / В.М. Дмитриев, Т.В. Ганджа, Т.Ю. Коротина // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2010. – № 1 (21). – Ч. 2. – С. 149-155.

**ПРОГРАММНАЯ АРХИТЕКТУРА СИСТЕМЫ АНАЛИЗА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ  
ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРРИТОРИАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ**Е.И. Грибков, А.В. Аксенов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. М.П. Силич

Томской государственной университет систем управления,

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

E-mail: egor-gribkov@yandex.ru

**THE SOFTWARE ARCHITECTURE OF THE TERRITORIAL ENTITIES ENERGY EFFICIENCY  
ANALYSIS SYSTEM**E.I. Gribkov, A.V. Axyonov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.P. Silich

Tomsk State University of Control Systems and Radio-electronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: egor-gribkov@yandex.ru

**Annotation.** *This article presents an overview of the software architecture of the territorial entities energy efficiency analysis system. Description of the systems modules and their functions is given. It also lists used tools and technologies.*

Проведение мероприятий по повышению энергоэффективности должно опираться на анализ текущей ситуации в сфере энергосбережения региона (субъекта РФ, муниципального образования). Для интеллектуального анализа в условиях неполноты данных и неоднозначности их интерпретации была разработана методика, описанная в работах [1 - 4]. Методика предполагает: построение иерархии когнитивных карт, отражающих влияние различных факторов на энергоэффективность; выделение групп территориальных образований с похожими условиями путем нечеткой кластеризации; получение лингвистических оценок факторов путем интерпретации значений индикаторов. В данной работе приведено описание архитектуры программного средства, автоматизирующего процесс анализа энергоэффективности по этой методике.

Приложение реализуется для операционных систем семейства Windows на языке C# [5] с применением .Net Framework 4.0 [6] и технологии *Windows Presentation Foundation* [7], предоставляющую фреймворк для разработки графического интерфейса пользователя.

Так как современное программное обеспечение довольно сложное, невозможно без соблюдения принципа модульности получить качественную программную систему, которую легко поддерживать и изменять согласно появляющимся требованиям, а также использовать реализованные части в других проектах. Хотя построение модульной системы сопряжено с дополнительными временными и умственными затратами на начальных этапах проектирования и реализации, они полностью окупаются на более поздних этапах жизни системы. Исходя из этого, система была разделена на несколько библиотек и компонент, интегрирующий их совместную работу.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

На рисунке 1 изображена схема зависимостей между библиотеками и модулями. Прямоугольниками обозначены модули системы, которые располагаются в библиотеках. Стрелками показаны зависимости между модулями и библиотеками.

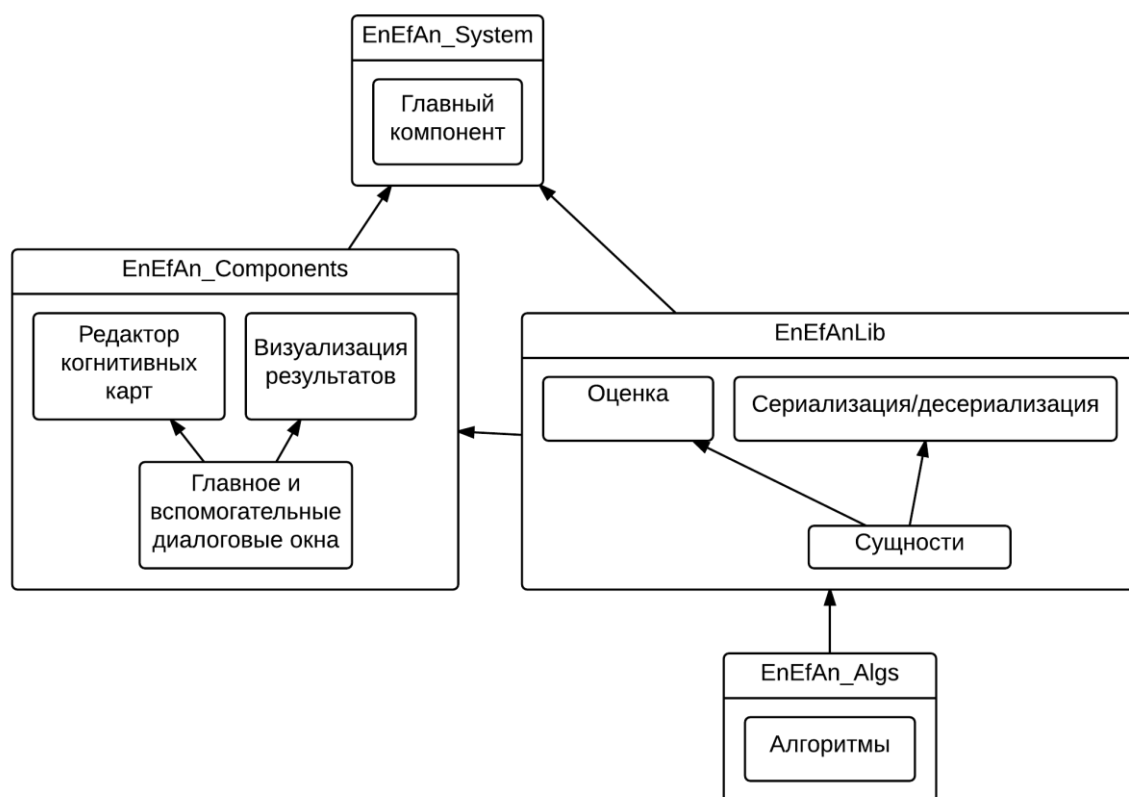


Рис. 1. Схема зависимостей между модулями и библиотеками

Библиотека *EnEfAn\_Algs* предоставляет набор реализаций различных алгоритмов нормализации данных, кластеризации, генерации имен кластеров [3], процедуры для работы с нечеткими числами и т.п.

В библиотеке *EnEfAnLib* реализованы выполняющие основную работу модули системы. Модуль «Сущности» содержит классы, определяющие основные сущности предметной области, такие как иерархия когнитивных карт, факторы, индикаторы, отношения влияния между факторами и отношения ассоциации между факторами и индикаторами, территориальные образования, а также необходимые для их реализации вспомогательные структуры данных. В модуле «Оценка» описан механизм вывода оценок состояния факторов энергетической эффективности. Входными данными для модуля являются когнитивные карты, значения индикаторов, параметры процедуры кластеризации. Результатом работы модуля являются рассчитанные оценки факторов. Важной особенностью этого модуля является то, что для всех используемых во время работы процедур определены только интерфейсы, конкретные реализации этих процедур подключаются из библиотеки *EnEfAn\_Algs*. В модуле «Сериализация/десериализация» реализован компонент для организации персистентного хранения состояния сущностей предметной области. Для этого проводится сериализация текущего состояния всех сущностей в XML-представление [8] с последующей записью в файл. Выбор формата XML связан с его

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

большой распространенностью, независимостью от платформы и наличием готовых библиотек в .NET Framework для работы с ним.

Библиотека *EnEfAn\_Components* содержит модули, реализующие компоненты графического интерфейса пользователя. Модуль “Редактор когнитивных карт” содержит визуальный редактор, с помощью которого пользователь строит когнитивные карты проекта. Модуль “Визуализация результатов” содержит набор графических компонентов, использующихся при выводе результатов оценки факторов энергоэффективности в виде таблиц, дерева причин, картограмм и гистограмм.

Библиотека *EnEfAn\_System* содержит единственный компонент, задачей которого является интеграция элементов графического интерфейса пользователя с сущностями и алгоритмами и управление потоками данных между ними. Данный компонент реализует конечный автомат, инкапсулируя разрозненные подсистемы в один интерфейсный объект и определяя разрешенные переходы из одного состояния системы в другое.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований №13-07-00397А.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силич М.П., Аксенов С.В., Ахмедов В.С., Скрыбин В.И. Оценка энергетической эффективности муниципальных образований на основе нечеткой интерпретации данных // Информационные и математические технологии в науке и управлении: труды XVII Байкальской Всеросс. конф. Ч. III. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2012. – С. 129–134.
2. Силич М.П., Силич В.А., Аксенов С.В., Ахмедов В.С. Оценка ситуации с энергетической эффективностью в муниципальных образованиях на основе диаграммы влияния факторов // Энергобезопасность и энергосбережение. – 2012. - №3. – С. 9-14
3. Силич М.П., Грибков Е.И., Силич В.А., Аксенов С.В. Метод генерирования наименований кластеров территориальных образований при оценке уровня их развития // Автоматизация и современные технологии. – 2014. – №11. – С.34-40.
4. Силич В.А., Силич М.П., Аксенов С.В. Косвенная оценка факторов энергетической эффективности территориальных образований // Новые информационные технологии и системы : сб. науч. ст. XI Междунар. науч.-техн. конф. (г. Пенза, 25–27 ноября 2014 г.). – Пенза: Изд-во ПГУ, 2014. – С. 210-213.
5. Visual C# [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://msdn.microsoft.com/ru-ru/library/kx37x362.aspx> – 22.02.2015.
6. Overview of the .NET Framework [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://msdn.microsoft.com/en-us/library/zw4w595w.aspx> – 22.02.2015.
7. Введение в WPF [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://msdn.microsoft.com/ru-ru/library/aa970268\(v=vs.110\).aspx](http://msdn.microsoft.com/ru-ru/library/aa970268(v=vs.110).aspx) – 22.02.2015.
8. Extensible Markup Language (XML) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.w3.org/XML/> - 22.02.2015.

**УСТРАНЕНИЕ СЕТЕВЫХ СБОЕВ ВЫЗВАННЫХ ОБРЫВАМИ ЛИНИИ СВЯЗИ В  
ЛОКАЛЬНЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ СЕТЯХ.**А.В. Косьянов

Научный руководитель: профессор, д.т.н С.Г. Михальченко

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

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

E-mail: student\_fet@mail.ru

**SOLUTION NETWORK FAILURES CAUSE BREAKDOWNS LINK IN LOCAL AREA NETWORKS**

A.V. Kosyanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.G. Mihalchenko

Tomsk State University of Control Systems and electronics

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: student\_fet@mail.ru

***Annotation.** This paper considers the problem of the formation of discontinuities due to the local area network. The same article examines how to solve these problems and leads experimental model and the results of the study.*

Развитие информационных технологий оказывает на общество значительное влияние. Применение компьютеров стало для людей неотъемлемой частью повседневной жизни. На предприятиях компьютеры объединяют локальные вычислительные сети, для более эффективного взаимодействия и обмена информацией. Правда, не все структуры локальных вычислительных сетей являются достаточно эффективными. С увеличением количества техники включенной в локальную вычислительную сеть, возникают моменты пагубно влияющие на быстродействие и бесперебойность работы сети. Например, при подключении дополнительного оборудования к уже функционирующей сети, возникают перегрузки каналов связи, в связи с дополнительной нагрузкой, чем и является дополнительно подключенное оборудование, в связи с этим требуется изменение структуры сети для стабилизации нагрузки. Предварительный анализ сети поможет избежать данных проблем. Для проведения анализа создается имитационная модель сети и уже по ней отслеживается загруженность «узких» каналов. Анализ сети проводится благодаря программному пакету Opnet IT guru 14.0 который обладает большим разнообразием библиотек различных устройств для имитации локальной сети, а так же функционалом для детального исследования отдельных частей построенной модели.

**Обрывы связи и возможность их устранения**

В настоящее время широкое распространение получила топология типа пассивная звезда, в центре которой устанавливается коммутатор, к которому подключаются рабочие станции. На больших предприятиях используют одновременно несколько пассивных звезд подключённых к маршрутизатору. Однако при такой конструкции не исключается потеря связи при обрыве канала от маршрутизатора до коммутатора, в результате чего связь теряют все рабочие станции, подключенные к соответствующему коммутатору, на канале которого произошел сбой. Для того, что бы избежать потери связи, при обрыве

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

канала между маршрутизатором и коммутатором, можно использовать дополнительный (резервный) канал, который будет подключен между коммутаторами, благодаря чему при обрыве связи одного из коммутаторов, трафик будет проходить, используя резервный канал тем самым увеличивая нагрузку на второй коммутатор, как показано на рисунке 1.

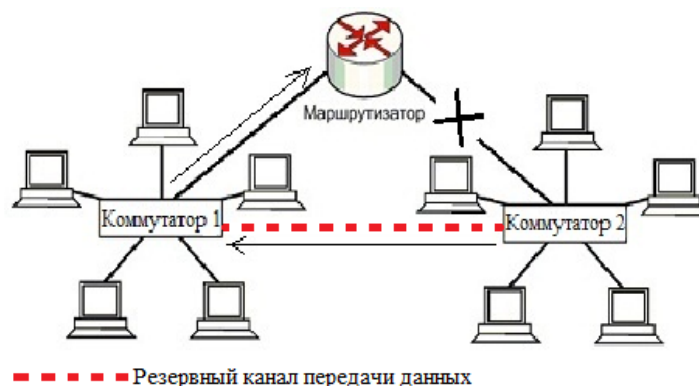


Рис. 1. Организация резервного канала и направление трафика в условиях обрыва

Изменение маршрута трафика при обрыве, регламентируется используя протоколы динамической маршрутизации, наиболее распространенным является протокол OSPF. При обрыве линии связи теряется маршрут передачи трафика, в связи с чем будет происходить опрос альтернативных маршрутов, и автоматическое построение списка маршрутизации при нахождении нужного маршрута для передачи данных.

Организуя данную систему предотвращения обрыва, требуется заранее выбирать каналы между коммутатором и роутером с наибольшей пропускной способностью, гарантирующие оптимальные пропускные характеристики в условиях повышенной загруженности канала.

Моделирование сети производится в программе Opnet IT guru 14.0. При моделировании сети будем использовать 16 портовые модели коммутаторов, Ethernet\_16\_switch к каждому из которых подключены по 10 рабочих станций, в качестве рабочих станции используем модели Ethernet\_station, в качестве маршрутизатора будем использовать модель CS\_2912XL. Для организации линии связи выбираем витую пару представленную моделью 10Base\_T. На рабочих станциях производится генерация трафика 50Кбит/сек. Описанная модель изображена на рисунке 2.

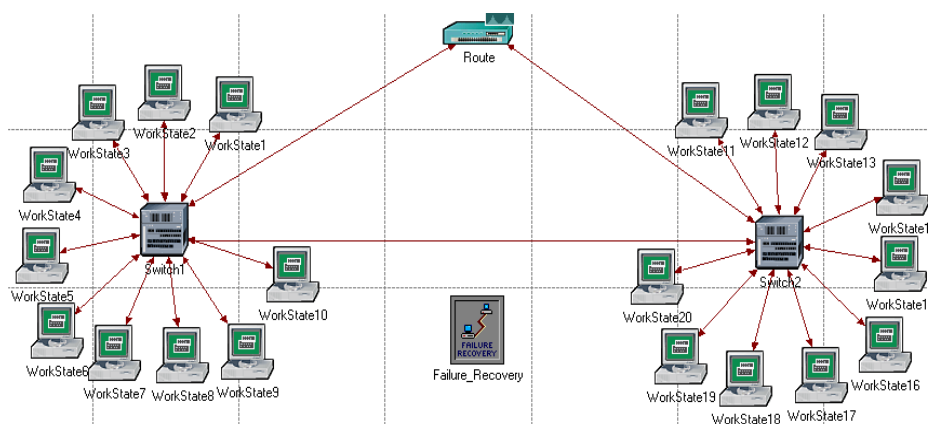


Рис. 2. Модель сети в программе Opnet IT guru 14.0

Общее время моделирования принимаем 2 минутам. С помощью дополнительного блока failure\_recovery устанавливается обрыв связи между вторым коммутатором и маршрутизатором через



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

одну минуту после начала моделирования. На рисунке 3 приведены графики загруженности сети в условиях обрыва линии связи между маршрутизатором (Route) и коммутатором 2 (Switch2).

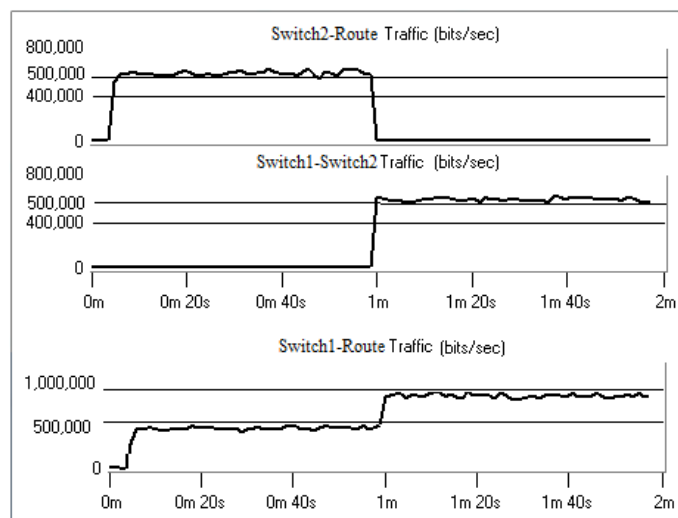


Рис. 3. Графики загруженности сети в условиях обрыва канала между роутером и коммутатором 2

Как видно из графика Switch2-Route, общая загруженность данного канала суммируется из трафика генерируемого каждой рабочей станцией подключенной к коммутатору. Через минуту моделирования происходит обрыв канала, в связи, с чем загруженность канала падает до нуля. С помощью протоколов динамической маршрутизации, строится новый маршрут передачи трафика через первый коммутатор, как показано на графике Switch1-Switch2. После возникновения обрыва, трафик перенаправлен через резервный канал между первым и вторым коммутатором, тем самым повышается загруженность канала между коммутатором 1 и маршрутизатором, как показано на графике Switch1 – Route. В результате чего обрыв связи не повлиял на работоспособность сети в целом. Как видно из графиков в результате обрыва, может возникнуть ситуация перегрузки одного из каналов соединяющих маршрутизатор и коммутатор, поэтому следует использовать больший канал связи учитывая работу сети в режиме обрыва, а так же использовать коммутаторы имеющие функцию динамическом маршрутизации.

Использование резервного канала связи позволяет устранить возможность потери связи с рабочими станциями в условиях обрыва линии связи между роутером и коммутатором, тем самым обеспечивая работоспособность сети, однако рекомендуется использовать резервный канал, только на время устранения проблем с проблемным каналом связи, по тому что возможно возникновение перегрузки рабочего канала в связи с чем, будут увеличены задержки передачи трафика, а так же возрастет вероятность потери пакетов при передаче данных.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михальченко С.Г. Иванов В.В. Компьютерные системы и сети. Учебное методическое пособие. - Томск: ТУСУР, 2011. - 66 с.
2. Закер К. Компьютерные сети. Модернизация и поиск неисправностей. - СПб.: БХВ-Петербург, 2001. - 1008 с.
3. Минаев И.Я. Локальная сеть своими руками. 100% Самоучитель – М.: ТЕХНОЛОГИИ- 3000, 2004. – 368 с.
4. Сергеев А.П. Офисные локальные сети. Самоучитель – М.: Вильямс, 2006 - 320с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ  
ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА**Д.М. Ежов

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент В.А. Светличный

Томский государственный университет,

Россия, Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ezhov\_dm@mail.ru

**STUDY OF LASING CHARACTERISTICS OF DYES FOR TUNABLE NEAR-IR LASERS**D.M. Ezhov

Scientific Supervisor: Ph.D., associate professor V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050

E-mail: ezhov\_dm@mail.ru

*Lasing characteristics of six near-IT dyes collected. Showed, that three new polymethine dyes are comparable with commercial dye generation efficiency in the range of  $> 750$  nm. Features of lasing characteristics under different excitation power density discussed. The possibility of using these dyes for tunable laser to nonlinear crystals pumping confirmed.*

Несмотря на развитие твердотельных перестраиваемых лазеров, лазеры на красителях остаются эффективным инструментом получения плавно перестраиваемого когерентного излучения в видимом, ближних УФ и ИК диапазонах спектра. С помощью набора различных красителей, можно получить генерацию в диапазоне 0,3–1,3 мкм [1]. Одно из преимуществ лазеров на красителях – возможность получения очень узкополосного излучения, что делает их перспективным инструментом для решения задач спектроскопии и нелинейной оптики [2].

Одно из перспективных направлений использования излучения перестраиваемых лазеров – преобразование методом генерации разностных частот в нелинейных кристаллах для получения перестраиваемого излучения в ИК и ТГц диапазоне [3]. В этом случае необходимо использование двух независимо перестраиваемых узкополосных лазерных линий. Эффективным кристаллом для такого преобразования может служить селенид галлия GaSe. Этот кристалл имеет пик длинноволновой полосы поглощения в области 614 нм, поэтому для накачки требуется длинноволновое излучение с длиной волны  $> 700$  нм. Учитывая потери на краю полосы поглощения, эти кристаллы эффективно возбуждать излучением с длиной волны 750 нм и длиннее.

Цель настоящей работы исследовать генерационные характеристики 3 коммерческих и 3 новых полиметиновых, излучающих в ближней ИК области при накачке излучением 2-й гармоники твердотельного Nd:YAG лазера.

На рис. 1 приведены структурные формулы исследованных молекул. В начале работы были изучены спектрально-люминесцентные свойства выбранных красителей (табл. 1, рис. 2). Новые полиметиновые красители характеризуются высокими квантовыми выходами флуоресценции, малой реабсорбцией из-за большого стоксового сдвига и хорошим поглощением на длине волны накачки – 532 нм.

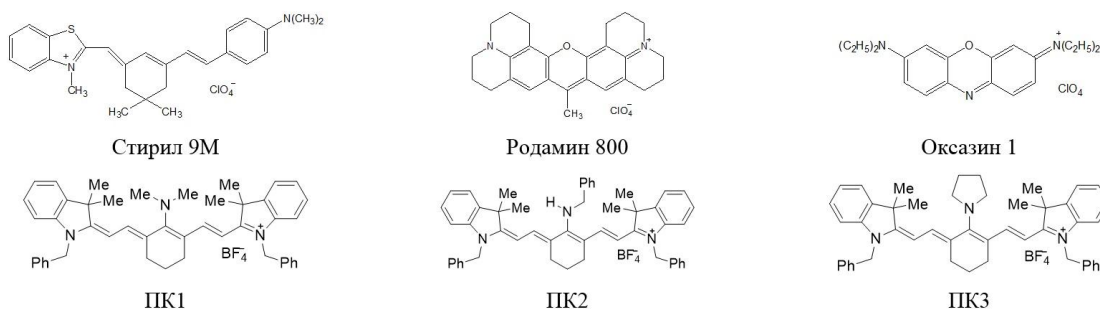


Рис. 1. Структурные формулы исследованных красителей

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики исследованных красителей

Краситель	$\lambda_{\text{полгл}}^{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$ , л·м <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> ×10 <sup>-4</sup>	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ , нм	$\eta_{\text{фл}}$ , %
Стирил 9М	580	5,05	811	7
Родамин 800	683	8,95	700	25
Оксазин 1	646	13,0	670	11
ПК1	632	6,1	790	24
ПК2	638	9,4	761	29
ПК3	578	6,3	797	16

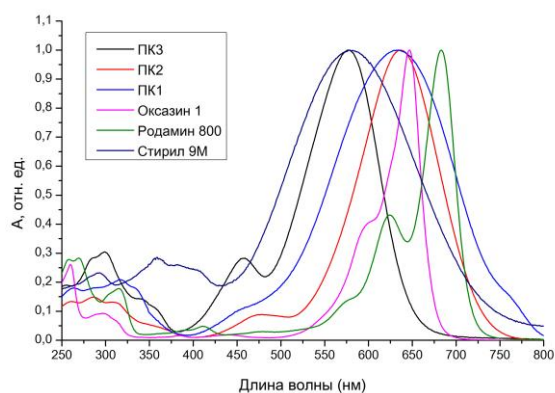


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения красителей в этаноле.

Генерация исследовалась в стандартной схеме с однозеркальным неселективным резонатором в кювете с длиной 1 см. Результаты для оптимальных концентраций красителей приведены в таблице 2 и на рис. 3.

Краситель оксазин 1 обладает наибольшим КПД генерации – 30,6 %, но генерирует самое коротковолновое излучение – 725 нм. В области длиннее 750 нм, эффективной для накачки кристалла GaSe генерируют все остальные красители с КПД от 13,8 до 18,1 %.

Максимальная эффективность генерации достигается у и родамина 800 при плотности мощности накачки 25–30 МВт/см<sup>2</sup>, в то время как для остальных красителей в интервале плотностей мощности 5–10 МВт/см<sup>2</sup>. При увеличении плотности мощности накачки до 75 МВт/см<sup>2</sup> эффективность генерации падает в 1,5 (для родамина 800) и 2,1–2,3 (для остальных красителей) раза. Предположительно это может быть связано с поглощением возбужденных молекул на длине волны накачки или генерации. Аналогичная ситуация наблюдалась для длинноволновых и полиметиновых красителей в [4], причем такое значительное падение КПД генерации при больших плотностях мощности возбуждения, скорее всего связано с наведенным поглощением на длине волны накачки.

Таблица 2

Генерационные характеристики исследованных красителей

Краситель	$\lambda_{\text{ген}}$ , нм	КПД <sub>ген</sub> (макс), %		КПД <sub>ген</sub> (75 МВт/см <sup>2</sup> ), %	
		Энерг.	Квант.	Энерг.	Квант.
Стирил 9М	815	16,1	24,7	7,6	11,6
Родамин 800	777	16,2	23,7	11,1	16,2
Оксазин 1	725	30,6	41,7	23,8	32,4
ПК1	806	13,8	20,9	6,5	9,8
ПК2	776	18,1	26,4	7,9	11,5
ПК3	798	13,9	20,8	6,0	9,0

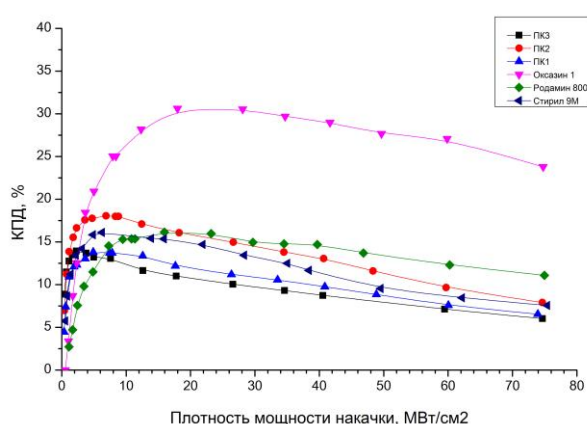


Рис. 3. Зависимость КПД генерации красителей от плотности мощности накачки.

Полученные результаты показывают, что генерационные характеристики новых полиметиновых красителей сравнимы с характеристиками коммерческих красителей этой области спектра Стирил 9М и родамин 800. Данные красители могут быть использованы для получения генерации в ближнем ИК диапазоне в перестраиваемых лазерах на красителях, однако для получения высоких КПД генерации необходимо тщательно оптимизировать энергию накачки, чтобы минимизировать процесс поглощения излучения накачки возбужденными молекулами красителя.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dye laser principles with applications / Edited by F.J. Duarte, L.W. Hillman. – New York: Academic Press Inc., 1990. – 456 с.
2. Копылов С.М., Лысой Б.Г., Серегин С.Л., Чередниченко О.Б. Перестраиваемые лазеры на красителях и их применение – М.: Радио и связь, 1991. – 237 с.
3. Майер Г.В., Копылова Т.Н., Андреев Ю.М., и др. Параметрическое преобразование частоты лазеров на основе органических соединений в средний ИК-диапазон спектра // Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 6. – С. 83–88.
4. Светличный В.А., Базыль О.К., Кашапова Э.Р. и др. Влияние поглощения из возбужденных синглетных состояний на генерационные характеристики полиметиновых красителей // Квантовая электроника. – 2009. – Т. 39. – № 8. – С. 739–744.

АНАЛИЗ ЭМИССИИ КОНДУКТИВНЫХ ПОМЕХ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО  
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА

Е.В. Загородских

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.А. Скворцов

Томский Государственный Университет Систем Управления и Радиоэлектроники,

Россия, г. Томск, ул. Вершинина, 74, 634045

E-mail: [eugenesisic@yandex.ru](mailto:eugenesisic@yandex.ru)

ANALYSIS OF CONDUCTIVE INTERFERENCES OF THE HIGH-FREQUENCY CONVERTER

E.V. Zagorodskikh

Scientific Supervisor: associate professor, PhD V.A. Skvortsov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics

Russia, Tomsk, Vershinin str., 74, 634045

E-mail: [eugenesisic@yandex.ru](mailto:eugenesisic@yandex.ru)

**Annotation.** The paper outlines an impact of conversion frequency, relative impulse duration and other aspects of the operation of the voltage converter on the level of industrial radio interferences emission by the feed circuit in the frequency range 0.15-30MHz.

Одной из важнейших проблем на современном этапе технологического развития является электромагнитная совместимость. Данное научно-техническое направление находится на стадии развития, и именно сейчас происходит формирование методов, в соответствии с которыми возможно дальнейшее продвижение в области электроники.

Эмиссия кондуктивных помех (ИРП) электронных устройств в значительной мере определяет электромагнитную обстановку, и знание данного аспекта очень важно для обеспечения электромагнитной совместимости устройств.

Наибольший уровень помех возникает при использовании устройств силовой электроники, работающих на высокой частоте. Это обусловлено высокими значениями напряжений и протекающих токов, а также всплесков энергии (сквозные токи, перенапряжения), возникающих в результате коммутации силовых ключей.

Для измерения уровня помех применяется регламентированный стандартом [1] комплекс (рис. 1), состоящий из источника питания, эквивалента сети (NNB12), селективного микровольтметра (SMV11).[2] На рис. 1 схематично изображена испытательная установка, где ИП – источник питания; ЭС – эквивалент сети; ИУ – испытуемое устройство; СМ – селективный микровольтметр.

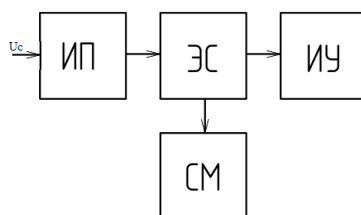


Рис. 1. Испытательный комплекс

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

В качестве объектов исследования использовались преобразователи напряжения повышающего и мостового типов, причём выбор типов преобразовательных устройств обусловлен задачей сравнения эмиссии помех этих схем (однотактной и двухтактной).

В результате проведенных экспериментов на одноключевом повышающем преобразователе получено, что на низких частотах (до 3МГц) спектр помех в большей степени определяется напряжением, прикладываемым к полупроводниковому ключу, а характер изменения спектра зависит от используемой длительности открытого состояния ключа (рис. 2). [3]

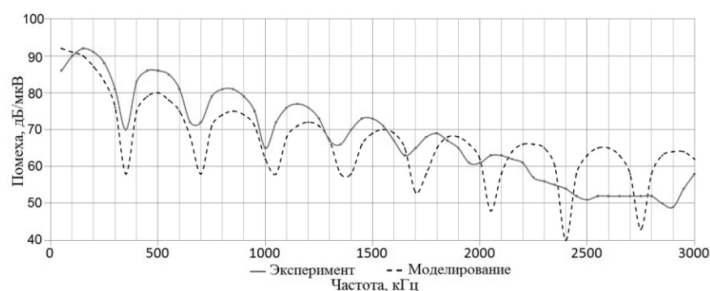


Рис. 2. Помехоэмиссия НПП повышающего типа

На рис. 2 представлена спектрограмма помех при длительности открытого состояния ключа 15%, а разложение прямоугольного импульса математическими методами [4] при идентичных параметрах позволяет получить высокую сходимость результатов эксперимента и моделирования, что подтверждает вышеуказанное утверждение, при этом в спектре помех присутствуют как чётные, так и нечетные гармоники.

Рис. 3 иллюстрирует изменение спектра при рассмотрении двухполярного симметричного импульса (в двухтактной схеме) при длительности импульса 50%. Как видно, в спектре отсутствуют чётные гармонические составляющие, что обусловлено фазовой компенсацией гармоник, т.е. вне зависимости от выбранных параметров открытого состояния ключа, при наличии импульса обратной полярности сдвинутого на 180 градусов четные гармоники будут отсутствовать.

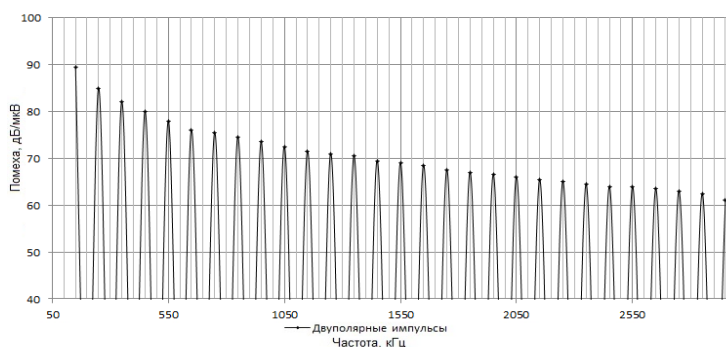


Рис. 3. Спектрограмма двухполярного импульса

Из [4] известно, что разложение прямоугольного импульса в ряд Фурье определяется относительной длительностью импульса, его частотой и амплитудой, также известно, что затухание гармоник происходит со скоростью 20дБ/дек.

В результате проведенных экспериментов получено, что чем ближе длительность открытого состояния ключа к 50%, тем будет быстрее происходить затухание эмитируемых помех (см. рис.4).

В преобразователях кроме ШИМ регулирования может применяться ЧИМ регулирование, причём ЧИМ регулирование будет иметь некоторое преимущество по параметрам эмитируемых помех по



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

сравнению с ШИМ регулированием, так как длительность открытого состояния ключа будет фиксированной.

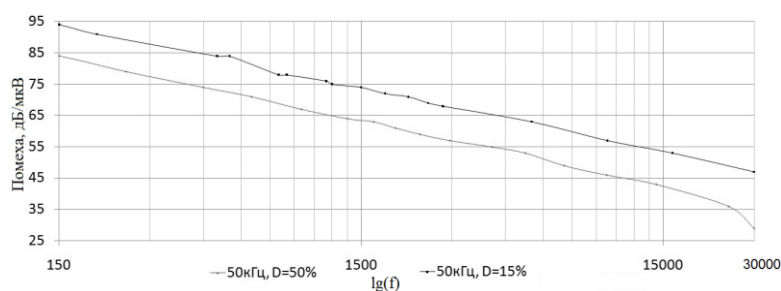


Рис. 4. Спектр прямоугольного импульса при разной относительной длительности

Кроме того, преобразователь, работающий на более низкой частоте будет иметь более низкую помехоэмиссию (рис. 5).

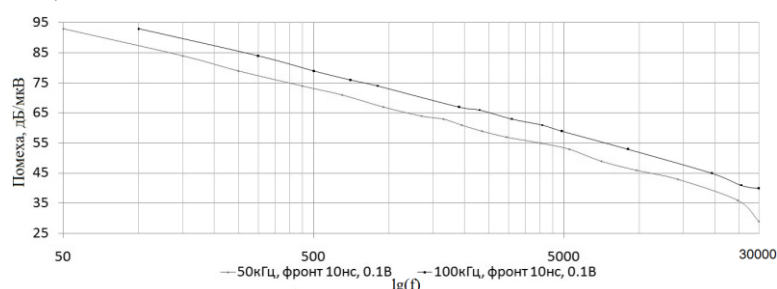


Рис. 5. Спектр прямоугольного импульса при различных частотах

Из вышеизложенного становится ясно, что уровень помехоэмиссии преобразователя зависит не только от частоты преобразования и вида схемы, но также и от длительности энергетического импульса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 51318.22-99 Совместимость технических средств электромагнитная. Радиопомехи промышленные от оборудования информационных технологий. Нормы и методы испытаний [Текст]. – Введ. 2001-01-01. – М.: Госстандарт России: Издательство стандартов, 1999. – 50 с.
2. Информация из государственного реестра средств измерений [Электронный ресурс] – Режим доступа <http://reestr-sredstv-izmerenij.ru/index.php> – 12.03.2015.
3. Подавление электромагнитных помех в цепях электропитания / Г.С. Векслер, В.С. Недочётов, В.В. Пилинский и др. – К.: Техника, 1990. – 167с.
4. Андре Анго. Математика для электро- и радиоинженеров / К. С. Шифрина. – М.: Издательство «Наука», 1965. – 780 с.

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ ПРИ ИНЖЕКЦИИ  
ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ**Д.Б. Золотухин

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

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com

**CALORIMETRIC MEASUREMENTS OF METAL CAVITY DURING INJECTION OF  
ELECTRON BEAM AT FORE-VACUUM PRESSURES**D.B. Zolotukhin

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

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenina ave., 40, 634050

E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com

*The results on metal cavity temperature measurements during injection inside the cavity the continuous electron beam with energy 8 keV and current 30 mA, at the fore-vacuum pressure (2,5, and 7,5 Pa) are given. The e-beam injection was performed in two modes – when the cavity was grounded, and was floated. It is showed that for both cases, the power delivered inside the cavity is approximately equal, which means the absence of significant flux of elastically repelled high-energy electrons from inside the cavity.*

Инжекция электронного пучка в диэлектрический сосуд может быть использована для модификации внутренней поверхности [1], а также для стерилизации сосуда [2]. Причина, препятствующая указанной инжекции, состоит в накоплении заряда на стенках сосуда и понижении потенциала пространства до значений, сравнимых с энергией пучка. В таком случае пучок испытывает торможение, и его энергия используется неэффективно. Отмеченная проблема решается использованием форвакуумного источника электронов [3], способного формировать электронный пучок в области давлений 1-100 Па. Эксперименты [4] свидетельствуют о беспрепятственном проникновении пучка в диэлектрическую полость в этих условиях. При этом остаются вопросы о способе торможения пучка и об энергии, которой обладает пучок, достигая стенки сосуда. В настоящей работе предпринята попытка ответа на поставленные вопросы с использованием калориметрического метода измерения энергии электронного пучка.

Схема эксперимента приведена на рисунке 1.

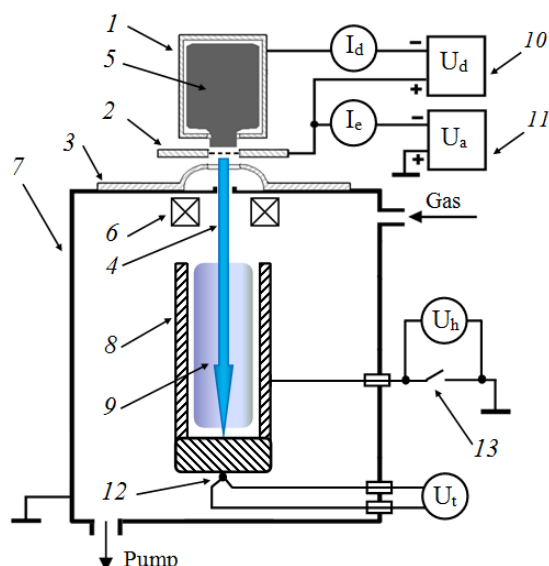


Рис. 1 – Схема эксперимента: 1 – полый катод, 2 – анод, 3 – ускоряющий электрод (экстратор), 4 – электронный пучок, 5 – эмиссионная плазма, 6 – фокусирующая система, 7 – вакуумная камера, 8 – металлическая полость, 9 – пучковая плазма, 10 – источник питания разряда, 11 – источник ускоряющего напряжения, 12 – термопара, 13 – ключ.

Непрерывный электронный пучок 4 создавался форвакуумным плазменным источником электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом. Разряд в источнике поддерживался напряжением  $U_d = 370 - 400$  В между полым катодом 1 и анодом 2 с током разряда  $I_d$  равным 120-150 мА. Электронный пучок извлекался из плазмы разряда 5 через отверстия в аноде 2, ускорялся до энергии 8 кэВ напряжением  $U_a$  на промежутке анод 2 – заземленный экстратор 3 и фокусировался магнитным полем катушки 6. Ток пучка оценивался по току  $I_e$  в цепи источника ускоряющего напряжения 11 и поддерживался на уровне 30 мА. Диаметр пучка составлял 4–6 мм. Вакуум в камере 7 создавался механическим форвакуумным насосом ISP-1000C, давление рабочего газа – воздуха – устанавливалось в пределах 2 – 8 Па и регулировалось натекалем. Ускоренный электронный пучок 4 инжектировался в металлическую полость 8 с внутренним диаметром 40 мм, длиной 200 мм и, создавал внутри нее плазму 9. Стенки полости для визуального наблюдения были выполнены из сетки с размером ячейки  $0,3 \times 0,3$  мм<sup>2</sup>, изготовленной из нержавеющей стали. Дно металлической полости представляло собой круглый коллектор из нержавеющей стали диаметром 4 см, толщиной 1,5 см и массой 130 г. К нижней грани коллектора прикреплялся спай хромель-копелевой термопары 12. Металлическая полость могла быть заземлена или находиться под плавающим потенциалом, переключение этих режимов выполнялось с помощью ключа 13. Плавающий потенциал полости  $U_h$  измерялся непосредственно вольтметром. Над полостью была установлена заслонка, которая в закрытом состоянии предотвращала попадание электронного пучка в полость. Характерное время срабатывания заслонки составляло 0,5 с. После вывода источника на режим заслонка открывалась, и запускался секундомер, которым контролировалась длительность инжекции пучка в полость. Мощность, вносимая пучком в полость, оценивалась по скорости роста температуры коллектора, которая в свою очередь оценивалась по показаниям  $U_t$  термопары, с учетом известной удельной теплоемкости нержавеющей стали  $\sim 500$  Дж/кг·К.

Результаты эксперимента приведены на рис. 2 для заземленной и незаземленной полости при двух давлениях газа 2,5 Па (а) и 7,5 Па (б).

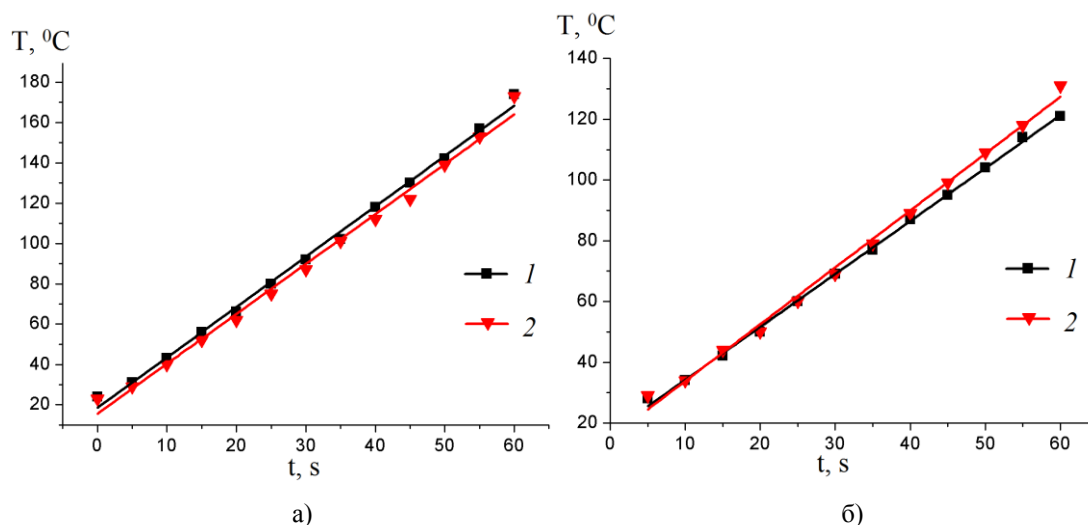


Рис. 2 – Рост температуры полости со временем, при давлении 2,5 (а) и 7,5 Па (б): 1 – полость заземлена, 2 – полость под плавающим потенциалом. Ток пучка  $I_e = 30$  мА, энергия пучка  $U_a = 8$  кВ.

Как видно из рис. 2, мощность, выделяемая пучком на коллекторе, практически не зависит от того, заземлена ли полость или находится под плавающим потенциалом. Этот факт говорит о том, что отрицательный потенциал, образуемый на поверхности полости электронным пучком, много меньше энергии пучка. Поскольку падение потенциала сосредоточено в слое, отделяющем плазму от стенки, то в слое пучок практически не тормозится. Этот вывод подтверждается непосредственным измерением величин потенциала полости  $U_h$ . Так, в указанных условиях, при давлении 2,5 Па  $U_h$  составляет -110 В, а при 7,5 Па он равен -10 В, т.е. в любом случае много меньше  $U_a$ . В то же время мощность, приносимая на коллектор, снижается в 1,5 раза при возрастании давления с 2,5 до 7,5 Па, что может указывать на потери энергии пучка на взаимодействие с газом, иначе говоря, на образование плазмы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakudo N., Ikenaga N., Ikeda F., Nakayama Y., Kishi Y., Yajima Z. // AIP Conference Proceedings. – 2011. – Vol. 1321. – N 266. – P. 266–269.
2. Золотухин Д.Б. Стерилизация диэлектрического сосуда с применением форвакуумного плазменного источника электронов // Материалы докладов X Международной научно-практической конференции «Электронные средства и системы управления», Томск, 12-14 ноября 2014 г. – Томск: Из-во «В-Спектр», 2014. – Ч.1. – с. 209-211.
3. Burdovitsin V. A., Oks E. M. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources // Laser and Particle Beams. – 2015. – Vol. 26, № 4. – P. 619.
4. Золотухин Д.Б., Бурдовицин В.А., Окс Е.М. Генерация пучковой плазмы форвакуумным источником электронов в объеме, ограниченном диэлектрическими стенками // Журнал технической физики (ЖТФ). – 2015. – Т. 85, № 5. – С. 142-144.

**ГЕНЕРАЦИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ ПЛАЗМЕННЫМ  
ИСТОЧНИКОМ НА ОСНОВЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА В ФОРВАКУУМЕ**

А.В. Казаков, А.В. Медовник

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.А. Бурдовицин

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: [andrykazakov@gmail.com](mailto:andrykazakov@gmail.com)

**GENERATION OF PULSED ELECTRON BEAMS BY THE PLASMA SOURCE  
BASED ON THE ARC DISCHARGE IN THE FOREVACUUM**

A.V. Kazakov, A.V. Medovnik

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Burdovitsin

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: [andrykazakov@gmail.com](mailto:andrykazakov@gmail.com)

***Annotation.** The experimental study of generation of pulsed electron beams by the plasma source based on the arc discharge in the forevacuum pressure range is presented. It is shown that gas pressure affects the electron beam current. The increase of pressure leads to growth of electron beam current amplitude while the discharge current amplitude is constant.*

**Введение**

Использование импульсных плазменных источников, обеспечивающих генерацию электронных пучков в форвакуумном диапазоне давлений, позволяет осуществлять эффективную поверхностную обработку диэлектрических материалов, в частности различных керамик [1] и полимеров [2]. Переход к использованию в плазменных источниках дугового разряда с катодным пятном обусловлен, прежде всего, необходимостью повышения тока пучка, величина которого в плазменных источниках ограничена током разряда. Дуговой разряд и источники на его основе достаточно подробно изучены в традиционном диапазоне давлений  $10^{-5} - 10^{-1}$  Па [3]. В то же время особенности функционирования дугового разряда в форвакуумном диапазоне давлений применительно к плазменным источникам электронов изучены недостаточно.

Возможность использования дугового разряда в плазменном источнике электронов, функционирующем в форвакуумном диапазоне давлений 3-10 Па, продемонстрирована нами в [4]. Цель данной работы заключается в изучении особенностей формирования импульсного электронного пучка из плазмы дугового разряда с катодным пятном в форвакуумном диапазоне давлений.

**Экспериментальная установка и методика эксперимента**

Электродная схема форвакуумного импульсного плазменного источника электронов на основе дугового разряда с катодным пятном представлена на Рис. 1. Катод 1 выполнен в виде медного стержня диаметром 5 мм и заключен в керамический изолятор 2. Анод 3 состоит из медного полого цилиндра диаметром 100 мм и длиной 80 мм и плоской части, изготовленной из нержавеющей стали. В плоской

части анода выполнено эмиссионное окно диаметром 90 мм, перекрытое мелкоструктурной сеткой 4. Инициирование дугового разряда осуществляется вспомогательным разрядом по поверхности керамики между катодом 1 и поджигающим электродом 5, электрически соединенным с анодом через резистор  $R = 200 \text{ Ом}$ . Для улучшения однородности распределения эмиссионной плазмы в разрядном промежутке между катодом и плоской частью анода, так же как и в [5], установлен сферический перераспределяющий электрод 6 диаметром 12 мм, подключенный к аноду через сопротивление 200 Ом. Плоскопараллельный ускоряющий промежуток источника образован эмиссионной сеткой 4 и сеточным экстрактором 7, которые выполнены из нержавеющей стали с размерами элементарных ячеек  $0,3 \times 0,3 \text{ мм}^2$  и  $2,4 \times 2,4 \text{ мм}^2$  соответственно. Электрическое разделение электродов ускоряющего промежутка осуществляется капролоновым изолятором 8.

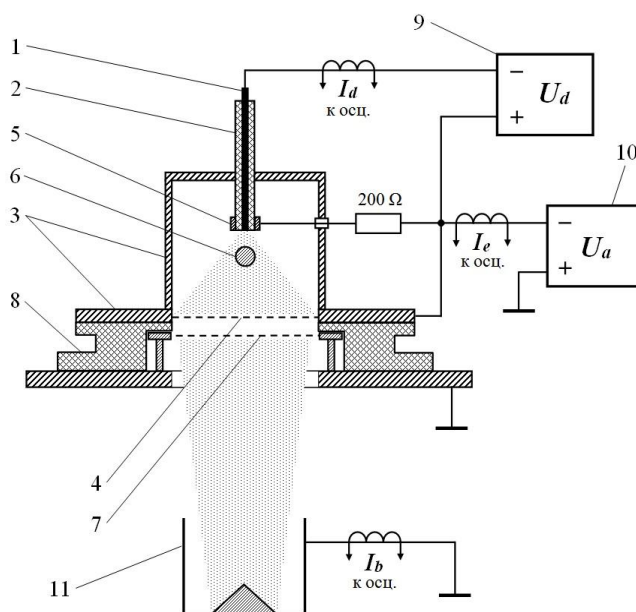


Рис. 1. Электродная схема форвакуумного импульсного источника электронов и схема измерений

Плазменный источник электронов размещается на фланце вакуумной камеры, которая откачивается механическим насосом. Рабочее давление 3–10 Па регулировалось непосредственной подачей рабочего газа (воздуха) в камеру. Импульсный блок электропитания дугового разряда 9 обеспечивал близкую к прямоугольной форму импульса тока разряда с амплитудой  $I_d = 20\text{--}40 \text{ А}$ . Длительность импульса тока дуги и частота повторения импульсов во всех экспериментах составляли 200 мкс и 1,5 Гц, соответственно. Высоковольтный блок электропитания 10 обеспечивал подачу постоянного ускоряющего напряжения  $U_a$ , которое варьировалось в экспериментах от 1 до 10 кВ. Измерение тока пучка  $I_b$  осуществлялось с помощью цилиндра Фарадея 11.

#### Результаты экспериментов и их анализ

Исследования зависимости тока пучка  $I_b$  от ускоряющего напряжения  $U_a$  показали (Рис. 2.а), что вольтамперная характеристика (ВАХ) источника электронов на основе дугового разряда с катодным пятном имеет классический вид, характерный для источников с плазменным катодом. Режим насыщения тока пучка  $I_b$  наступает при достижении ускоряющим напряжением  $U_a$  величины порядка 3 кВ. В режиме насыщения увеличение тока дугового разряда  $I_d$  приводит к соответствующему росту тока пучка  $I_b$ , при этом амплитуда  $I_b$  никогда не превышает амплитуду тока дуги. В режиме насыщения рост давления  $P$



рабочего газа приводит к увеличению амплитуды тока пучка при неизменном токе разряда. При токе разряда  $I_d = 20$  А изменение рабочего давления с 3 до 10 Па приводит к увеличению тока пучка  $I_b$  в 4,2 раза, однако при большем токе разряда влияние давления проявляется слабее (Рис. 2.б). Увеличение тока пучка с ростом давления, вероятно, связано с локальным повышением плотности эмиссионной плазмы, происходящим в результате ионной перезарядки, которая возникает вследствие увеличения обратного ионного потока из пространства дрейфа электронного пучка при росте давления рабочего газа.

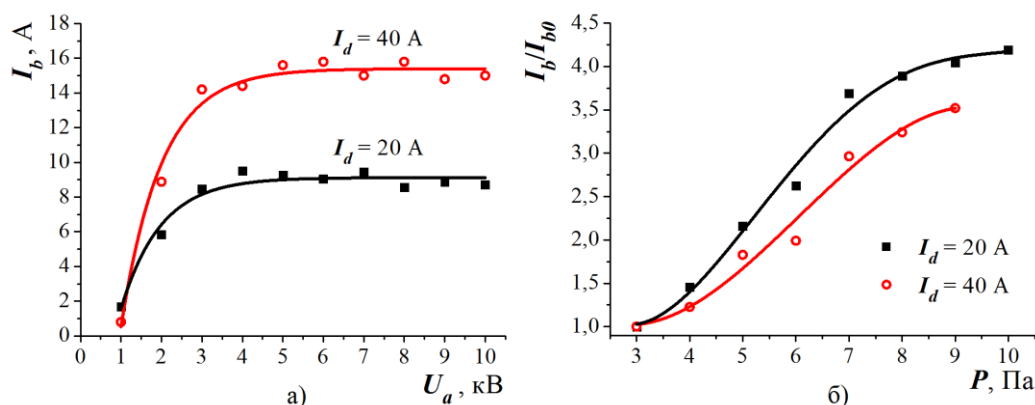


Рис. 2. Зависимость тока пучка  $I_b$  от ускоряющего напряжения  $U_a$  при  $P = 8$  Па (а) и зависимость приведенной величины  $I_b/I_{b0}$  от давления  $P$  при  $U_a = 8$  кВ (б) для различных токов разряда.  $I_{b0}$  – ток пучка при давлении 3 Па.

### Закключение

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что давление рабочего газа в форвакууме оказывает значительное влияние на эмиссию электронов из плазмы дугового разряда. Увеличение давления приводит к росту тока пучка при неизменном токе разряда. Указанный эффект сильнее выражен для малых токов разряда.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-2253.2014.8 и гранта РФФИ № 15-08-00871.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медовник В.А., Бурдовицин В.А., Двилис Э.С., Окс Е.М., Хасанов О.Л., Юшков Ю.Г. Структура поверхности алюмооксидной керамики при облучении импульсным электронным пучком // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – №1. – С. 117–120.
2. Казаков А.В., Климов А.С., Смаилов А.С., Медовник А.В., Юшков Ю.Г., Бакеев И.Ю. Модификация поверхности полимерных материалов импульсным электронным пучком // Доклады ТУСУРа. – 2013. – № 4 (30). – С. 75–78.
3. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology / Edited by R.L. Boxman, D.M. Sanders, P.J. Martin, J.M. Lafferty. – New Jersey: Noyes Publication, 1995. – 742 p.
4. Казаков А.В., Бурдовицин В.А., Медовник А.В., Окс Е.М. Форвакуумный импульсный плазменный источник электронов на основе дугового разряда // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – № 6. – С. 50–53.
5. Девятков В.Н., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Генерация и транспортировка сильноточных низкоэнергетичных электронных пучков в системе с газонаполненным диодом // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68. – № 1. – С. 44–48.

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА SiC КЕРАМИКУ В  
ФОРВАКУУМНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ**В.В. Каранский, А.С. Климов, А.А. Зенин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.А. Бурдовицин

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: karanskii\_vitali@mail.ru

**FEATURES ELECTRON-BEAM EXPOSURE OF CERAMICS IN FORVACUUM PRESSURE RANGE**V.V. Karanskii, A.S. Klimov, A.A. Zenin

Scientific Supervisor: V.A. Burdovitsin

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin ave., 40, 634050

E-mail: karanskii\_vitali@mail.ru

***Annotation.** It was shown that during electron-beam sintering of silicon carbide compacts with increasing sample temperature prominent role in the neutralization of the charge plays conductivity and thermionic emission. Measuring the current flowing through the sample, allowed to determine the width of the band gap and the work function for the compact silicon carbide. The obtained values differ from tabular for monocrystalline SiC, which may be due to the structural features of the material.*

**Введение**

Развитие современных технологий в области практического материаловедения стимулируют поиск, и потребность создания новых перспективных материалов с улучшенными или даже абсолютно новыми свойствами. К таким материалам можно, без доли сомнения, причислить и керамику, решающее влияние на свойства которой оказывает зернистая структура материала. Получение керамики с уникальными магнитными, диэлектрическими и сверхпроводящими характеристиками возможно при обеспечении наноразмерных масштабов ее зёрненной структуры, что означает использование новых способов спекания. Один из таких способов – спекание при облучении электронным пучком. Эксперименты, проведенные с прессовками порошка карбида кремния, показали отличие в свойствах от образцов, спеченных в печи [1]. Это отличие состояло, главным образом, в формировании рыхлой структуры с плотностью  $1,5 \text{ г/см}^3$ , что значительно ниже плотности материала, полученного спеканием в печи ( $2,2 \text{ г/см}^3$ ). Поскольку электронный пучок кроме тепловой энергии приносит на спекаемый образец еще и электрический заряд, то настоящее исследование было предпринято с целью установления путей переноса заряженных частиц.

**Техника эксперимента**

Исследование особенностей протекания тока через спекаемый образец керамического компакта проводилось с использованием плазменного источника электронов [2]. В качестве исследуемой керамики был выбран образец на основе карбида кремния (SiC) с добавлением 5,5% по массе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и 6% органического связующего. Порошок-основа состояла из частиц размером 0,6-2,6 мкм. Образец

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

подготовлен одноосным прессованием при давлении в 318 МПа при комнатной температуре. Керамический компакт 1 фиксировался в держателе, рис. 1 и облучался с одной стороны электронным пучком 2. Для обеспечения качественного электроконтакта на поверхность образца напылялся тонкий

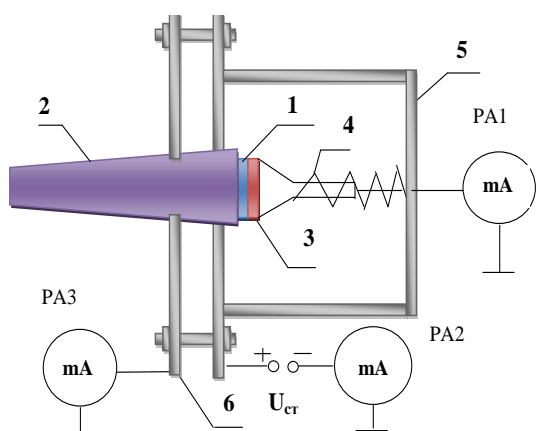


Рисунок 1 - Схема измерения тока, протекающего через образец при спекании. 1 – керамический компакт; 2 – электронный пучок; 3 – тонкий слой меди; 4 – прижимной болт; 5 – защитный экран; 6 – тепловой экран.

слой меди 3, а прижимной болт 4 с небольшим усилием, обеспечиваемом пружиной, поддавливал образец. Для уменьшения помех и исключения попадания дополнительных электронов на токоснимающий прижимной болт вся конструкция закрывалась защитным металлическим экраном 5. Нагрев исследуемого образца осуществлялся в вакуумной камере путем плавного увеличения мощности плазменного источника электронов, за счет повышения ускоряющего напряжения с 5 до 11 кВ и тока пучка с 10 до 100-150 мА, соответственно. Контроль наведения пучка осуществлялся визуально (по отражению в зеркале), а так же косвенно по увеличению в цепи термоэкранового тока, фиксируемого амперметром

РА3. Исследования проводились при давлении остаточной атмосферы 6 Па. Для предотвращения скопления термоэлектронов вблизи поверхности компакта, на термоэкраны подавалось небольшое (~5 В) положительное напряжение.

## Результаты эксперимента и их анализ

На рис. 3 а представлена зависимость тока в цепи держателя от температуры образца. Как можно

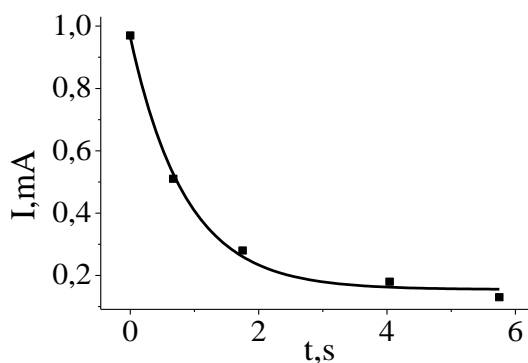


Рисунок 2 – Зависимость тока эмиссии от времени для SiC.

заметить, в интервале температур от комнатной до ~ 1300 °К ток практически равен нулю, дальнейшее повышение температуры вызывает повышение тока в цепи держателя образца, что, по-видимому, связано с повышением его электропроводности. Начиная с температуры 1700 °К и выше, наблюдается уменьшение тока, протекающего через образец. Такое уменьшение может быть связано с термоэмиссией с поверхности образца.

Аргументом в пользу термоэмиссии служит зависимость тока протекающего через образец после мгновенного выключения источника электронов, рис. 2. Медленный (4-5 секунд) спад тока свидетельствует о тепловом характере процесса.

Используя уравнение Ричардсона-Дешмана для термоэлектронной эмиссии [3]:

$$j_e = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\phi_e}{kT}\right), \quad (1)$$

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

где  $j_e$  – плотность тока эмиссии  $A/m^2$ ;  $A_0 = 120,4 A/(cm^2 K^2)$  – термоэлектронная постоянная Зоммерфельда;  $T$  – температура катода по абсолютной шкале Кельвина (К);  $\phi$  – потенциал, В;  $e$  – заряд электрона,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл;  $k$  – постоянная Больцмана,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Находим, что зависимость логарифма плотности тока деленного на квадрат температуры от обратной температуры должна быть линейной, что и подтверждает рис. 3 б. Точки такой зависимости достаточно точно укладываются на прямую линию

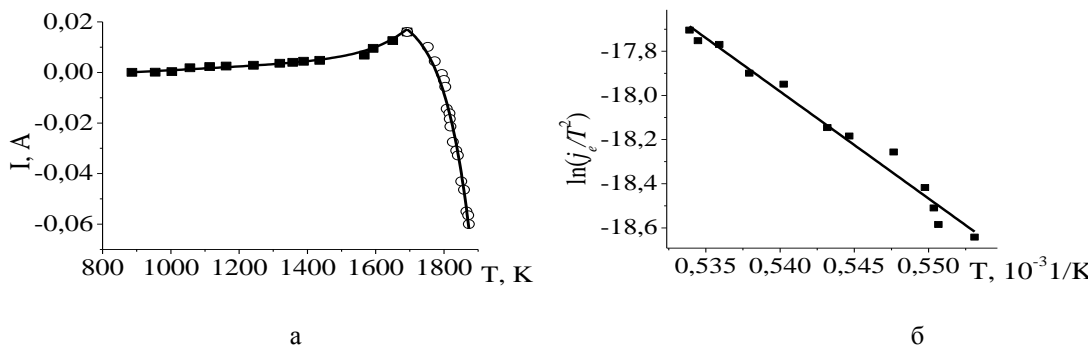


Рисунок 3 – Температурная зависимость тока протекающего через образец (а) и зависимость логарифма тока от обратной температуры (б).

Используя (1) получим соотношение для нахождения работы выхода:

$$A = - \frac{kT}{e} \ln \frac{j_0}{AT^2}. \quad (2)$$

Работа выхода, определенная по формуле (2) составила порядка 4,18 эВ. Что выше табличных значений (2,9 эВ), представленных для монокристалла карбида кремния и связано, скорее всего, с различием составов монокристалла SiC и исследуемого компакта.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования показано, что при облучении электронным пучком керамических компактов помимо роста проводимости материала становится значительной величина тока термоэлектронов с поверхности образца, что подтверждается линейным характером зависимости логарифма тока, прошедшего через образец, от обратной температуры. Рассчитанная работа выхода для образцов SiC оказалась равной  $A = 4,18$  эВ, и по порядку величины совпадает с табличными значениями. Наличие двух механизмов протекания тока возможно и обуславливает различия в свойствах материалов спеченных традиционным термическим способом и с использованием электронно-лучевого воздействия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.S. Klimov, A.A. Zenin, E.M. Oks, I.O. Khasanov, E.S. Dvilis, A.O. Khasanov. Electronbeamssinteringofceramics// Electrotechnica&Electronica. - 2014. - Vol. 49. - No. 5-6.- p. 315-318.
2. Бурдовицин В.А, Жирков И.С., Окс Е.М., Осипов И.В., Федоров М.В. Источник электронов с плазменным катодом для генерации сфокусированного пучка в форвакуумном диапазоне давлений // ПТЭ. 2005. - № 6. - с.66-68.
3. Светцов В.И. Вакуумная и плазменная электроника. Учебное пособие:Иваново, 2003. - 172 с.

**СИСТЕМА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ПОДДЕРЖКИ ПРОЦЕДУРЫ ЛИНГВИСТИЧЕСКОЙ  
ЭКСПЕРТИЗЫ**К.С. Кочергина

Научный руководитель: профессор, д.фил.н. Т.А. Демешкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: schris@ya.ru

**THE INTELLIGENT SUPPORT SYSTEM FOR A LINGUISTIC EXPERTISE**K.S. Kochergina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.A. Demeshkina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: schris@ya.ru

***Annotation.** In this article the intelligent support system for a linguistic expertise is suggested. The system is based on the method of sentiment analysis. The program structure includes three modules: the module of linguistic analysis, the module of logical processing, the module of interaction with an user. The system fulfills requests of users-experts by search of lexis with the negative component and explicit information mining. The system could be used in a linguistic and juridical expertise as a support instrument for increasing expertise quality.*

**Введение.** Современные лингвистические исследования имеют междисциплинарную направленность: примером расширения контекста прикладных лингвистических исследований является обработка текстовой информации на естественном языке. Среди известных методов анализа текстов выделяется группа методов экспертной оценки текстов, для реализации которых применяется ряд методик, в том числе получивших программную реализацию [1]. В области экспертной оценки конфликтных текстов данные методики не внедряются: этот тип экспертизы проводится вручную с опорой на данные традиционных толковых словарей русского языка. Актуален вопрос о необходимости совершенствования информационных технологий в практике производства судебной лингвистической экспертизы [2].

Сотрудниками кафедры русского языка филологического факультета НИ ТГУ, Центра лингвистических экспертиз, а также сотрудниками кафедры МиСА ФВС ТУСУР разрабатывается система интеллектуальной поддержки процедуры лингвистической экспертизы.

**Описание системы.** Любая методика экспертного исследования, основанная на использовании компьютерных технологий, ориентирована на решение конкретной задачи: целью разрабатываемой системы является поддержка работы пользователя (лингвиста-эксперта) в процессе производства экспертизы. Поддержка осуществляется посредством автоматической обработки естественно-языковой текстовой информации, а именно через выявление и маркирование отрицательно-оценочной лексики в соответствии с запросом пользователя.

За основу разрабатываемой системы взята технология sentiment analysis (анализ тональности текста) [3, 4], которая применяется для определения тональности текстов отзывов пользователей на сайтах [5]. Предметная область для разрабатываемой системы характеризуется большей степенью сложности (например, юридический аспект функционирования языка, наличие имплицитного слоя информации в тексте), в связи с чем применение данной технологии требует привлечения новых подходов.

**Структура программы.** Система интеллектуальной поддержки процедуры лингвистической экспертизы состоит из трёх модулей:

- 1) модуль лингвистического анализа,
- 2) модуль логической обработки,
- 3) модуль взаимодействия с пользователем.

Структура данной системы представлена на Рис. 1.

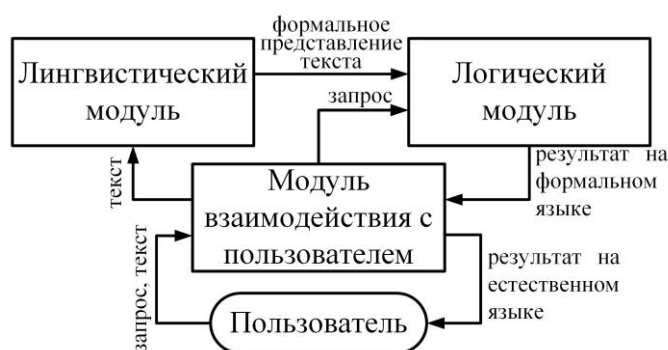


Рис. 1. Структурная схема системы

Модуль лингвистического анализа [6] производит перевод текста из формы естественно-языкового представления в формализованную. Данный перевод осуществляется за счёт многоуровневой обработки текста: графематической, морфологической, синтаксической и семантической. Работа на данных уровнях производится с использованием специально составленных баз данных. Проведение подобного анализа текста достаточно для выявления эксплицитной информации через поиск оценочной лексики.

Модуль логической обработки предназначен для обработки формального представления текста, записанного в форме предикатов. На этом этапе предусмотрена возможность проверки и уточнения результатов выявления эксплицитной информации. Данный модуль является наиболее сложной составляющей разрабатываемой системы.

Модуль взаимодействия с пользователем представляет собой интерфейс между системой и пользователем. Этот модуль является промежуточным, связующим для первого и второго модулей, поскольку выполняет две задачи: 1) передаёт текстовую информацию в естественно-языковой форме в лингвистический модуль для её анализа и 2) переводит формализованные конструкции, сформированные модулем логической обработки, в текст на естественном языке для вывода пользователю.

**Работа с системой.** Пользователь загружает в программу файл в формате \*.doc, содержащий текст для анализа, затем формирует запрос с помощью построителя запросов (предусмотрен второй вариант ввода запроса – на естественном языке). Программа в соответствии с запросом производит анализ текста и формирует пользователю сообщение о результатах анализа. Сообщения носят индивидуальный характер и зависят от типа запроса, но всегда содержат фрагменты исходного анализируемого текста – контексты, которые требуют внимания и интерпретации лингвистом-экспертом. Далее пользователь в



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

зависимости от цели экспертизы производит интерпретацию результатов работы программы, опираясь на свои профессиональные знания. Таким образом, лингвисту-эксперту не требуется дополнительных навыков, кроме владения персональным компьютером.

**Типы запросов.** В зависимости от способа ввода запросы могут быть сформулированы на естественном языке или на формальном (с помощью построителя запросов). Запрос может содержать указания к поиску в тексте оценочной лексики определённой категории (например, негативные наименования лиц по гендерному признаку) или формулировку вопроса о наличии в тексте эксплицитной негативной информации.

**Правовой аспект.** Несмотря на возможность реализации полностью автоматических компьютерных систем (не требующих участия пользователя), подобные программные продукты носят только вспомогательный характер. Это объясняется этической стороной вопроса: ввиду специфики области применения разрабатываемой системы (судебная экспертиза) остаётся нерешённым вопрос об ответственности за результат её работы. Несмотря на то, что разрабатываемая система интеллектуальной поддержки предназначена для сокращения временных и трудовых затрат на проведение экспертиз, она является дополнением к основной методике лингвистической экспертизы, поэтому основная часть экспертной работы возложена на специалиста в данной области.

**Заключение.** Система интеллектуальной поддержки процедуры лингвистической экспертизы предназначена для выполнения лингвистического анализа текстов, направленных на судебную экспертизу, с целью выявления эксплицитной, негативной информации через поиск и маркирование отрицательно-оценочной лексики. Использование подобного программного продукта позволит оптимизировать работу лингвиста-эксперта за счёт маркирования искомых пользователем фрагментов текста. Преимуществами проведения экспертизы с опорой на разрабатываемую систему интеллектуальной поддержки являются объективированность выводов эксперта-лингвиста и, как следствие, высокая доказательность базы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митина О.В., Евдокименко А.С. Методы анализа текста: методологические основания и программная реализация // Вестник ЮУрГУ. Серия: Психология. – 2010. – №40 (216). – С. 29-38.
2. Кусов Г.В. Выработка рекомендаций по совершенствованию информационных технологий в практике производства судебной лингвистической экспертизы // Теория и практика общественного развития. – 2012. – №10. – С. 321-326.
3. Pang B., Lee L. Opinion mining and sentiment analysis. – Foundations and Trends, 2008. – 135 p.
4. Liu B. Sentiment analysis and opinion mining. – Morgan & Claypool Publishers, 2012. – 168 p.
5. Котельников Е.В., Клековкина М.В. Определение весов оценочных слов на основе генетического алгоритма в задаче анализа тональности текстов // Программные продукты, системы и алгоритмы. – 2013. – №4 (104). – С. 296-300.
6. Кочергин М.И., Спиридонова К.С. Особенности модуля автоматического анализа в системе логико-лингвистического анализа текстов задач по физике // Научная сессия ТУСУР–2014: Материалы Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 14–16 мая 2014 г. – Томск: В-Спектр, 2014: В 5 частях. – Ч. 2. – С. 257-260.

## СИСТЕМА ОБУЧЕНИЯ РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ПО ФИЗИКЕ МЕТОДОМ МОДЕЛИРОВАНИЯ

М.И. Кочергин

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Т.В. Ганджа

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: [max24kochergin@gmail.com](mailto:max24kochergin@gmail.com)

## TRAINING SYSTEM FOR PHYSICS TASKS SOLVING BY MODELING

M.I. Kochergin

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. T.V. Gandzha

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

E-mail: [max24kochergin@gmail.com](mailto:max24kochergin@gmail.com)

**Annotation.** Training system for physics tasks solving is suggested. The system is based on linguistic analyses method and logical processing data. The system is able to form model of physics tasks using its description on Russian. System has two modes: training mode and examination mode.

**Введение.** Одним из методов решения задач по естественно-научным дисциплинам с помощью современных компьютерных технологий является метод моделирования, позволяющий взглянуть на суть физических процессов изнутри, в том числе за счет возможности проведения небольших экспериментов с варьированием значений переменных – вычислительных экспериментов. Среди программных продуктов, реализующих данный метод стоит выделить Среду компьютерного моделирования задач (СКМЗ) [1, 2], разработанную на кафедре МиСА ТУСУР. Особенности данной среды:

- объектно-ориентированный подход при моделировании,
- моделирование при помощи набора готовых компонентов,
- возможность создания компьютерных интерактивных учебных пособий,
- открытость банка задач и банков компонентов,
- использование метода компонентных цепей (МКЦ) [3] в качестве своей основы.

Основными понятиями в МКЦ является компонент и компонентная цепь. Компонентная цепь (КЦ) – компьютерная модель в формате метода компонентных цепей. Она представляет собой совокупность объектов  $C = (K, B, N)$ , где  $K$  – множество компонентов цепи,  $B$  – множество ветвей цепи,  $N$  – множество узлов цепи. Каждый компонент  $K$  цепи  $C$  имеет произвольное число связей.

В настоящее время ведется разработка Системы обучения решению задач (СОРЗ) – системы, осуществляющей поддержку пользователя при обучении навыкам работы в СКМЗ. Подобная система может быть использована, как для дистанционных (заочных) форм обучения, так и очных – в качестве дополнительного инструмента для самостоятельной работы учащихся.

**Структура Системы обучения решению задач.** Алгоритм работы и структура СОРЗ представлены на Рис. 1. СОРЗ состоит из следующих модулей:

- модуль лингвистического анализа текста,

- модуль логической обработки информации,
- модуль проверки решений задач,
- модуль формирования и вывода ответа пользователю.

СОРЗ предусматривает два режима использования: режим обучения и режим проверки.

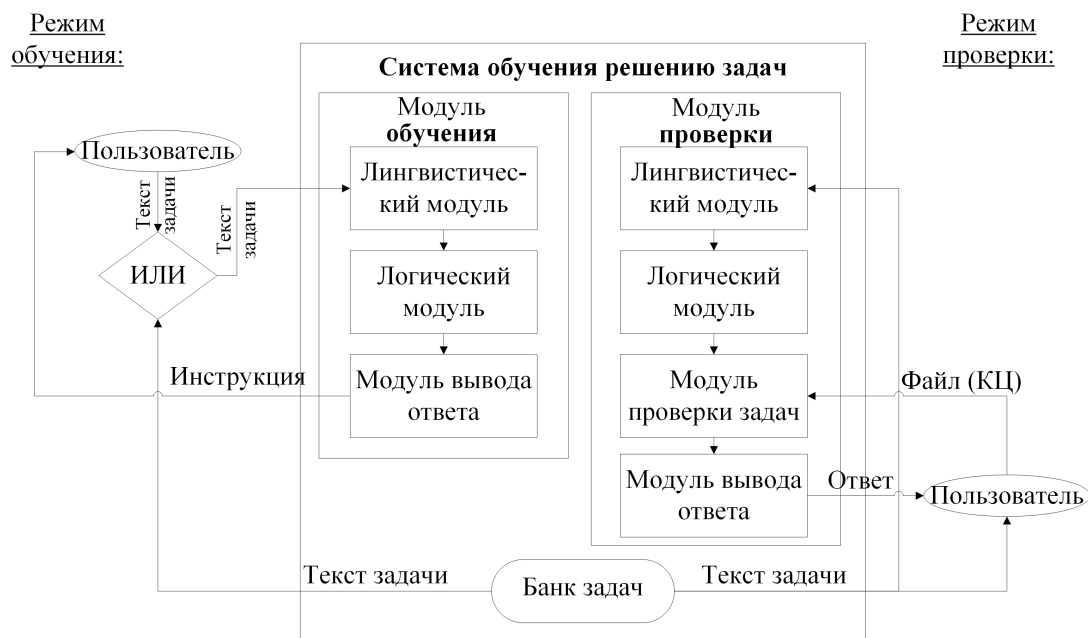


Рис. 1. Структура Системы обучения решению задач

**Режим проверки.** В режиме проверки пользователь может проверить свои навыки решения задач в СКМЗ. Для этого ему из банка задач выводится одна из задач по физике, представленных в текстовом виде. Пользователь выполняет построение компонентной цепи (модели) задачи в СКМЗ и загружает полученный файл в систему. Пример компонентной цепи представлен на Рис. 2.

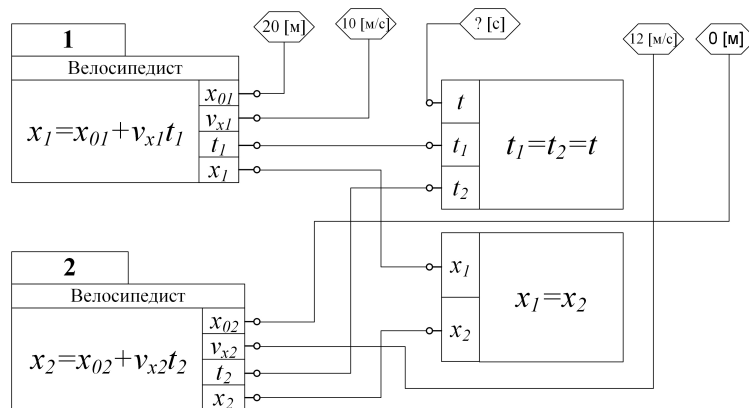


Рис. 2. Компонентная цепь в СКМЗ

Далее модуль проверки задач осуществляет проверку корректности компонентной цепи в загруженном файле. Критериями проверки являются:

- корректность выбора объектных моделей,
- корректность выбора и ввода системных моделей,
- правильность соединения компонентов связями,
- правильность ввода числовых параметров.

На основе анализа перечисленных критериев формируется ответ пользователю на русском языке, содержащий информацию о допущенных пользователем ошибках при решении задачи (моделировании). В случае использования системы для оценки знаний и навыков учащегося сформированная информация может быть сохранена или передана преподавателю.

**Режим обучения.** В режиме обучения пользователь может получить пошаговую инструкцию по построению компонентной цепи конкретной задачи. Текст задачи может быть введен (скопирован) пользователем вручную или выведен из банка задач. Инструкция представляет собой пошаговый алгоритм действий, необходимых пользователю для построения модели задачи, и содержит указания по выбору необходимых компонентов из банка компонентов, порядку их соединения, именованию и краткие пояснения по физическим законам, действующим во введенной в систему задаче.

**Принцип работы СОРЗ.** После ввода в специальное окно СОРЗ текста с условиями задачи (или автоматической передачи текста задачи из банка задач) начинает работу лингвистический модуль. Его работа заключается в построении формализованного представления текста – пригодной для дальнейшей обработки модели текста. Технически результатом работы лингвистического модуля является граф синтаксических связей с набором пар весов (семантическая роль и ссылка на значимое слово) [4].

Затем логический модуль начинает обработку полученной модели текста. Суть его работы заключается в переходе к логическим структурам и связкам с использованием логики предикатов. Результат работы логического модуля – компонентная цепь (модель) задачи, представленная графом.

На последнем этапе модуль формирования ответа пользователю, основываясь на результатах работы модуля логической обработки (а также модуля проверки решения задачи при условии работы в режиме проверки), производит построение связного текста на русском языке – ответа, содержащего пошаговую инструкцию (в режиме обучения) или оценку самостоятельной работы пользователя (в режиме проверки).

**Заключение.** Разрабатываемая система предназначена для формирования навыков моделирования и решения задач по физике в СКМЗ, а также для контроля и оценивания этих навыков обучающихся. Система базируется на лингвистическом анализе текста задач по физике и логической обработке данных для построения моделей задач. Наличие двух режимов работы предполагает гибкое использование системы в требуемых условиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарова О.Н. Моделирование задач по физике в компьютерной образовательной среде: дис. ... канд. пед. наук: 13.00.02. – Томск, 2006. – 181 с.
2. Филиппов А.Ю. Алгоритмы формализации и автоматизации решения задач на основе среды компьютерного моделирования задач: дис. ... канд. техн. наук: 05.13.06. – Томск, 2007. – 232 с.
3. Дмитриев В.М., Филиппов А.Ю., Ганджа Т.В., Дмитриев И.В. Компьютерное моделирование физических задач. – Томск: В-Спектр, 2010. – 248 с.
4. Большакова Е.И. Автоматическая обработка текстов на естественном языке и компьютерная лингвистика: учеб. пособие / Е.И. Большакова, Э.С. Клышинский, Д.В. Ландэ, А.А. Носков, О.В. Пескова, Е.В. Ягунова. – М.: МИЭМ, 2011. – 272 с.

**ЭЛЕКТРОТЕПЛОВАЯ МОДЕЛЬ ЛОКАЛЬНОГО ОБЪЁМА ЖИВОЙ ТКАНИ ДЛЯ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В MATLAB**А.В. Литвинов, Д.О. Пахмурин, В.Д. Семенов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.В. Кобзев

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

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

E-mail: exet-@mail.ru

**AN ELECTRIC AND HEATING MODEL OF LOCAL TISSUE AREA FOR THERMAL PROCESSES  
MATLAB STUDYING**A.V. Litvinov, D.O. Pakhmurin, V.D. Semenov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Kobzev

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin av., 40, 634050

E-mail: exet-@mail.ru

**Annotation.** *The paper describes a model of heating area of living biological tissue obtained by using of electro-thermal analogy. The model provides the opportunity to study the thermal energy transfer from needle heaters to surrounding biological tissue during the implementation of local hyperthermia.*

Комплекс для реализации локальной гипертермии [1–3] предназначен для лечения онкологических заболеваний мягких тканей. Принцип его работы заключается в стабилизации температуры на игольчатых нагревателях. Игольчатые нагреватели размещаются вокруг опухоли, а система управления комплекса стабилизирует на них температуру 45 °. На каждом нагревателе процесс стабилизации температуры осуществляется независимо друг от друга. Чтобы проверить правильность работы устройства стабилизации температуры комплекса локальной гипертермии и верность расчета параметров схемы планируется создать его электрическую модель. Модель будет управлять процессом стабилизации температуры на нагревателе согласно заложенным алгоритмам программы. Но для начала необходимо создать модель локальной области живой ткани в той же программной среде, в которой будет создана модель устройства стабилизации температуры. В качестве среды моделирования выбран Matlab®, так как в нем есть все необходимые пакеты и инструменты.

Для того чтобы построить модель локальной области живой ткани в программной среде Matlab был использован метод электротепловой аналогии [4-5]. Для создания адекватной модели для расчёта температуры в произвольных участках области нагрева было решено провести исследование передачи тепла от игольчатых нагревателей в локальную область живой биологической ткани с построением электротепловой модели данной среды. Входной сигнал для среды – температура игольчатого нагревателя, выраженная в виде напряжения  $U_i$ . Температура  $U_i$  передается на равно распределенное тело, обладающее теплоемкостью, которая выражается, как электрическая емкость  $C$ . Температура  $U_i$  передается через тепловое сопротивление, которое выражается в виде электрического сопротивления  $R$ .

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

На рис. 1 представлена электрическая модель одного сектора области нагрева, разделенная на сегменты, составленная по правилам электротепловой аналогии. Электрические модели сегментов соединены между собой электрическими сопротивлениями, эквивалентными тепловому сопротивлению между граничащими сегментами. Значения температур в сегментах представлены электрическими контактами  $In_1..In_4$ , потенциал измеряется относительно общей точки  $Out_6$ . Контакты  $Out_1..Out_4$  служат для подключения следующего такого же сегмента, чтобы можно было получить круговую область.

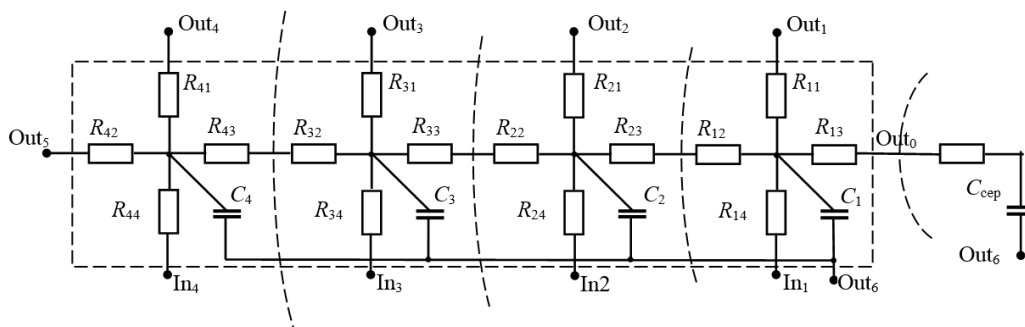


Рис. 1. Модель сегмента области нагрева живой ткани в Matlab®

Процесс нагрева моделируется для среды «живой организм», а значит температура, которая окружает область нагрева – это 36,6 °С. Поэтому к общему контакту  $Out_5$  подключается источник опорного напряжения 36,6 В. Центральная часть области всех сегментов сходится в одной точке  $Out_0$ .

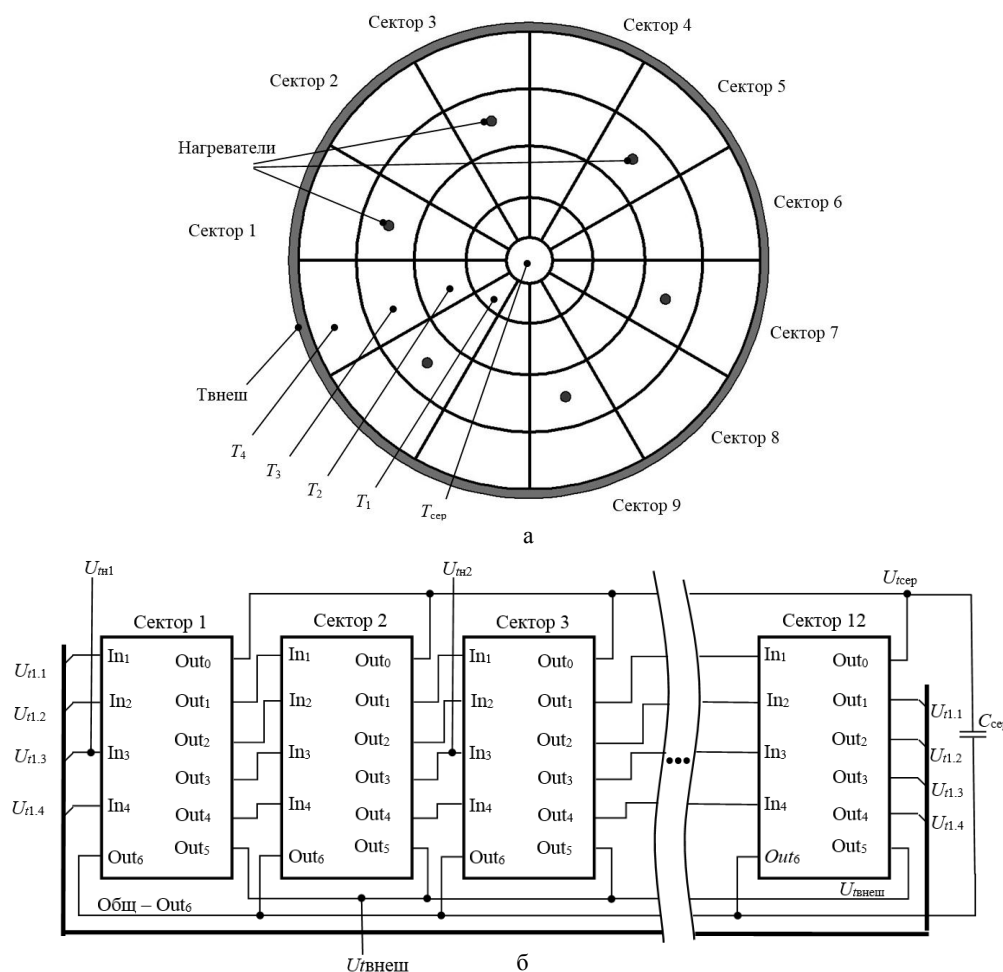


Рис. 2. Модель области живой ткани для нагрева в Matlab®



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

На рис. 2б представлена модель области живой ткани, полученная в программной среде Matlab®. Здесь имеются контакты для подключения нагревателей в места позиционирования игольчатых нагревателей, температура которых представлена в виде напряжения  $U_{\text{тн}}$ , которое прикладывается относительно общей точки  $Out_6$ . Распределение температурных полей можно измерить в точках  $Out_0 - Out_5$  в каждом секторе. Контакт  $Out_0$  имеет напряжение  $U_{\text{тсер}}$ , которое соответствует температуре в центре нагреваемой области.  $Out_1 - Out_4$  имеют напряжения  $U_{\text{т1.1}} - U_{\text{т1.4}}$  соответствующие значениям температуры в точках  $T_1 - T_4$ , а  $Out_5$  – напряжение  $U_{\text{твнеш}}$ , температуре внешней среды  $T_{\text{внеш}}$ . Все 12 секторов соединены между собой в единую электрическую цепь, соответствующую рассматриваемой зоне нагрева биологической ткани, представленной на рис. 2а.

**Заключение**

В работе представлена электротепловая модель локальной области живой ткани, позволяющая исследовать тепловые процессы при нагреве конкретной области биологической ткани с известными теплофизическими параметрами. Для проведения расчетов по правилам для электрических цепей необходимо будет использовать параметры для конкретного вида живой ткани [6].

Модель области нагрева в дальнейшем будет использоваться для проверки работоспособности устройства стабилизации температуры, а также для исследований тепловых процессов передачи тепла от нагревательных элементов, которыми управляет устройство стабилизации температуры.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Пат. 78659 РФ, МПК А61В 18/04. Установка и устройство для лечения опухолевых заболеваний / А.В. Кобзев, Д.О. Пахмурин, В.Д. Семенов, А.А. Свиридов. – № 2008128639/22; заявл. 14.07.2008; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 34. – 3 с.
2. Управление электронными игольчатыми нагревателями при реализации метода локальной гипертермии и его экспериментальная проверка / А.В. Кобзев, В.Д. Семенов, Д.О. Пахмурин, А.В. Литвинов, А.Ю. Хуторной, В.Н. Учаев // Доклады ТУСУР. – 2010. – № 2 (22), ч.2. – С. 300–302.
3. Пат. 98116 РФ, МПК А61В 18/12. Установка локального нагрева биологической ткани / А.В. Кобзев, В.Д. Семенов, Д.О. Пахмурин, А.А. Свиридов, В.А. Федотов, А.В. Литвинов, А.Ю. Хуторной, В.Н. Учаев. – № 2010118885/14; заявл. 11.05.2010; опубл. 10.10.2010, Бюл. № 28. – 4 с.
4. Тугов Н.М. Полупроводниковые приборы: Учебник для вузов / Н.М. Тугов, Б.А. Глебов, Н.А. Чарыков; под ред. В.А. Лабунова. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 576 с.: ил.
5. Вавилов А.Ю. Теплофизические параметры тканей внутренних органов человека в раннем постмортальном периоде для целей определения давности наступления смерти термометрическим способом. // Автореф. ... канд. мед. наук. – М., 2000. – 24 с.
6. Фокин В.М. и др. Основы технической теплофизики: Монография / Фокин В.М., Бойков Г.П., Видин Ю.В. – М.: Машиностроение-1, 2004. – 172 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИВЛЕЧЕНИЯ АБИТУРИЕНТОВ WEB-САЙТОМ  
КАФЕДРЫ**В.Ю. Масленников

Научный руководитель: д.т.н., доцент, зав. каф. ПрЭ ТУСУР С.Г. Михальченко

Томский Университет Систем Управления и Радиоэлектроники,

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

**The study of the attracting applicants efficiency on web-site of the department**V. U. Maslennikov

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor, Head. Dept. IE TUSUR S.G. Mihalchenko

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

**Annotation:** Report on the study of the department web-site attractiveness. Compilation of the site structure and content requirements. Overview of implementing web-technologies.

Во многих университетах существует собственный web-сайт для ознакомления с университетом, подготавливаемыми специальностями и направлениями подготовки, некую информацию о поступлении, лицензиях и работе университета. Но, чаще всего, этой информации абитуриенту недостаточно для того, чтобы понять, что же ожидает его после поступления. Будущих студентов чаще всего интересуют места, где он будет обучаться, жить и проводить досуг, ведь студенческая жизнь - это не только голое обучение. Разделы сайтов (для примера взят сайт ТУСУР, рисунок 1) для абитуриентов также не содержат искомой информации, а если и содержат, то в очень скромных, недостаточных объемах. В связи с этим, в рамках работы по привлечению внимания абитуриентов к конкретному университету (в частности - ТУСУР), конкретной кафедре (в частности - кафедре Промышленной Электроники), разрабатывается проект сайта, который в максимально возможной мере восполнял эти пробелы. Анализируя желания абитуриентов (при помощи опросов), собственные воспоминания при поступлении, а также соображения коллег по теме, были отмечены следующие основные пункты структуры и работы сайта:

- Универсальность. Web-сайт должен быть максимально понятен как абитуриентам, так и их родителям. Другими словами, должен быть максимально понятен целевой аудитории.
- Минимализм. Как и в любом проекте, нужно использовать минимум ресурсов для достижения цели. Также, в попытке угодить всем, нужно использовать простые, наглядные и нейтральные решения в дизайне и функционале.
- Интерактивность. Посещение вызывает, во всяком случае должно, реакцию пользователя, не всегда однозначную. Если возникают вопросы - должна быть лёгкая, доступная возможность их задать и как можно быстрее получить ответ. Поиск информации на сайте должен быть максимально упрощён, пользователя нужно убедить в том, что ему комфортно.
- Информативность. Не нужно пестрить заголовками как первые страницы газет, информация должна быть полезной и компактной одновременно, а также понятно и легко доступной, «перед глазами».
- Статистика. Для отслеживания эффективности работы web-сайта как системы привлечения абитуриентов нужна статистика посещения, отзывы, комментарии, а также отчётность о поступлении и

влиянии web-сайта на это решение.

- Актуальность. События в истории кафедры не отличаются частотой, но с учетом интересов аудитории - этого и не нужно, самые основные события происходят «по ту сторону», вне учебного времени, и эта информация появляется чаще, она интереснее и важнее для целевой аудитории.

Вышеуказанный перечень является эскизом идей для воплощения, руководством к действию. Следующий шаг - разработка макета проекта, а именно тестового web-сайта. Для проекта было решено не использовать готовые решения, ввиду желания разобраться в тонкостях, а также сохранения простоты и быстроты работы web-сайта на любых платформах. Планируется реализовать следующие структурные и функциональные особенности:

- Максимальная плотность содержания. Всё содержимое планируется отображать в одностраничном формате, чтобы информация была перед глазами. Также все основные и важные пункты должны быть легко замечаемы и доступны без глубокого поиска.

- Интеграция с социальными сетями. На данный момент список ограничен «ВКонтакте», как наиболее популярным, но возможны и другие. Это нужно для упрощённой авторизации (люди не любят заполнения большого количества данных, подтверждения регистрации и подобного, это отталкивает) используется VK.API, где регистрация происходит в 2 нажатия. Также, наиболее простой способ публикации и обновления новостей - это новостная лента «ВКонтакте» (все инструменты модерации и публикации уже разработаны, нет нужды внедрения их на разрабатываемый web-сайт), также доступен готовый модуль для сайта, в котором происходит отображение новостей, что дополнительно упрощает разработку самого web-сайта. И в довесок, происходит непосредственная связь между разрабатываемым web-сайтом и новостной группой «ВКонтакте», что позволяет не внедрять дополнительные механизмы отслеживания статистики посещений, а также решает ряд вопросов, связанных с распространением сайта в различных кругах. Это не полный спектр возможностей, возможно использование и других сервисов этой, и других, социальной сети.

- Интерактивный тур. Планируется разработка виртуальных панорам мест, где абитуриенты будут учиться, жить и проводить досуг. Панорамы являются наиболее простым способом показать происходящее внутри университета.

- Информация из первых рук. Поскольку основной новостной контент будет идти от самих студентов, а возможно и магистратов, а также уже выпускников и работающих, то интервью с этими людьми были бы дополнительным вкладом в мотивацию студентов при поступлении.

- Обратная связь. Чем быстрее пользователь получает ответы на возникающие вопросы, тем лучшее впечатление создается у него о работе web-сайта и кафедры в целом, а значит web-сайт оправдывает поставленную цель.

- Статистика. Для отслеживания эффективности работы web-сайта нужно вести некую статистику посетивших ресурс, и тех, кто поступил, а также некоторые отзывы и пожелания по работе и структуре ресурса.

- Перспективы. Абитуриенты, становясь студентами и проучившись некоторое время задают вопрос «А куда дальше?». Для помощи в этом вопросе планируется раздел «историй успеха» от выпускников кафедры, научных работников и преподавателей. Это должно в некоторой степени помочь определить направление развития абитуриента в профессиональной жизни.

- Внеучебная жизнь. Новости будут содержать информацию о всевозможных кружках, секциях и других возможностях развития различных навыков личности, а также местах досуга, дешевых покупок и других полезных аспектах повседневности.

С учетом вышесказанного был разработан структурный макет сайта (рисунок 2), ведется изучение требуемых технологий и реализация на тестовом сервере.

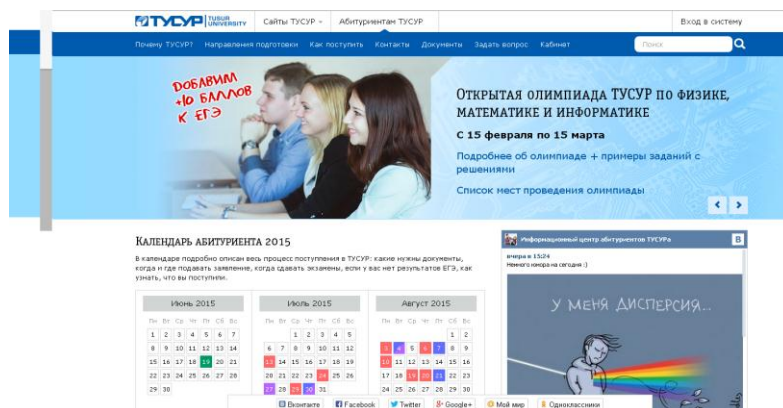


Рис. 1. Web-сайт для абитуриентов ТУСУР (дата обращения 05.03.2015)

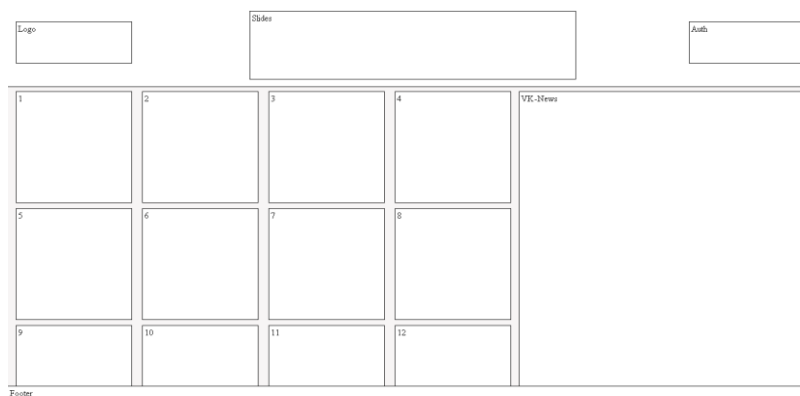


Рис. 2. Структурный макет разрабатываемого web-сайта

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiki-учебник по веб-технологиям // Wiki-учебник по веб-технологиям [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.webmasterwiki.ru> - 10.02.2015.
2. Учебник по оптимизации сайта. Практические советы и рекомендации // Самостоятельное SEO - раскрутка сайта шаг за шагом [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://tutorial.semonitor.ru> - 05.03.2015.
3. Хабрхабр / Веб-разработка [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://habrahabr.ru/hub/webdev> - 01.02.2015.
4. Форум программистов и сисадминов // Форум веб-программистов. Обсуждение программирования, веб-технологий и разработки под веб, верстки, оптимизации и раскрутки сайтов. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.cyberforum.ru/web/> - 17.02.2015.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАВНОМЕРНОГО ЭЛЕКТРОННО-  
ЛУЧЕВОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПАКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ВРАЩАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА**

М. В. Медведев, А.С. Климов, А.В. Казаков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.А. Бурдовицин  
Томский Университет Систем Управления Радиоэлектроники  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050  
E-mail: cainthegall117@gmail.com

**RESEARCH OF POSSIBILITY OF UNIFORM ELECTRON BEAM SINTERING OF  
CERAMIC COMPACTS USING ROTATING DEVICE**

M.V. Medvedev, A.S. Klimov, A.V. Kazakov

Scientific Supervisor: V.A. Burdovitsin  
Tomsk State University of Control System and Radioelectronics,  
Russia, Tomsk, Lenin ave., 40, 634050  
E-mail: cainthegall117@gmail.com

***Annotation.** Results of electron beam sintering of alumina ceramics are presented. For the purpose of uniform sintering ceramic compact was mounted in a holder which allows sintering with rotation. It is shown that rotation of the specimen by irradiating it with one side allows to achieve uniform sintering.*

**Введение**

К настоящему времени керамические материалы, за счет своих уникальных свойств (повышенная твердость, термостойкость, химическая инертность) используются во многих отраслях техники и технологий. Тем не менее, улучшению свойств керамики, а также приобретению новых посвящено достаточно большое количество работ, и разработки в данном направлении успешно продолжаются [1]. Одним из перспективных направлений является электронно-лучевое спекание керамических материалов [2] в форвакуумном диапазоне давлений, поскольку, как было показано ранее [3], в таком диапазоне давлений возможна эффективная передача энергии пучка непроводящей диэлектрической поверхности. Компенсация приносимого электронами отрицательного заряда происходит как за счет ионов плазмы образующейся при прохождении пучка через атмосферу остаточного газа, так и за счет ионов тлеющего разряда, загорающегося между облучаемой мишенью и стенками вакуумной камеры.

В предыдущих работах, посвященных спеканию керамики, проводилось одностороннее облучение компактов. Фотографии образцов, полученные с помощью электронного микроскопа, выявили наличие трещин с облучаемой стороны и их отсутствие с другой [4]. В данной работе с целью равномерного спекания керамический компакт закреплялся в оснастке позволяющей проводить спекание с вращением компакта. Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности улучшения качества керамических компактов при электронно-лучевом спекании с использованием плазменного электронного источника.

### Техника эксперимента

Схематично экспериментальная установка представлена на рисунке 1. Плазменный электронный источник, представляющий собой трехэлектродную систему, состоящую из полого цилиндрического катода 1, плоского анода 3 с эмиссионным окном с несколькими отверстиями и экстрактора 5, разделенных изоляторами 2 и 4, устанавливался на вакуумную камеру 8, откачиваемую до давления 5-10 Па с помощью форвакуумного насоса *VocEdwards80*. Разрядное напряжение подавалось между катодом и анодом от источника постоянного напряжения. Плазма тлеющего разряда, зажигаемого в полой катоде, служила источником электронов пучка. Формирование пучка осуществлялось путем подачи ускоряющего напряжения между анодом и экстрактором, после чего сформированный пучок попадал на заземленный коллектор 10. Фокусировка и отклонение пучка осуществлялись с помощью магнитной фокусирующей 6 и отклоняющей катушек 7. С целью равномерного спекания керамики была изготовлена оснастка 9, позволяющая вращать образец. Керамический компакт 11 устанавливался на две короткие проволоки и зажимался шестью длинными вольфрамовыми проволоками, закрепленных в графитовом тигле 12, который вращался с помощью электродвигателя 13. Такое крепление обеспечивало низкую теплопередачу от нагреваемого компакта к графитовому тиглю, обеспечивая более эффективную передачу энергии от электронов пучка к компакт.

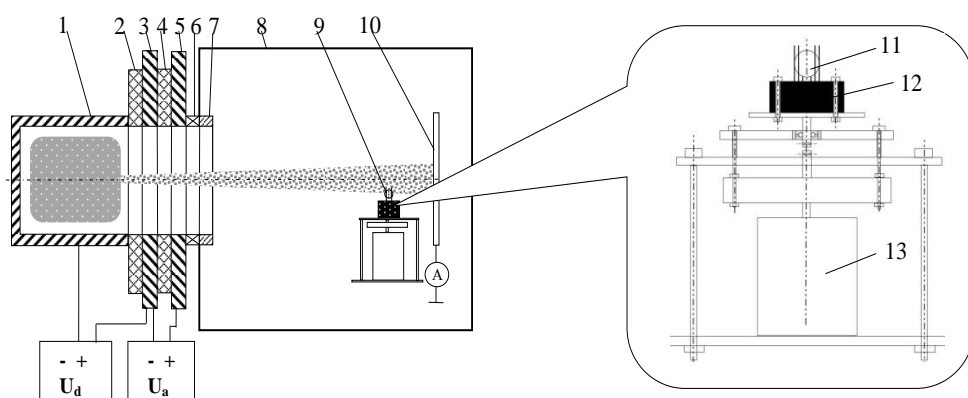


Рис. 1. Схема

экспериментальной установки

### Результаты эксперимента и их анализ

При проведении эксперимента по спеканию в камере поддерживалось давление порядка 10 Па. В качестве рабочего газа использовался гелий. Управление параметрами эксперимента осуществлялось с помощью регулировки ускоряющего напряжения, тока пучка и тока фокусирующей катушки. Температура образца регистрировалась с помощью пирометра *RaytekRAYMM1VHSFIL*. В качестве исследуемой керамики были взяты керамические компакты на основе оксида алюминия. Электронный пучок фокусировался на керамическом компакте, закрепленном в устройстве вращения. Скорость вращения во всех экспериментах составляла 80 об/мин. Повышение температуры компакта до 1300 °С (типичная температура спекания для данного типа керамики) осуществлялось постепенным (порядка 40 минут) повышением мощности электронного пучка. Время изотермической выдержки составляло 30 минут. В результате экспериментов были получены спеченные образцы, параметры которых указаны в таблице 1. Как видно из данных – плотность компактов после спекания увеличилась, что может служить подтверждением процесса спекания.



Таблица 1

Физические характеристики компактов до и после спекания.

	Образец №1		Образец №2	
	До	После	До	После
d, мм	14,45	13,23	14,37	12,88
h, мм	3,36	3,22	3,48	3,2
m, г	1,364	1,295	1,404	1,345
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,624	2,927	2,489	3,3

Структура поверхности керамики после облучения исследовалась с помощью сканирующего растрового микроскопа HITACHI TM1000. Исследование показало более равномерное спекание образца по сравнению со спеканием при облучении только с одной стороны без вращения. Однако центральная и периферийная области спеченного образца все же отличаются размерами зерен и наличием сплавления между ними. Так на границе образца видны не сплавленные зерна (Рис.2 а), тогда как в центральной части есть участки со сплавлениями на границе зерен (Рис.2 б).

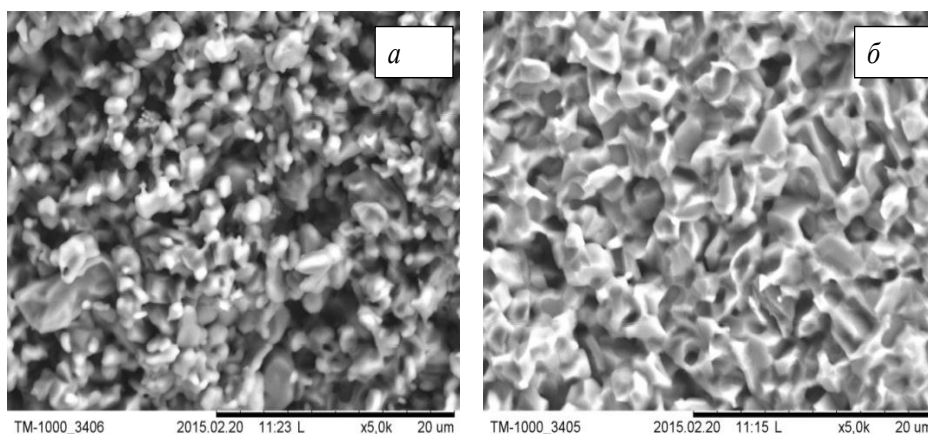


Рис.2. Фотография скола спеченного образца, увеличение 5000 раз

Использование разработанной системы вращения позволило провести электронно-лучевое спекание алюмооксидной керамики. Равномерная усадка спеченных образцов, а также наличие сплавлений между зернами свидетельствуют о возможности использования данного метода для спекания керамики.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию МФП в НТС Договор №4153ГУ2/2014.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шишковский И.В. Лазерный синтез огнеупорной керамики из порошков Al и ZrO<sub>2</sub> / И.В. Шишковский, В.И. Щербаков, А.Л. Петров // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 3. – С. 45-48.
2. Burdovitsin V. Electron Beam Sintering of Zirconia Ceramics / E. Dvilis, A.Zenin, A.Klimov, E.Oks, V.Sokolov, A.Kachaev, O.Khasanov // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 872. – pp. 150-156.
3. Электронно-лучевая обработка керамики / А.В. Медовник, В.А. Бурдовицин, А.С. Климов, Е.М. Окс // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – №3, – с. 39-44.
4. Казаков А.В. Электронно-лучевой синтез диоксидциркониевой керамики /А.В. Казаков, А.С. Климов, А.А. Зенин // Доклады ТУСУРа. – 2012. – Т. 2(26). – Ч. 2. – с. 186-189.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОГО РАЗРЯДА  
ЛЕНТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В ФОРВАКУУМЕ**А.В. Меньшов, А.С. Климов, А.А. Зенин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.А. Бурдовицин

Томский Государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: [menshowanton@mail.ru](mailto:menshowanton@mail.ru)**INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF GENERATION OF BEAM-PLASMA DISCHARGE  
BY RIBBON ELECTRON BEAM IN A FOREVACUUM PRESSURE RANGE**A.V.Menchov, A.S.Klimov, A.A.Zenin

Supervisor: Professor, Ph.D. V.A. Burdovitsin

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin ave., 40, 634050

E-mail: [menshowanton@mail.ru](mailto:menshowanton@mail.ru)

***Annotation.** The possibility of obtaining a dense beam plasma over a large area using a ribbon electron beam without applying a magnetic field are shown. Increased plasma concentration is due to the development of beam-plasma discharge when the beam passes through the residual atmosphere of the vacuum chamber.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Получение интенсивных ионных потоков низкой энергии представляет большой интерес для технологии обработки плоских поверхностей большой площади. Наиболее перспективным источником таких потоков является плазма пучково-плазменного разряда (ППР) [1]. Указанный тип разряда реализуется при прохождении в газе электронного пучка и возникновении неустойчивости [2], вызывающей бесстолкновительные потери энергии пучка в плазме и возрастание концентрации плазмы. Концентрация такой плазмы может значительно превышать концентрацию электронов в пучке [3]. Возбуждение ППР возможно при обеспечении некоторой минимальной плотности тока в пучке и удержании плазмы, что обычно достигается наложением продольного магнитного поля на область транспортировки пучка. Последнее обстоятельство заметно усложняет использование плазмы ППР для технологических целей.

Настоящее исследование предпринято с целью реализации ППР с использованием ленточного электронного пучка в отсутствие магнитного поля.

**ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Исследование возможности генерации ППР ленточным электронным пучком в форвакууме проводилось с использованием макета плазменного источника ленточного электронного пучка, подробно описанного в [4]. Схематично экспериментальная установка представлена на рисунке 1. Установка состояла из плазменного источника электронов 1, установленного на вакуумную камеру 7 откачиваемую

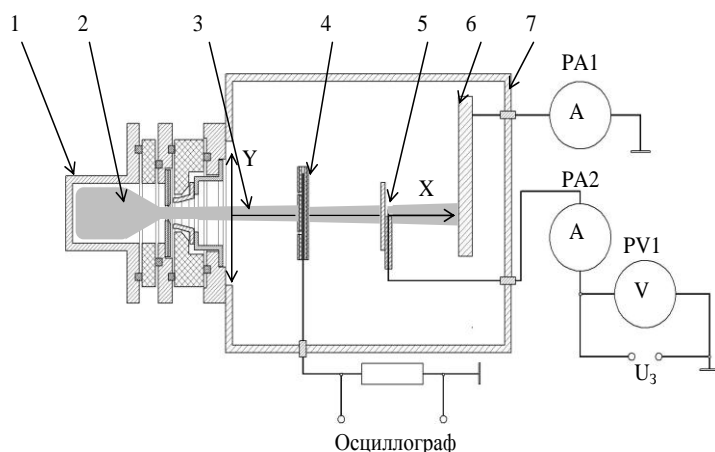


Рис. 1 Схема экспериментальной установки.

до давления  $5-20$  Па с помощью форвакуумного насоса VocEdwards 80. Отбор электронов из плазмы 2 и формирование ленточного пучка 3 осуществлялось при подаче напряжения между анодом и ускоряющим электродом. Формируемый плазменным источником электронный пучок после прохождения в вакуумной камере улавливался коллектором 6. Для измерения концентрации пучковой плазмы использовался одиночный Ленгмюровский зонд 5, защищенный от попадания электронов пучка заземленным металлическим экраном. Зонд изготавливался из медной проволоки диаметром  $0,4$  мм, помещенной в керамическую трубку так, что длина выступающей части составляла  $4,6$  мм. Начало отсчета осей  $Y$  и  $X$  совпадало с центром ускоряющего электрода источника электронов.

Зонд располагался на двухкоординатном устройстве перемещения, позволявшем перемещать его вдоль осей  $Y$  и  $X$  (рисунок 1). Измерения концентрации и температуры электронов проводились в среде остаточной атмосферы вакуумной камеры.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Эксперименты показали наличие, по крайней мере, двух режимов транспортировки ленточного пучка в диапазоне давлений  $5-10$  Па. При токе пучка до  $200$  мА, давлении  $5-7$  Па и ускоряющем напряжении  $1,5$  кВ распространение электронного пучка в области транспортировки характеризуется равномерным фиолетовым свечением плазмы, создаваемой при прохождении пучка через остаточную атмосферу вакуумной камеры (рис. 2а). При превышении током пучка, либо давлением некоторого порогового значения на расстоянии порядка десяти сантиметров от электронного источника фиолетовая окраска, сопровождающая электронный пучок, сменяется ярко розовой, в то время как остальная траектория пучка остается фиолетовой (рис. 2б.)

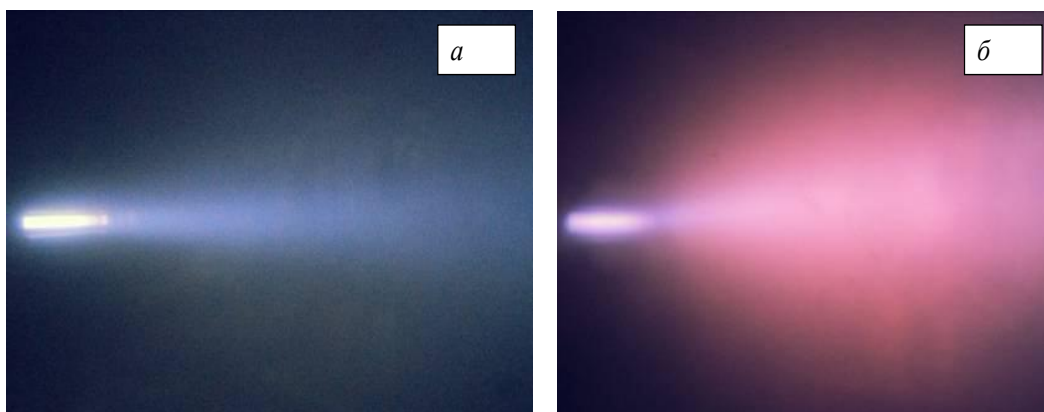


Рис. 2 Свечение пучковой плазмы при различных токах пучка: а -  $200$  мА, б -  $250$  мА.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Увеличение ускоряющего напряжения приводит к смещению светящейся области от электронного источника вдоль траектории распространения пучка. Измерения с помощью одиночного зонда, описанного выше, показали, что начиная с некоторого порогового значения тока электронного пучка, наблюдается заметный рост температуры плазменных электронов (рис. 3), что в сочетании с изменением свечения указывает на преобладание коллективных взаимодействий и возникновение плазменно-пучкового разряда.

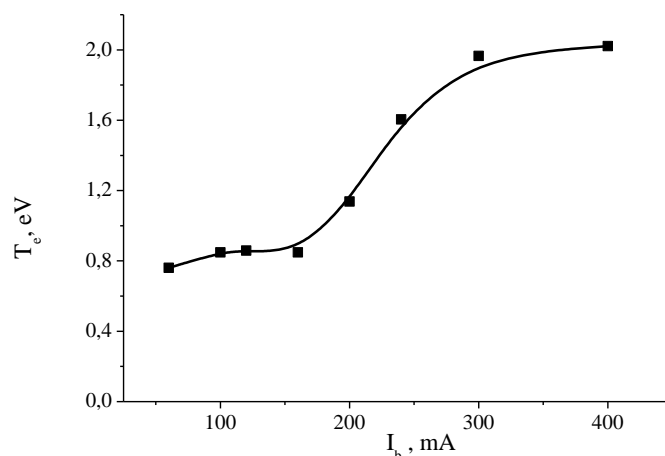


Рис. 3 – Зависимость температуры электронов в остаточной атмосфере вакуумной камеры от тока пучка при ускоряющем напряжении  $U_a = 3$  кВ и давлении  $P = 6,8$  Па.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показали возможность получения плотной пучковой плазмы на большой площади с использованием ленточного электронного пучка без наложения магнитного поля. Повышенная концентрация плазмы обусловлена развитием пучково-плазменного разряда при прохождении пучка через остаточную атмосферу вакуумной камеры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-08-00047.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исаев Н.В. Ионные потоки из области пучково-плазменного разряда / Н.В. Исаев, А.И. Чмиль, Е.Г. Шустин // Физика плазмы. – 2004. – Т.30. – №3. – с.292-297.
2. Лебедев П.М. и др., Теория пучково-плазменного разряда // Физика плазмы. 1976, т.2, №3, с.407.
3. R.A. Meger, D.D. Blackwell, R.F. Fernsler, M.Lampe, D. Leonhardt, W.M. Manheimer, D.P. Murphy, and S.G. Walton // Phys. Plasmas 2001, v.8, 2558.
4. Бурдовицин В.А., Бурачевский Ю.А., Окс Е.М., Федоров М.В. Электронный источник с плазменным катодом для генерации ленточного пучка в форвакуумном диапазоне давлений, Приб. и техн. экспер., 2003, №2, с.127 – 129.
5. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М. «Наука», 1992. – 536 с.

**МЕТОДЫ ЕМКOSTНОГО И РЕЗИСТИВНОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ В ОПТО- И  
НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ**

А.Н. Моргунов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Н. Давыдов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: toruk010994@gmail.com

**METHODS OF CAPASITIVE AND RESISTIVE PROFILING IN OPTO- AND NANO ELECTRONICS**

A.N. Morgunov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Davydov

Tomsk State University of Control System and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 40, 634050

E-mail: toruk010994@gmail.com

**Annotation.** Analytical dependence on the bias voltage of the equivalent circuit elements of heterostructures were obtained from a consideration of the physical processes in the heterostructure with multiple quantum wells as well as the expressions for the equivalent high-frequency capacity and for the equivalent low-frequency resistance. From the expressions for the equivalent capacitance measured at a high frequency test signal, and an equivalent impedance measured at a low frequency, it is concluded that the resistive and capacitive methods may be used to research the properties of heterostructures.

**Введение.** Наряду с развитием методов визуализации нанобъектов, таких как атомная силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, туннельная микроскопия, разрабатываются методы диагностики, основанные на измерении электронных свойств ГС и позволяющие определить основные параметры их зонного спектра [1]. Важным является и то, что при высокой разрешающей способности, недоступной для других современных диагностических методов, емкостная спектроскопия нанобъектов в ГС технически проще электронно-зондовых, значительно их дешевле и доступнее [2].

Цель данной работы – получение аналитических выражений для эквивалентной емкости и эквивалентного сопротивления ГС с МКЯ, сравнение возможностей рассматриваемых методик.

**Расчет эквивалентных параметров.** Прежде всего необходимо определить условия, при которых возможно корректное измерение емкостных, а также резистивных свойств квантово-размерных структур. Для этого требуется составить эквивалентную схему и на ее основании рассчитать эквивалентную емкость и эквивалентное сопротивление гетероструктуры с МКЯ. Емкостные и резистивные свойства собственно  $p$ - $n$  перехода описываются параллельно соединенными емкостью  $C_{p-n}$  и сопротивлением  $R_{p-n}$  (рис. 1, б). Свойства и параметры отдельной КЯ описываются параллельными  $R_{кя}C_{кя}$ -цепями, число которых  $m$  равно числу КЯ. Поставка электронов и дырок в КЯ из эмиттеров, изготовленных из широкозонного материала, отражена сопротивлениями  $R_n$  и  $R_p$  соответственно. Пересчет этой эквивалентной схемы в последовательную  $R_{гс}C_{гс}$ -цепь, представляющую собой схему замещения измеряемого импеданса двухполюсника, у большинства измерителей емкости сопротивления двухпо-

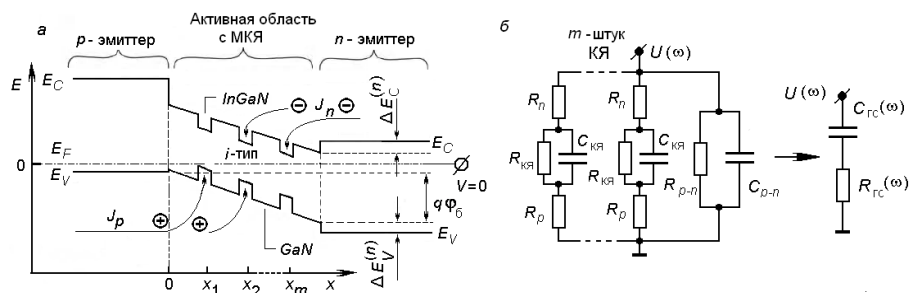


Рис. 1. Энергетическая диаграмма ГС с МКЯ при  $V=0$  – а и ее эквивалентная схема – б

люсника измеряемые таким способом параметры ГС будут зависеть от частоты тестового сигнала, свойств КЯ, условий их заполнения носителями заряда и свойств собственно p-n перехода (1).

$$R_{GC}(\omega) = \left[ R_p + \frac{1}{\frac{1}{R_{n,KYA}} + \frac{1}{R_{p,n}} + \frac{1}{R_d}} \right] \cdot \left[ \frac{1}{1 + \omega^2 R_{n,KYA}^2 C_{KYA}^2} \right] \cdot \left[ \frac{1}{1 + \omega^2 R_{p,n}^2 C_{p-n}^2} \right] \cdot \left[ \frac{1}{1 + \omega^2 R_{GC}^2 C_{GC}^2} \right] \quad (1)$$

**Низкочастотные измерения импеданса.** Анализ выражений (1) показывает, что на низких частотах, когда выполняются условия:  $\omega \tau_{p-n} \ll 1$ ,  $\omega \tau_{KYA} \ll 1$ ,  $\omega \tau_c \ll 1$ , измерение активного сопротивления двухполюсника позволяет вычислить эквивалентное сопротивление ГС:

$$R_{GC}(0) \approx R_{p-n} \cdot \left\{ \sum_{j=1}^m \left[ R_t + R_{xx}(V, x_j) \right]^{-1} \right\}^{-1} \left/ \left( R_{p-n} + \left\{ \sum_{j=1}^m \left[ R_t + R_{xx}(V, x_j) \right]^{-1} \right\}^{-1} \right) \right.$$

Заметим, что низкочастотные измерения привлекательны тем, что фиксируют все процессы релаксации заряда в полупроводниковом приборе: как быстрые, так и медленные и потому потенциально более информативны, чем высокочастотные, но в то же время их результаты более сложны в расшифровке [12]. При заданном уровне инжекции носителей заряда сопротивление КЯ будет описываться выражением

$$R_{KYA} = \frac{kT}{q} \frac{1}{d_{KYA} \cdot N_A \cdot \mu_p} \cdot \left( \frac{1}{R_{p,n}} + \frac{1}{R_{d,n}} \right)$$

Для определения концентраций свободных носителей заряда при изменении напряжения на ГС, вызванных наличием МКЯ, необходимо рассматривать ее проводимость -  $(1/R_{GC})$ , которая прямо пропорциональна отыскиваемой величине.

Сопротивление поставки носителей заряда в  $j$ -тую КЯ, обозначаемое как  $R_j^{(i)}$ , в области смещений, не превышающих высоту потенциального барьера, в предположении бесконечно тонких ям определим как омические сопротивления эмиттера электронов  $R_{ЭМ}^{(n)}$  и эмиттера дырок  $R_{ЭМ}^{(p)}$ , уменьшенные



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

потенциальным барьером между эмиттером (электронов или дырок) и выбранной КЯ –  $R_n^{(i)}$  и  $R_p^{(i)}$  соответственно. Получим выражение для сопротивления поставки носителей в  $j$ -тую КЯ в виде:

$$R_{n,p}^{(j)} = \frac{1}{q} \frac{1}{N_{A,B}} \frac{1}{D_{n,p}} \frac{1}{L_{n,p}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{f}} \frac{1}{\sqrt{C_{n,p}^{(j)}}} \quad (1)$$

Профиль же концентрации носителей заряда будет описываться следующим выражением

$$N_{A,B} = N_{A,B}^0 \exp\left(-\frac{x}{L_{n,p}}\right) \quad (2)$$

Из предыдущего выражения следует, что фиксируемые рассматриваемым методом величины пиков проводимости ГС с МКЯ не зависят от координаты КЯ.

**Высокочастотные измерения импеданса.** На высоких частотах, когда выполняются условия:  $\omega \gg \frac{1}{RC}$  вклад в измеряемый параметр дают только процессы, протекающие быстрее, чем период тестовых колебаний. Для указанных частот эквивалентная емкость ГС будет равна

$$C_{eq} = \sum_{j=1}^N C_{n,p}^{(j)} \quad (3)$$

а значит, в ней содержится информация о свойствах и  $p$ - $n$  перехода, и КЯ. Емкость  $j$ -той КЯ будет

$$C_{n,p}^{(j)} = \frac{q}{4\pi f} \frac{1}{N_{A,B}} \frac{1}{D_{n,p}} \frac{1}{L_{n,p}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{C_{n,p}^{(j)}}} \quad (4)$$

Согласно методике емкостной спектроскопии можно найти профиль концентрации носителей заряда

$$N_{A,B} = \frac{q}{4\pi f} \frac{1}{D_{n,p}} \frac{1}{L_{n,p}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{C_{n,p}^{(j)}}} \quad (2)$$

**Заключение.** На основании рассмотрения физических процессов, протекающих в гетероструктуре с множественными квантовыми ямами в различных режимах, получены аналитические выражения для элементов, входящих в состав эквивалентной схемы гетероструктуры.

Емкостной метод дает ограниченный объем информации, но в наглядной форме, резистивный более информативен, но требует более сложной обработки. В резистивном методе квантовые ямы на экспериментальной зависимости должны проявляться для заполненных ям как постоянные величины, в точках локализации ям они принимают минимальное значение, которое у незаполненных ям сменяется бесконечно большим значением эквивалентного сопротивления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубков В. И. Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса – СПб.: Элмор. – 2007. – 220 с.
2. De Man H. J. J. // IEEE Trans. on Electron. Devices. - 1970. – V. ED – 17. – P.1087 – 1088.
3. Tettlebach-Helmrich K. // Semicond. Sci. Technol. – 1993. – V. 8. – P.1372 – 1376.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ПРИ ВНЕДРЕНИИ  
РАСПРЕДЕЛЕННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ТЕПЛОПОТРЕБЛЕНИЕМ ЗДАНИЯ**М.Н. Морозов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. П.А. Стрижак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: tpu\_chm@tpu.ru

**RESEARCH OF ENERGY SAVING THERMAL REGIME IN THE IMPLEMENTATION OF  
BUILDING HEAT CONSUMPTION DISTRIBUTED CONTROL SYSTEM**M.N. Morozov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.A. Strizhak

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

E-mail: tpu\_chm@tpu.ru

***Annotation.** An integrated model, consisting of a distributed automatic control system, building heating system and individual heating unit is designed. The model is based on the Simulink application. Using the specialized application Simscape libraries allows applying the «acausal» modelling concept. The conducted research allowed to reveal features of operation of single-pipe heating system with distributed control system. The results of comparison the climatic variables of control rooms are presented. Implementation features of low thermal energy consumption regime of heating system in case of heating appliances sequential connection are specified. The conclusions about the possibility of increasing the energy efficiency of heating system in the implementation of distributed control systems are presented.*

Известно [1], что до 40 % мирового использования энергии потребляется административными и промышленными зданиями. Примерно половина расходуется на поддержание климатических условий помещений, предназначенных для жизнедеятельности человека [1]. Практика показывает, что для создания энергоэффективных зданий требуются немалые усилия проектировщиков климатических систем. Ключевым фактором для снижения трудоемкости проектирования является использование специализированных программных средств [2]. С использованием последних возможно прогнозирование необходимых и достаточных условий для энергоэффективного функционирования зданий.

Целью работы является исследование функционирования системы управления теплотреблением здания при реализации тепловых режимов пониженного энергопотребления.

Наиболее приоритетным направлением по сокращению теплотребления является внедрение систем, включающих регуляторы с погодным компенсатором (возмущающий фактор – температура наружного воздуха  $T_{ext}$ ). Тем не менее, такие системы не учитывают параметры скорости и направления ветра, внутренних тепловыделений (от оборудования, технологического процесса или присутствующих в помещении людей), мощности солнечного излучения, а также конструктивные особенности отопительной системы. Практика показывает, что данные факторы значительно влияют на систему регулирования, вызывая погрешности при стабилизации температуры воздуха в помещениях  $T_{in}$ .

Проблема может быть решена при внедрении интеллектуальной адаптивной системы управления теплоснабжением здания, имеющей распределенную структуру: главный регулятор отвечает за поддержание температуры теплоносителя в ИТП, за климат помещений отвечают индивидуальные локальные регуляторы. Для исследования работы такой системы управления разработана имитационная модель. В качестве программной платформы выбрано приложение *Simulink* [3]. Использование библиотеки *Simscape* позволило применить концепцию «акаузального» моделирования [4].

Для решения поставленной задачи выбрано шесть контрольных помещений, имеющих порядковые номера № 1-6: три группы по две комнаты в каждой группе. Комнаты одной группы имеют одинаковую пространственную ориентацию наружных ограждающих поверхностей: 1-ая группа – Юг, 2-ая группа – Запад, 3-ая группа – Север. Система отопления принята с последовательным соединением радиаторов. Таким образом, каждая группа имеет общий вертикальный стояк: внутри группы четное помещение расположено первым по ходу движения теплоносителя, тогда как нечетное расположено ниже по стояку. Помещения имеют идентичную планировку с параметрами: площадь 41,52 м<sup>2</sup>, объем 112,1 м<sup>3</sup>.

Моделирование проводилось для погодных условий города Томска (февраль): температура наружного воздуха  $T_{\text{ext}} = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , учтены ветровые параметры и характеристики инсоляции. Предварительные исследования показали, что для указанных погодных условий оптимальным значением снижения заданной температуры воздуха в помещении  $T_{\text{in set}}$  является 3  $^{\circ}\text{C}$ , таким образом справедливо:

- $T_{\text{in set}} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  – нормальный режим эксплуатации (активен с 07.00 ч до 17.00 ч);
- $T_{\text{in set}} = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$  – режим пониженного теплоснабжения (активен с 17.00 ч до 07.00 ч).

Принято, что перевод в режим пониженного теплоснабжения распространяется только на комнаты 2-ой группы (помещения № 3 и 4). Результаты исследования представлены на рисунках 1 и 2.

График изменения температуры воздуха в контрольных помещениях  $T_{\text{in } i}$  показан на рисунке 1.

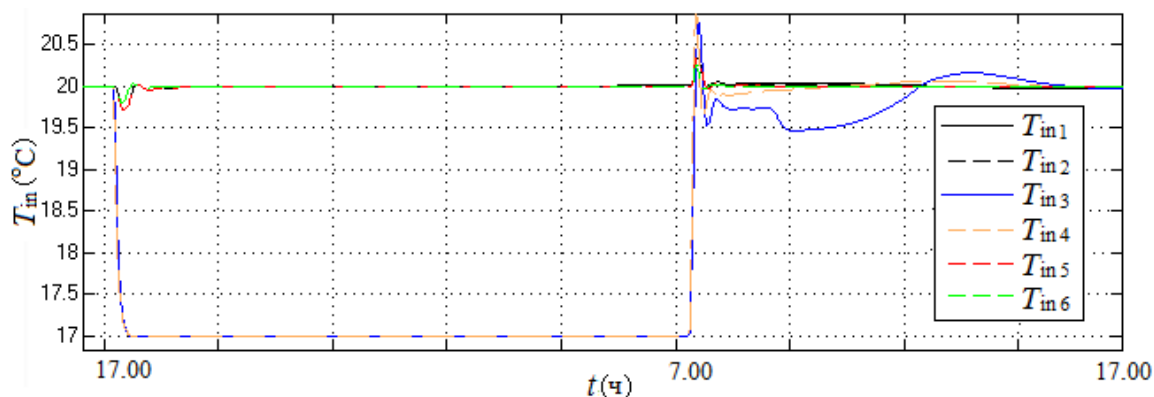


Рис. 1. График изменения температуры воздуха в  $i$ -ом помещении  $T_{\text{in } i}$ , где  $i$  – порядковый номер контрольного помещения,  $i = [1 \dots 6]$

На рисунке 2 представлены графики изменения выходных сигналов локальных регуляторов  $K_{\text{con } i}$ , а также контроллера ИТП  $K_{\text{con ИТП}}$ . Анализ представленных графиков доказывает возможность использования энергосберегающих режимов при значительных отрицательных температурах окружающей среды. При этом моменты переключения режимов характеризуются нестабильностью параметров  $T_{\text{in}}$ ,  $K_{\text{con } i}$  и  $K_{\text{con ИТП}}$ .

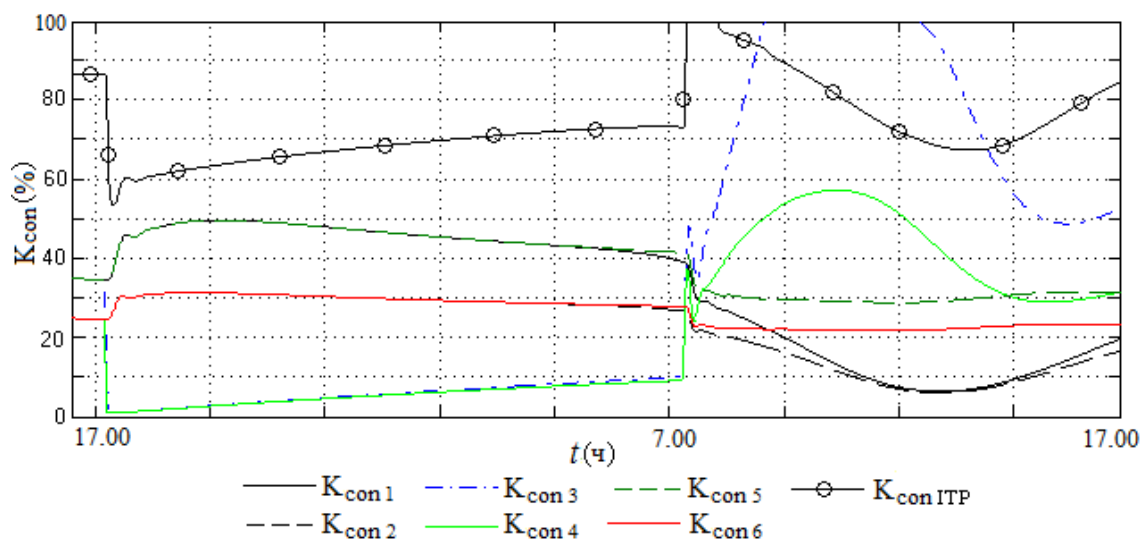


Рис. 2. График изменения выходного сигнала регуляторов  $K_{con ITP}$  и  $K_{con i}$ , где  $i$  – порядковый номер контрольного помещения,  $i=[1...6]$

Наибольшая динамика  $T_{in}$  наблюдается в помещениях № 3 и 4. В момент выхода из режима пониженного теплоснабжения максимальное отклонение температуры (рисунок 1) зафиксировано на уровне 0,9 °С (помещение № 4) и 0,8 °С (помещение № 3). При этом наблюдается специфичный график изменения  $T_{in 3}$ : в отличие от графика изменения  $T_{in 4}$ , происходит снижение температуры в помещении № 3 и только потом – стабилизация на уровне 20 °С. Эффект объясняется следующими факторами:

- наличие процесса теплообмена воздушной среды помещения с его ограждающими конструкциями, которые успевают охладиться за время действия режима пониженного теплоснабжения;
- ограниченное теплоснабжение помещения № 3: на рисунке 2 отчетливо наблюдается продолжительное значение выходного сигнала регулятора  $K_{con 3}$  на уровне 100%, что говорит о недостаточной мощности радиатора для прогрева помещения после энергосберегающего режима.

Стабилизация параметра  $T_{in 4}$  происходит быстрее относительно  $T_{in 3}$ , что объясняется особенностью последовательного соединения отопительных приборов соседних (по стояку) помещений № 3 и 4. Снижение теплоснабжения помещениями № 3 и 4 за счет внедрения энергосберегающего режима зафиксировано на уровне 19,4%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-08-00057).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oldewurtel F., Sturzenegger D., Morari M. Importance of occupancy information for building climate control // Applied energy. – 2013. – V. 101. – № 1. – P. 521–532.
2. Kim J. B., Jeong W. S., Clayton M. J., Haberl J. S., Yan W. Developing a physical BIM library for building thermal energy simulation // Automation in construction. – 2015. – V. 50. – № 2. – P. 16–26.
3. Добротин С.А., Прокопчук Е.Л. Синтез системы упреждающего управления процессом подачи тепла на отопление здания // Проблемы региональной энергетики. – 2011. – № 2. – С. 53–65.
4. Broman D., Fritzson P. Higher-order acausal models // Proceedings of the 2-nd International workshop on equation-based object-oriented languages and tools. – Paphos, Cyprus, 2008. – P. 59–69.

**АВТОМАТИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЦИФРОВЫХ  
БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИХ КАМЕР**А.Х. Оздиев, Д.А. Карпов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.Н. Ливенцов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [ozdiev@tpu.ru](mailto:ozdiev@tpu.ru)**AUTOMATION OF VISIBLE LIGHT SETUP FOR CHARACTERIZATION OF FAST  
SCIENTIFIC CAMERAS**A.H. Ozdiev, D.A. Karpov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Liventsov

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

E-mail: [ozdiev@tpu.ru](mailto:ozdiev@tpu.ru)

**Annotation.** Current X-ray radiation sources allow investigation of dynamic processes in such fields as life sciences, nanotechnology, medicine etc. Measurements of the processes rely strongly on the performance of the detector system. High-speed digital cameras are the main component of indirect X-ray detector system. These cameras have a set of parameters which affect resulting data quality significantly. There are two major camera technologies used in the indirect detector systems which are only different in sensor architecture, i.e. CCD and CMOS sensors. In the current work we are presenting Visible Light Setup (VLS) that was designed and assembled at the Institute of Photon Science and Synchrotron Radiation of Karlsruhe Institute of Technology. Assembled test bench allows characterization of camera parameters such as: sensor nonuniformities, defect pixels, linearity, noise, spectral sensitivity etc. The process of measurements is time-consuming especially for users who are new to the method and the VLS setup. The performed work was aimed at the automation of the VLS setup, which provides significant decrease of measurement time, increases accuracy and reproducibility of the measurements and also improves simplicity of utilization.

Информации, представленной в паспортах цифровых быстродействующих камер, часто бывает недостаточно, что вынуждает пользователя проводить дополнительные тесты, которые не всегда могут обеспечить достоверными данными о характеристиках камеры. Стандарт EMVA 1288 определяет единую систему методов измерения, вычисления и представления параметров и характеристик камер и сенсоров, используемых в быстродействующих системах оценки качества процессов на производстве, на основе которой можно систематизировать сенсоры и камеры[1].

Экспериментальная установка VLS реализует эти методы для оценки параметров не прямых детекторов рентгеновского излучения. Схема установки представлена на рисунке 1. Она состоит из галогенного источника света (1), из которого свет напрямую попадает в монохроматор (2). Далее свет заданной длины волны от монохроматора поступает в интегрирующую сферу (3), которая разрушает его пространственные характеристики после чего свет направляется на тестируемую камеру. Откалиброванный фотодиод (4) используется для измерения потока излучения на заданном

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

расстоянии от интегрирующей сферы. Установка расположена в специальном боксе, исключающем влияние внешних источников света. Таким образом, эксперимент можно поделить на два этапа: измерение плотности излучения в заданной точке и получение экспериментальных данных с сенсора исследуемой камеры.

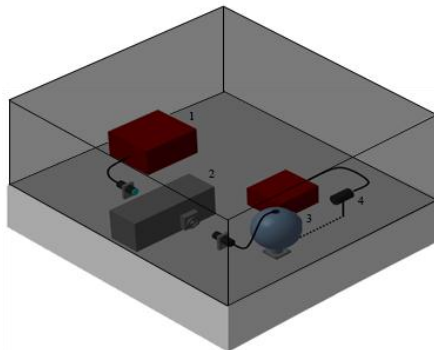


Рис. 1. Visible light setup

Современные станции на источниках синхротронного излучения оснащены большим количеством оборудования, требующего разработки стандартизированной иерархии устройств и *API*, обеспечивающей независимый к ним доступ, для повышения эффективности управления экспериментом. На синхротроне *ANKA* эту задачу решает система *Concert Control System*, имеющая классовую структуру. Каждый тип устройств, например моторы, детекторы и т.д., основывается на базовом классе данного типа. Этот базовый класс обеспечивает основной функционал, распространяемый на все устройства. Система *Concert* предоставляет возможность работать в интерактивном режиме путем использования стандартных скриптов или написания своих собственных[2].

Чтобы получить преимущества использования системы *Concert* была проведена пошаговая интеграция элементов установки *VLS*, предполагающая модернизацию ПО в соответствии с требованиями разработчиков системы *Concert*. Таким образом, в систему *Concert* были добавлены два базовых класса *lightsources* и *photodiodes*, класс устройства ввода/вывода *Wago-I/O-System*. В виде устройств были добавлены галогеновый источник света *FiberLite*, светодиоды типа *LED*, модуль ввода/вывода *Wago*, монохроматор *Newport74100* и фотодиод *Edmund Optics*. Процесс интеграции схематично представлен на рисунке 2. Где блок *per8* означает автоматическую проверку синтаксиса, блок *GitHub* – система контроля версии, на основе которой ведется работа над системой *Concert*, блок Ревизия – проверка, осуществляемая разработчиками.

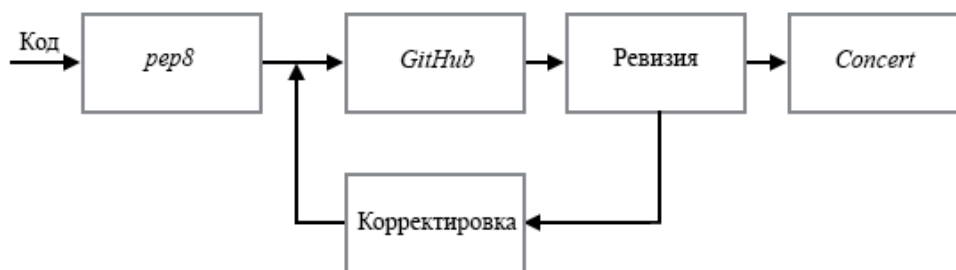


Рис. 2. Процесс интеграции элементов VLS в систему Concert



Оценка параметров сенсора камеры сводится к оценке 4 основных характеристик: линейности, темнового тока, однородности и спектральных характеристик. Отправной точкой измерений является определение времени экспозиции, соответствующего максимальному уровню засветки сенсора, по дисперсии цифрового сигнала[3]. Этот процесс был разбит на 3 этапа: 1 – определение направления изменения времени экспозиции, ведущего к засветке сенсора; 2 – определение интервала времени экспозиции, на котором происходит засветка сенсора; 3 – определение времени экспозиции, соответствующего засветке сенсора. Далее, для оценки линейности полученное время экспозиции делится на 50 равных отрезков, на каждом из которых снимаются данные. Практически идентичная операция происходит при оценке темнового тока с отличием, заключающемся в полном отсутствии источников света. Неоднородности сенсора оцениваются путем получения большого числа (800) проекций, при уровне засветки ~50%. Спектральная характеристика получается путем снятия проекций на всем доступном монохроматору диапазоне длин волн.

На рисунке 3 представлен график зависимости дисперсии цифрового сигнала от его средней интенсивности для камеры PCO.1400, на основе которого был разработан алгоритм вычисления времени экспозиции, соответствующего максимальной засветке сенсора. Получен в результате измерения проведенного на VLS.

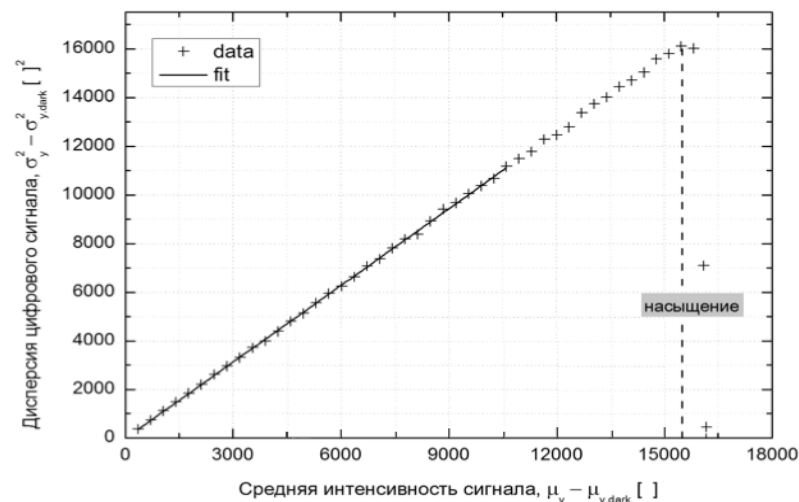


Рис. 3. Зависимость дисперсии цифрового сигнала от его средней интенсивности

Автоматизация установки значительно сократила время проведения измерений, повысила воспроизводимость и точность экспериментов, а также гибкость системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. European machine vision association [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.emva.org/cms/index.php?idcat=26>
2. M. Vogelgesang, T. Farag'о, T. dos Santos Rolo, A. Kopmann and T. Baumbach, When hardware and software work in concert, International Conference on Accelerator and Large Experiment Physics Control Systems. 2013
3. Standard for characterization of image sensors and cameras. 29 November 2010. Release number 3.0

**ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ШУМЫ БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
В УСЛОВИЯХ ФОНОВОЙ ЗАСВЕТКИ**А.К. Петрова, С.В. Харитонов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Н. Давыдов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 40, 63-40-50

E-mail: [akpet25@gmail.com](mailto:akpet25@gmail.com)**PHOTOCONDUCTIVITY AND NOISE BINARY SEMICONDUCTOR COMPOUNDS  
IN A BACKLIGHT**A.K. Petrova, S.V.Kharitonov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Davydov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 63-40-50

E-mail: [akpet25@gmail.com](mailto:akpet25@gmail.com)

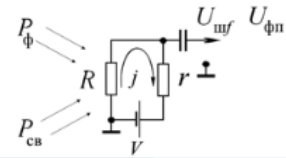
**Annotation.** We consider the properties of the photoresist from the compound  $A^{II}B^{VI}$ , connected to a recording device with a known input resistance, the action of the background illumination and DC bias. We obtain analytical expressions for determining the voltage photoconductivity and voltage noise spectral density semiconductor photoresist, in a joint action of constant voltage and constant background illumination. The obtained expressions correctly describes the decrease in the signal and the noise voltage with increasing power and backlight linear increase with increasing bias voltage. From a comparison of the analytical expressions of the photoconductivity voltage and noise in order to explain the experimentally observed decrease noise voltage photoresist based on CdSe.

**Введение.** В настоящее время основное внимание к полупроводниковым соединениям  $A^{II}B^{VI}$  связано с их люминесцентными свойствами и высокой чувствительностью к оптическому излучению. Однако их широкое использование в опто- и наноэлектронике сдерживается слабой изученностью их свойств, в том числе электрических и структурных. Полупроводники  $A^{II}B^{VI}$  имеют специфическую структуру и проявляют нестабильность свойств при их освещении, а бинарность приводит к большому разнообразию физических явления и свойств. В работе [1] обнаружено резкое уменьшение шумового напряжения фоторезисторов из CdSe при определённом сочетании напряжения смещения и мощности фоновой засветки  $P_{\phi}$ , что представляется весьма полезным как для понимания механизмов формирования свойств соединений  $A^{II}B^{VI}$ , так и практического его использования.

В данной работе приводится расчет сигнала фотопроводимости  $U_{\phi n}(V, P_{ce}, P_{\phi})$  и шумового напряжения  $U_{\phi n}(V, P_{ce})$  фоторезистора применительно к бинарным соединениям  $A^{II}B^{VI}$  при действии напряжении смещения и фоновой засветки с целью выяснения их роли в формировании электрических свойств фоторезисторов на их основе.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Расчет напряжения фотопроводимости. Рассматривается стандартная схема включения фоторезистора, в которой фоторезистор подключен к источнику постоянного напряжения смещения  $V$  через



сопротивление нагрузки  $r$  (см. рис. 1). Кроме тестового излучения  $P_{cv}$ , на

Рис. 1. Схема регистрации выходного сигнала

фоторезистор воздействует постоянная засветка мощностью  $P_\phi$ . В рамках дифференциального подхода, к определению фотоэлектрических и шумовых характеристик, наличие фоновой засветки фоторезистора сводится к наличию дополнительного слагаемого в выражении для сигнала фотопроводимости  $U_{\phi n}$  в отсутствие фона  $U_{\phi n}(V, P_{cv})$ :

$$U_{\phi n}(V, P_{cv}, P_\phi) = U_{\phi n}(V, P_{cv}) + \Delta U_{\phi n}(V, P_{cv}, P_\phi), \quad (1)$$

где  $R^0$  – темновое сопротивление;  $A$  – множитель, учитывающие параметры тестового

$$\text{излучения; } U_{\phi n}(V, P_{cv}) = V \cdot \left( \frac{R^0}{R^0 + r} \right)^2 \cdot \left( \frac{\tau_{n,p}}{1 + \omega^2 \tau_{n,p}^2} \right) \cdot A \cdot P_{cv}; \quad A = \left( \frac{q\mu_n + q\mu_p}{q\mu_n n_0 + q\mu_p p_0} \right) \cdot \eta_{cv} \cdot \alpha_{cv} \cdot T_{cv} \cdot \frac{\lambda_{cv}}{Shc};$$

$\tau_{n,p}$  – время жизни электронно-дырочной пары. Второе слагаемое в выражение (1)  $\Delta U_{\phi n}(V, P_{cv}, P_\phi)$  – есть полный дифференциал напряжения фотопроводимости при действии засветки. Произведя необходимые преобразования с учетом малого уровня фоновой инжекции, получим выражение для  $U_{\phi n}$  на входе схемы регистрации напряжения фотопроводимости:

$$U_{\phi n}(V, P_{cv}, P_\phi) = V \cdot \left( \frac{R^0}{R^0 + r} \right)^2 \cdot \left( \frac{\tau_{n,p}}{1 + \omega^2 \tau_{n,p}^2} \right) \cdot \left[ 1 - \left( 1 + \frac{2R^0}{R^0 + r} \right) \cdot A \cdot B \cdot P_\phi \right] \cdot A \cdot P_{cv}, \quad (2)$$

где  $B$  – множитель, учитывающие параметры фоновой засветки. Выражение (2) показывает, что влияние фоновой засветки на сигнал  $U_{\phi n}$  определяется соотношением сопротивления нагрузки и темнового сопротивления фоторезистора. Основной эффект от засветки – снижение величины сигнала  $U_{\phi n}$  пропорционально мощности засветки. Данное выражение хорошо описывает экспериментально наблюдаемые изменения сигнала  $U_{\phi n}$  при действии засветки, позволяя рассчитать напряжение фотопроводимости при заданных условиях освещения, как тестовым излучением, так и фоном. Важно, что оно также свидетельствует о сохранении этой зависимости при любых условиях засветки.

Расчет шумового напряжения. При расчете шумового напряжения фоторезистора  $U_{ш}(V, P_\phi)$  учитывается, что флуктуация числа носителей заряда вызваны прилипанием и тепловой генерацией – рекомбинацией по Шокли – Риду через примесно-дефектные уровни, а также рекомбинацией неравновесных электронов и дырок, сгенерированных фоновой засветкой. Первая составляющая шумового напряжения, связанная с тепловой генерацией – рекомбинацией носителей заряда может быть найдена вычислением автокорреляционной функцией случайного процесса  $U_{ш}(t, V, P_\phi)$ . Воспользовавшись теоремой Винера – Хинчина в рамках модели Мотта – Дэвиса о распределении дефектно-примесных уровней по запрещенной зоне полупроводника, найдем спектральную плотность напряжения шума в виде:

$$U_w(V, P_\phi) = V \cdot \left( \frac{R^0}{R^0 + r} \right)^2 \left[ 1 - \left( 1 + \frac{2R^0}{R^0 + r} \right) \cdot A \cdot B \cdot P_\phi \right] \sqrt{\int_0^{\Delta E_s} dE \int_0^{V_0} \left( \frac{4\tau_{n,p}(E)}{1 + \omega^2 \tau_{n,p}^2(E)} \right) \frac{\mu_n^2 \delta N^2(E) + \mu_p^2 \delta P^2(E)}{\mu_n^2 N_0^2} dV} \quad (3)$$

С учетом теоремы Лэкса о дисперсии флуктуации полного числа носителей заряда спектральная плотность полного шума фоторезистора в условиях фоновой засветки будет

$$U_w(V, P_\phi) = \sqrt{U_{w-оп}(V, P_\phi)^2 + 2U_w^{(1)}(V, P_\phi)^2} = \quad (5)$$

$$= \sqrt{2q^2 (\mu_n + \mu_p) \eta \frac{4\sqrt{\varepsilon_s}}{(1 + \sqrt{\varepsilon_s})^2} \frac{\lambda_\phi}{hc} \frac{R^0}{L \cdot S} P_\phi + V^2 \cdot \left( \frac{R^0}{R^0 + r} \right)^4 \left[ 1 - \left( \frac{3R^0 + r}{R^0 + r} \right) A \cdot B \cdot P_\phi \right]^2 \int_0^{\Delta E_s} dE \int_0^{V_0} \left( \frac{4\tau_{n,p}(E)}{1 + \omega^2 \tau_{n,p}^2(E)} \right) 2 \frac{N_i(E) f_n (1 - f_n)}{N_0^2} \left( \frac{\mu_n^2 + \mu_p^2}{\mu_n^2} \right) dV}.$$

Данное выражение корректно описывает полевую зависимость спектральной плотности шума, но не предсказывает наличие глубокого минимума при определенных значениях напряжения смещения и мощности фоновой засветки.

Поэтому, сравнивая выражения (2) и (5), можно прийти к выводу, что появление минимума шумового напряжения на его зависимости от напряжения смещения при фоновой засветке возможно только за счет уменьшения концентрации шумовых центров  $N_i(V, P_\phi)$ . Это дает основание предполагать, что обсуждаемый минимум шумового напряжения фоторезистора из CdSe может быть вызван только уменьшением концентрации примесно-дефектного комплекса, флуктуации заряда, на состояниях которого определяют уровень шума фоторезистора.

**Заключение.** Таким образом, в данной работе получены аналитические выражения для определения напряжения фотопроводимости и спектральной плотности шумового напряжения полупроводникового фоторезистора, в условиях совместного действия постоянного напряжения и постоянной фоновой засветки. Из сопоставления аналитических выражений напряжения фотопроводимости и шума при объяснения экспериментально обнаруженного уменьшения шумового напряжения фоторезистора на основе CdSe выдвинута рабочая гипотеза. Центральная идея данной гипотезы заключается в предположении о фотоиндуцированном изменении примесно-дефектных центров (являющихся шумовыми центрами) за счет протекания электрохимических реакций, сопровождающихся разрывом ковалентной связи халькогена и шумового центра за счет захвата неравновесной дырки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Георгобиани А.Н. Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$  / А.Н. Георгобиани, М.К. Шейкман. – М.: Наука, 1986. – 320 с.
2. Давыдов В. Н., Мусина И. М., Гребенников А. С. Шумовые свойства фоторезисторов на основе селенида кадмия при фоновой засветки // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. - №3. - С. 90-96.
3. Ван дер Зил А., Шум. Источники, описание, измерение // Перевод с английского Кулешова В. Н., Царапкина Д. П. // М.: Советское радио. – 1973. – 226 с.

**МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ  
РЕЗИНЫ МЕТОДОМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ**И.В. Пухова, К.П. Савкин

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

Институт Сильноточной Электроники СО РАН,

Россия, г. Томск, Академический проспект, 2/3, 635055

e-mail: ivpuhova@mail.ru

**SURFACE RESISTANCE MODIFICATION OF SILICONE RUBBER BY METAL IONS  
IMPLANTATION**I.V. Puhova, K.P. Savkin

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

Institute of High Current Electronics, Russia, Tomsk, Academic prospect, 2/3, 634055

e-mail: ivpuhova@mail.ru

**Annotation.** *The effect of metal ion implantation on the surface resistance of silicone rubber has been under investigation. Modification was performed with the use of metal ion source based on the vacuum arc discharge Mevva-5.Ru at the accelerating voltage of 50 kV, pressure  $2 \times 10^6$  Torr, dose  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>, energy 50 keV. The ions of Al, Ti, Cu, Nb, Mo, Ta, Pb were used for silicon rubber surface bombardment. A non-linear dependence of the increase of surface conductivity of the implanted samples depending on the voltage supplied to them is observed. The smallest value of surface resistivity appeared in the tantalum-implanted sample, the largest one in the lead-implanted sample. Implantation of titanium, aluminum, and copper does not cause a noticeable reduction of the surface resistance of the samples.*

**Введение**

Имплантация ионов металлов в поверхности органических полимеров применяется для увеличения их поверхностной проводимости [1], повышения износостойкости [2], придания поверхности бактерицидных свойств [3]. Известны также работы, связанные с имплантацией ионов металлов в эластичные полимеры, которые применяются для создания гибких электродов на основе электроактивных полимеров, например, для электромеханических приводов миниатюрных клапанов [4]. Выбранная для данного исследования кремнийорганическая резина сочетает в себе необходимые свойства для этих применений, такие как эластичность и высокая температурная стойкость [5].

**Материалы и методы исследования**

В качестве материалов ионов, которые были имплантированы в поверхность экспериментальных образцов, применялись следующие металлы: *Al, Ti, Cu, Nb, Mo, Ta, Pb*. Имплантация производилась в ионном источнике Mevva-5.Ru [6] до достижения экспозиционной дозой значения  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Выбор материала подложки – полимера на основе кремнийорганической резины, обусловлен возможностью уменьшения влияния генерации несвязанного углерода на электропроводящие свойства поверхности.

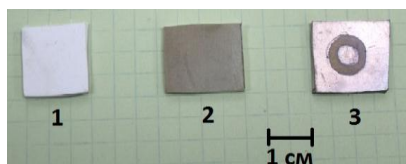


Рис. 1. Фотография экспериментальных образцов кремнийорганической резины: 1 – исходный образец, 2 – образец после имплантации ионов металлов, 3 – образец после имплантации с напыленными медными контактами.

Среди продуктов деструкции полимерных молекул на основе кислородно-кремниевой цепи преобладает диоксид кремния, обладающий более высоким сопротивлением чем графит. Таким образом, предоставляется возможность исследования непосредственного влияния имплантированных атомных частиц металлов на изменение поверхностного сопротивления полимера.

Проверка данного утверждения выполнялась при исследовании зависимости поверхностного сопротивления образцов кремнийорганической резины при имплантации ионов аргона. Поскольку присутствие в приповерхностном слое имплантированных атомов аргона, являющихся элементарными диэлектриками, не может оказывать влияния на увеличение поверхностной проводимости полимерного изолятора, то вполне возможно предположить, что любое уменьшение поверхностного сопротивления должно быть связано с тепловыми эффектами в приповерхностном слое мишени, а именно, с формированием проводимости в приповерхностной области, где происходит диссипация энергии имплантированных ионов, деструкция молекул полимера, и, как следствие, образование структур, содержащих несвязанный углерод. Однако, воздействие непрерывным пучком ионов аргона со средней энергией 50 кэВ и экспозиционной дозой от  $5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> до  $5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> не вызывало изменений поверхностного сопротивления. Этот экспериментально подтвержденный факт свидетельствует в пользу выбранного модельного материала подложки.

### Результаты эксперимента

Фотография экспериментальных образцов – исходного, после имплантации и с плёночными медными электродами, осаждёнными методом дугового катодного распыления, представлена на Рис. 1.

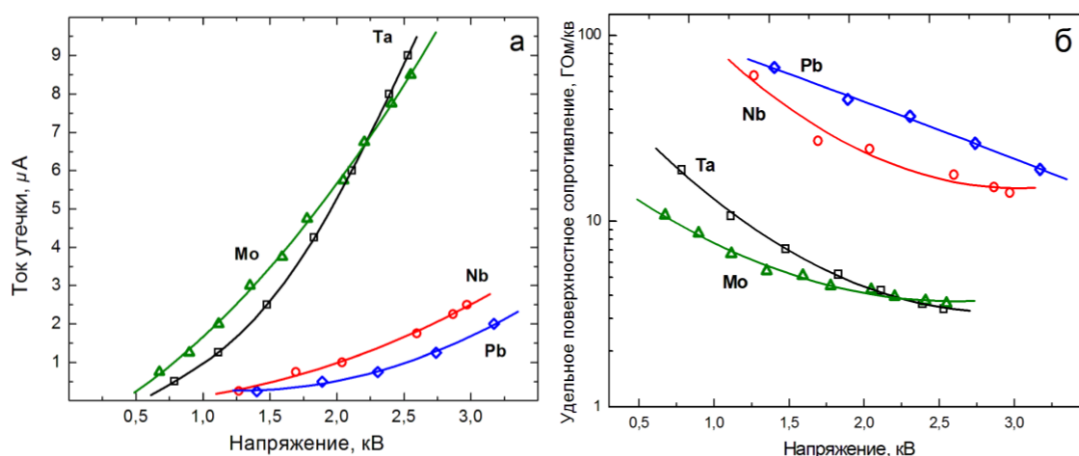


Рис. 2. Зависимость тока утечки от приложенного напряжения (а); зависимость удельного поверхностного сопротивления от напряжения (б).

Зависимости токов утечки от напряжения, приложенного к кольцевым участкам модифицированных поверхностей кремнийорганической резины, представлены на Рис. 2, а. Следует отметить, что



имплантация ионов титана, алюминия и меди не приводила к заметному увеличению поверхностной проводимости в ходе эксперимента, даже при имплантации доз больших, чем  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

Как следует из зависимостей, представленных на Рис. 2, б, удельное поверхностное сопротивление находится в обратной нелинейной зависимости от прикладываемого напряжения. Подобный характер зависимости поверхностного сопротивления обусловлен совокупностью эффектов, возникающих в приповерхностном слое, обедненном свободными носителями зарядов, а именно: поляризацией диэлектрического материала подложки во внешнем электрическом поле; туннельными переходами электронов между отдельными проводящими доменами, образованными имплантированными атомами металлов, а также переходами на границах контакта медных плёночных электродов и кремнийорганической резины [7].

### Заключение

В результате проведенных исследований взаимодействия пучков ускоренных ионов металлов с поверхностями изоляторов на основе кремнийорганической резины показано, что в результате обработки кремнийорганической резины ионами металлов с энергиями на уровне нескольких десятков килоэлектронвольт и с экспозиционной дозой порядка  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> происходит увеличение поверхностной электропроводности, позволяющее обеспечить перенос заряда с токами порядка  $10^{-6}$  А.

В дальнейшем планируется продолжение исследований по данной тематике с целью объяснения подобного поведения экспериментальных зависимостей.

*Работа выполняется при поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках проекта № 13-08-98121-р\_сибирь\_а.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M.C. Salvadori, M. Cattani, F.S. Teixeira, and I.G. Brown. Conducting polymer formed by low energy gold ion implantation // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V.93.
2. A.G.Nikolaev, K.P. Savkin, G.Yu. Yushkov, E.M. Oks, A. Modification of the Textile Materials by Vacuum Arc Ion Source Implantation // Proc. Of 10th Int. Conf. On Material Modification with Particle Beams and Plasma flows. – Tomsk, 2010. – P. 401-404.
3. Kocabas E.E., Gube O., Oks E.M., Yushkov G.Yu., Nikolaev A.G., Oztarhan M.A. Comparison of antibacterial properties of ion implanted and conventional nanoparticle treated medical textiles // 16th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams: Proceedings. – 2009. – P. 59.
4. Dubois P., Rosset S., Niklaus M., Dadras M. Metal Ion Implanted Compliant Electrodes in Dielectric Electroactive Polymer (EAP) Membranes // Advances in Science and Technology. – 2008. – Vol. 61. – P. 18-25.
5. Kawashita M., Araki R., Takaoka G. H. Surface structure and apatite-forming ability of silicone rubber substrates irradiated by cluster ion beams // Bioceramics. – 2008. – V. 20. – Pts. 1 – 2.
6. A. G. Nikolaev, E. M. Oks, K. P. Savkin, G. Yu. Yushkov, I. G. Brown Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // Review of scientific instruments. – 2012. – V.83.
7. Motori A., Montanari G. C., Saccani A., Patuelli F. Electrical conductivity and polarization processes in nanocomposites based on isotactic polypropylene and modified synthetic clay // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2007. – V. 45. – P. 705-713.

**АДАПТИВНАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОМ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ  
ПАРАМЕТРАМИ**Б.И. Пякилля, И.А. Тутов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.И.Гончаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: pakillaboris@gmail.com, [ivantutov@tpu.ru](mailto:ivantutov@tpu.ru)**ADAPTIVE CONTROL SYSTEM OF DISTRIBUTED PARAMETER SYSTEMS**B.I. Pyakillya, I.A. Tutov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Goncharov

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

E-mail: pakillaboris@gmail.com, [ivantutov@tpu.ru](mailto:ivantutov@tpu.ru)

***Аннотация.** В теории автоматического управления существует задача качественного управления объектами с распределенными параметрами. Ее важность обусловлена наличием множества реальных объектов, имеющих распределение параметров в своей структуре. Задача осложняется тем, что большинство алгоритмов синтеза регуляторов создано для объектов с сосредоточенными параметрами и не способно достаточно качественно управлять объектами, которые описываются дифференциальными уравнениями в частных производных и иррациональными передаточными функциями. В работе представлен вид адаптивных систем управления, который объединяет подходы идентификации систем и методом адаптивного управления на основе модели.*

In current times there is a problem with concerning distributed parameter systems in control engineering issues. Importance of the problem is caused by controller design goals for industrial plants which have distribution in its parameters. For example, these parameters may vary from temperature of a rod or deflection of a laser's beam [1]. These systems are described by partial-differential equations (PDE) and often have high order partial derivatives. The transfer functions of distributed parameter systems (DPS) are irrational functions in contrast to lumped-parameter systems which are described by rational transfer functions. It brings complexity to controller design issues, because the most part of controller design algorithms relates to rational transfer function descriptions. Irrational transfer functions have infinitely many poles and zeros and it's one of the problems which make analysis much more difficult than in rational transfer functions case. This is why control engineers and researches are using the approximation methods which can help to understand main distributed parameter systems properties and make their analysis simpler. It gives the possibility to develop a controller and get the best performance of control system. This paper presents a kind of adaptive control systems which unite the model reference approach and identification approach.

There is an approach which is based on model reference adaptive control (MRAC) [2]. Short description of this method tells that if there is a model then control system can compare output of a plant with output of the model. The difference between outputs causes tuning of controller's parameters. This tuning improves quality of

control and makes conditions for high performance of the process. The image of this adaptive control system is shown on Figure 1. But there is a problem with the model. It is an unusual situation when researches have a mathematical description. Usually there is no model and researches cannot use MRAC approach. Solution for this problem is to use identification loop in structure of control system. It collects experimental data which looks like arrays of inputs and outputs and then use it for obtaining the mathematical model. On Figure 2 there is the image of such kind of systems. Unfortunately, in common case, it is only one part of solution. When researches work with distributed parameter system they have to consider this. For this purpose, in control system's structure summation element with quantity coefficient is placed. This element is used for collecting outputs of distributed parameter system and then calculating an average output. This average output is used for identification purpose. A result of identification purpose is a mathematical description of a plant in terms of rational transfer function. This transfer function helps to use controller design technics which are created for lumped parameter system.

Каждый доклад на русском языке **обязательно** сопровождается аннотацией (*Times New Roman, 10 Pt, Italic*) на английском языке, объемом до 300 слов, включая название доклада, ФИО авторов, ФИО руководителя, организацию, e-mail. Каждый

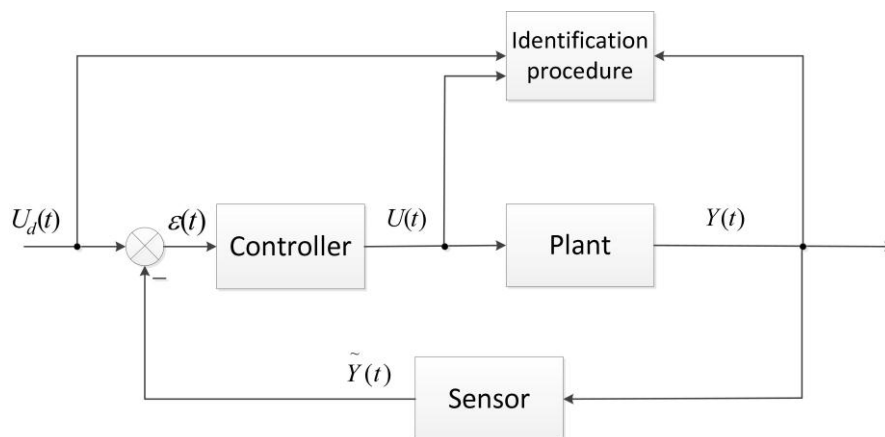


Fig. 1. Control system with identification loop. On this picture  $U_d(t)$  - is a desired output;  $\varepsilon(t)$  - is an error function;  $U(t)$  - is a control input signal;  $Y(t)$  - is a plant's output;  $\tilde{Y}(t)$  - is a filter's output.

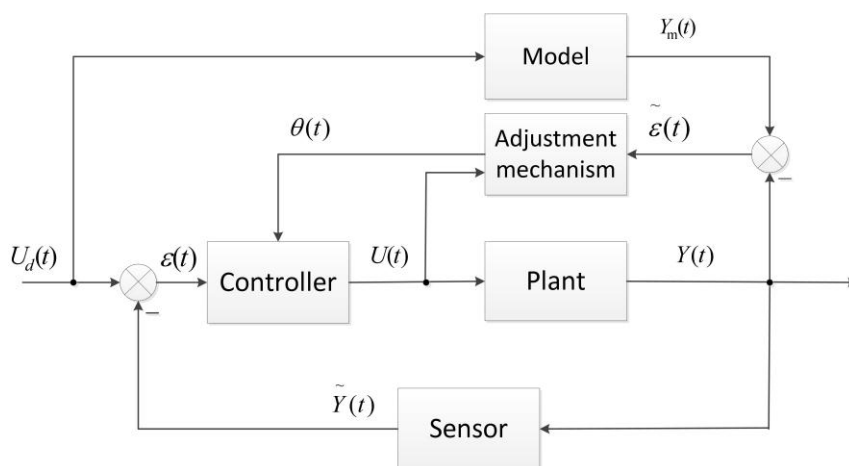


Fig. 2. Model reference adaptive control system. On this picture additional elements are illustrated:  $Y_m(t)$  - is an output of the model;  $\tilde{\varepsilon}(t)$  - is an additional error function;  $\theta(t)$  - is a vector of controller's parameters

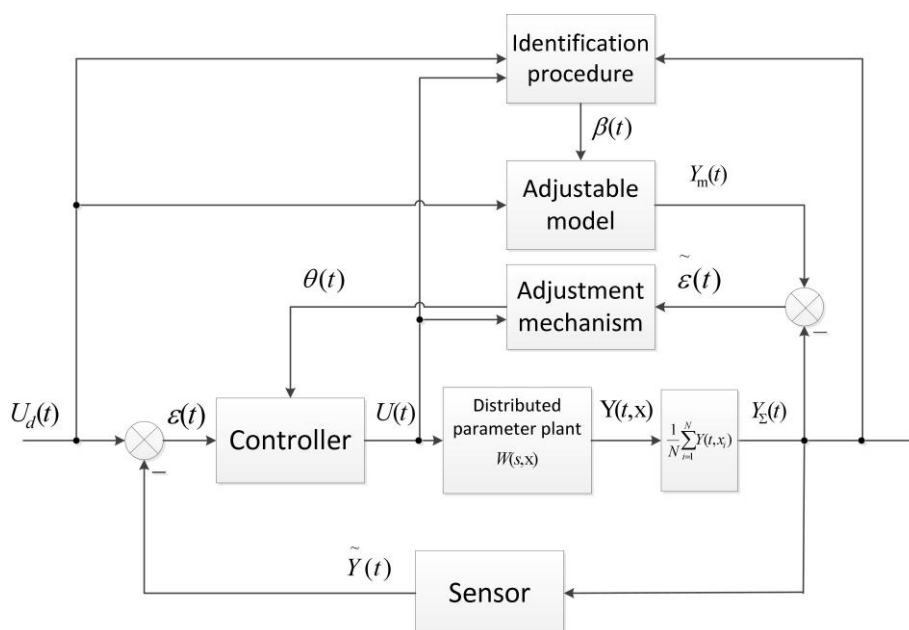


Fig. 3. Model reference adaptive control system with identification loop. On this picture additional elements are illustrated:  $Y_\Sigma(t)$  - is an approximated output of the plant;  $Y(t, x)$  - is a vector of plant's output signals;  $\beta(t)$  - is a vector of adjustable model's parameters

## CONCLUSION

In this paper short description of adaptive control system with MRAC approach and identification loop is presented. This kind of system brings a new way of control for distributed parameter system.

## REFERENCES

1. Ruth Curtain, Kirsten Morris. Transfer functions of distributed parameter systems: A tutorial. Automatica, 45, pp. 1101-1116, 2009.
2. I. D. Landau, Adaptive Control: The Model Reference Approach. New York: Marcel Dekker, 1979.
3. Belikmaier, M.Y, Goncharov V.I. Correctors for automatic control systems: Synthesis by uniform approximation // Automation and Remote control, 5, pp. 715-721, 1997.
4. Goncharov V. Rudnicki V. Real interpolation method in automatic control systems self-adjustment problem// Systems Science, 3(36), pp. 35 – 37, 2010.
5. Dorf R., Bishop R. Modern control systems. Prentice Hall, 2011.
6. Guenther, R. B., & Lee, J. W. Partial differential equations of mathematical physics and integral equations. Edgewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.
7. Towne, D. H. Wave phenomena. New York: Dover Publications, 1988.

**НЕЧЕТКАЯ СИСТЕМА ТИПА ТАКАГИ-СУГЕНО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЕРОЯТНОСТИ  
ЗАЖИГАНИЯ РАЗРЯДА В ФОРВАКУУМНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ**

К.С. Сарин, А.В. Медовник, Д.Д. Зыков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. И.А. Ходашинский

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: sks@security.tomsk.ru

**TAKAGI-SUGENO FUZZY SYSTEM TO PREDICT THE PROBABILITY OF DISCHARGE  
IGNITION IN THE FORELINE PRESSURE RANGE**

K.S. Sarin, A.V. Medovnik, D.D. Zykov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Hodashinsky

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: sks@security.tomsk.ru

***Annotation.** This paper describes a fuzzy approximation of the probability of discharge ignition on the parameters of the ignition pulse in the foreline pressure range by using a discharge on the dielectric surface. Approximation error does not exceed the level of engineering that allows us to conclude the practical applicability of this approach.*

**Введение.** В настоящее время пучковые технологии находят широкое применение для обработки и модификации различных материалов, причем импульсный режим работы позволяет осуществлять поверхностную обработку и модификацию тонких слоев обрабатываемых материалов, что в свою очередь приводит к улучшению эксплуатационных характеристик материалов [1]. Среди источников, используемых в указанных технологиях, широкое распространение получили источники на основе дугового разряда. Однако малоизученными остаются процессы функционирования дуги с катодным пятном в рабочем диапазоне давлений форвакуумных плазменных источников электронов [2]. В связи с тем, что затруднено построение точных аналитических моделей указанных процессов, возможно создание статистических или нечетких моделей на основе экспериментальных данных.

Цель настоящей работы заключается в нахождении зависимости вероятности зажигания разряда от параметров поджигающего импульса в форвакуумном диапазоне давлений при использовании разряда по поверхности диэлектрика.

**Экспериментальные данные.** Эксперимент проводился на макете электронного источника с плазменным катодом на основе дугового разряда, подробное описание макета дано в работе [2]. Постоянное ускоряющее напряжение  $U$  (0,3 - 3,5 kV) формировалось высоковольтным блоком электропитания. Давление  $p$  (3 - 50 Pa) регулировалось напуском рабочего газа непосредственно в камеру. Длительность  $\tau$  импульса тока дуги изменялась в диапазоне 3 - 30 мксек. В экспериментах менялась протяженность диэлектрического промежутка  $d$  и материал (ферритовое кольцо, керамика). В

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

серии экспериментов по определению вероятности  $\eta$  зажигания дугового разряда поджигающий импульс формировался отдельным генератором. Вероятность зажигания дуги определилась как отношение числа импульсов с зажиганием дугового разряда к общему числу импульсов, равному ста.

В результате серии экспериментов были сформированы две таблицы наблюдений, выходным признаком в обеих таблицах является вероятности зажигания дугового разряда. Таблица для алюмооксидной керамики размером 88 наблюдений включает четыре входных признака:  $U$  – ускоряющее напряжение,  $p$  – давление остаточного газа,  $\tau$  – длительность поджигающего импульса,  $d$  – толщина диэлектрика. Таблица для феррита размером 23 наблюдения имеет два входных признака:  $U$  – ускоряющее напряжение,  $p$  – давление остаточного газа.

**Нечеткий аппроксиматор** – это нечеткая система типа Такаги-Сугено. Основная идея этих систем заключается в разделении пространства входных переменных на области, в которых поведение моделируемой системы можно описать с помощью простых функций, чаще всего линейных. Правила нечеткой системы типа Такаги-Сугено имеют следующий вид:

$$\text{IF } x_1=A_{1i} \text{ AND } x_2=A_{2i} \text{ AND } \dots \text{ AND } x_n=A_{ni} \text{ THEN } y = a_{0i} + a_{1i}x_1 + \dots + a_{ni}x_n$$

где  $A_{ji}$  – лингвистический терм, которым оценивается входная переменная  $x_j$ ; выход  $y$  задается линейной функцией от входных переменных.

Выход нечеткого аппроксиматора определяет следующее отображение:

$$f(\mathbf{x}; \boldsymbol{\theta}) = \frac{\sum_{i=1}^R \prod_{j=1}^n \mu_{ji}(x_j; c_{ji}, \sigma_{ji}) \cdot (a_{0i} + a_{1i}x_1 + \dots + a_{ni}x_n)}{\sum_{i=1}^R \prod_{j=1}^n \mu_{ji}(x_j)},$$

где  $\mathbf{x}$  – входной вектор,  $R$  – число правил;  $n$  – число входных переменных;  $\mu_{ji}$  – функция принадлежности  $j$ -ой входной переменной гауссового типа, имеющая вид  $\mu(x_j; c_{ji}, \sigma_{ji}) = \exp(-((x_j - c_{ji})/\sigma_{ji})^2)$ ;  $\boldsymbol{\theta} = \|\theta_1, \dots, \theta_M\|$  – вектор параметров нечеткого аппроксиматора.

Для имеющейся таблицы наблюдений  $\{(\mathbf{x}_p, t_p), p = 1, \dots, m\}$  критерий качества аппроксимации может быть выражен средней ошибкой аппроксимации:

$$E(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{p=1}^m |t_p - f(\mathbf{x}_p, \boldsymbol{\theta})| / m.$$

Для оптимизации параметров  $\boldsymbol{\theta}$  предлагается применить метаэвристический алгоритм «кукушкин поиск» [3]. Идея алгоритма основана модели способа размножения кукушки, с ее способностью находить недавно построенные гнезда и подкладывать в них свои яйца, которые в итоге могут быть выкинутым хозяином гнезда. Каждое гнездо является решением. Качество решения (пригодность гнезда) улучшается путем порождения нового решения из существующего и замещения «плохих» гнезд на новые.

Для структурной идентификации и инициализации параметров аппроксиматора используется метод кусочно-линейной инициализацией [4].

**Результаты.** После обучения указанными выше алгоритмами средняя ошибка аппроксимации вероятности зажигания дугового разряда для алюмооксидной керамики составила 0,837. База правил нечеткого аппроксиматора вероятности зажигания дугового разряда для алюмооксидной керамики приведена ниже:



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

$R_1$ : IF  $U = \mu(U; 3296.15, 257.89)$  AND  $p = \mu(p; 8.38, 5.72)$  AND  $\tau = \mu(\tau; 1.15, 0.655)$  AND  $d = \mu(d; 30, 0.27)$   
THEN  $y = 0.112 + 0U - 0.032p - 0.866\tau + 3.374d$

$R_2$ : IF  $U = \mu(U; 3000, 27.5)$  AND  $p = \mu(p; 6.4, 2.912)$  AND  $\tau = \mu(\tau; 1.12, 0.622)$  AND  $d = \mu(d; 25.2, 13.576)$   
THEN  $y = 3768.915 - 1.138U + 2.716p - 216.968\tau - 0.778d$

$R_3$ : IF  $U = \mu(U; 2850, 173.205)$  AND  $p = \mu(p; 6.4, 2.912)$  AND  $\tau = \mu(\tau; 0.9, 0.015)$  AND  $d = \mu(d; 19.8, 17.718)$   
THEN  $y = 878.297 - 0.492U - 2.176p + 790.467\tau - 2.881d$

...

$R_{15}$ : IF  $U = \mu(U; 1310, 69.282)$  AND  $p = \mu(p; 9.8, 6.536)$  AND  $\tau = \mu(\tau; 1.02, 0.339)$  AND  $d = \mu(d; 30, 0.27)$   
THEN  $y = -0.337 + 0.234U + 3.625p - 8.099\tau - 10.108d$

$R_{16}$ : IF  $U = \mu(U; 990.63, 210.98)$  AND  $p = \mu(p; 7.25, 3.82)$  AND  $\tau = \mu(\tau; 1.22, 0.621)$  AND  $d = \mu(d; 26.8, 11.95)$   
THEN  $y = -4.006 + 0.003U + 0.272p - 1.476\tau + 0.043d$

После обучения средняя ошибка аппроксимации вероятности зажигания дугового разряда для ферритового кольца составила 4,6. База правил нечеткого аппроксиматора вероятности зажигания дугового разряда для ферритового кольца приведена ниже:

$R_1$ : IF  $U = \mu(U; 1110.854, 246.166)$  AND  $p = \mu(p; 3.468, 3.956)$  THEN  $y = -224.1 + 0.176U + 26.357p$

$R_2$ : IF  $U = \mu(U; 1336.473, 391.339)$  AND  $p = \mu(p; 14.669, 5.253)$  THEN  $y = 6.791 - 0.062U + 9.841p$

$R_3$ : IF  $U = \mu(U; 413.135, 173.628)$  AND  $p = \mu(p; 14.876, 5.679)$  THEN  $y = -571.197 + 0.598U + 26.901p$

$R_4$ : IF  $U = \mu(U; 362.88, 167.91)$  AND  $p = \mu(p; 5.782, 6.366)$  THEN  $y = 81.364 - 0.288U + 18.629p$

$R_5$ : IF  $U = \mu(U; 357.143, 214.917)$  AND  $p = \mu(p; 7.612, 9.004)$  THEN  $y = -106.558 + 0.268U - 8.556p$

**Заключение.** Представленный в работе нечеткий аппроксиматор позволяет получать вероятности зажигания дугового разряда поджигающего импульса, задав на входе аппроксиматора произвольные значения ускоряющего напряжения, давления остаточного газа, длительность поджигающего импульса, тип и толщину диэлектрика. Ошибка аппроксимации не превышает допустимый инженерный уровень, что позволяет сделать вывод о практической применимости описанного подхода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Тересов А.Д., Денисова Ю.А., Петрикова Е.А. Импульсная электронно-пучковая обработка материалов медицинского назначения // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 10. – С. 41-46. (RUSSIAN PHYSICS JOURNAL)
2. Kazakov A.V., Burdovitsin V.A., Medovnik A.V., Oks E.M. A Forevacuum Pulse Arc-Discharge-Based Plasma Electron Source // Instruments and Experimental Techniques. – 2013. – Vol. 56. No. 6. – P. 659-662.
3. Yang X.-S., Deb S. Engineering optimisation by cuckoo search // International Journal of Mathematical Modelling and Numerical Optimisation. – 2010. – Vol. 1. – P. 330-343.
4. Сарин К.С., Ходашинский И.А. Метод кусочно-линейной инициализации нечетких систем типа Такаги-Сугено // Робототехника и искусственный интеллект: материалы VI Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Сиб. федер. ун-т. – Красноярск : Центр информации, ЦНИ «Монография», 2014. – С. 147-152.

**«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»  
АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕДУРЫ ОЦЕНКИ ПО КОМПЕТЕНЦИЯМ  
СТУДЕНТОВ И ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ**

Д.Е. Семёнов

Научный руководитель: к. ф.-м. н., доцент М.Е. Семёнов

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

E-mail: dimomans@tpu.ru

**AUTOMATION OF THE ESTIMATION PROCEDURE  
OF COMPETENCES OF STUDENTS AND TEACHERS**

D.E. Semenov

Scientific Supervisor: PhD, Associate prof. M.E. Semenov

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

E-mail: dimomans@tpu.ru

***Annotation.** Modern Internet technologies integrated into the organization of training activities can significantly expand the educational opportunities of students; are provide choice and implementation of individual learning trajectory. The purpose of this paper is to develop an integrated learning environment for students and teachers, which provides a process for the on-line estimation of competencies. The proposed system implemented as the web-application "Foundation of Evaluation Tools".*

Современные интернет-технологии, интегрированные в организацию учебной деятельности, позволяют существенно расширить образовательные возможности учащихся, предоставить выбор и реализацию индивидуальной траектории обучения. В данной работе представлено описание интегрированной образовательной среды для студентов и преподавателей, которая обеспечивает процесс он-лайн подготовки к тестированию и непосредственное проведение тестирования. Предлагаемая система электронной оценки компетенций разрабатывается в Томском политехническом университете (ТПУ) в виде распределенного клиент-серверного веб-приложения, доступна по адресу [www.exam.tpu.ru](http://www.exam.tpu.ru) [1, 2]. Веб-приложение состоит из двух слоев: первый слой обеспечивает основные функции взаимодействия с пользователями, второй слой предназначен для управления процессами тестирования и оценивания.

Первый слой веб-приложения предназначен для выполнения следующих задач: а) формирования и накопления фонда оценочных средств, б) настройки параметров сессии тестирования, в) накопления результатов тестирования. В системе разграничен функционал для следующих типов пользователей: администратор, преподаватель, сотрудник, эксперт, студент, каждый пользователь имеет свои права доступа.

Интерфейс пользователя позволяет наполнять, редактировать и структурировать базу тестовых заданий. Тестовое задание должно включать вопрос и/или несколько вопросов и варианты ответов, с указанием правильного и/или нескольких правильных ответов. Преподаватель при оформлении заданий и ответов может использовать любой вид данных (текст, формулы, графику, звук, видео). Система поддерживает тестовые задания закрытого (единственный, множественный выбор, упорядочивание элементов) и открытого (ответ нужно ввести самостоятельно) типов. Оформленные тестовые задания объединяются в банк заданий (рис. 1). Банк заданий имеет следующие обязательные атрибуты: наименование, вид контроля, назначение, уровень квалификации. Кроме этого дополнительно нужно указать учебные дисциплины, для

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

которых данный банк может быть использован. Для удобства работы банку заданий можно присваивать различные статусы: черновик, опубликовано, архив, отклонено.

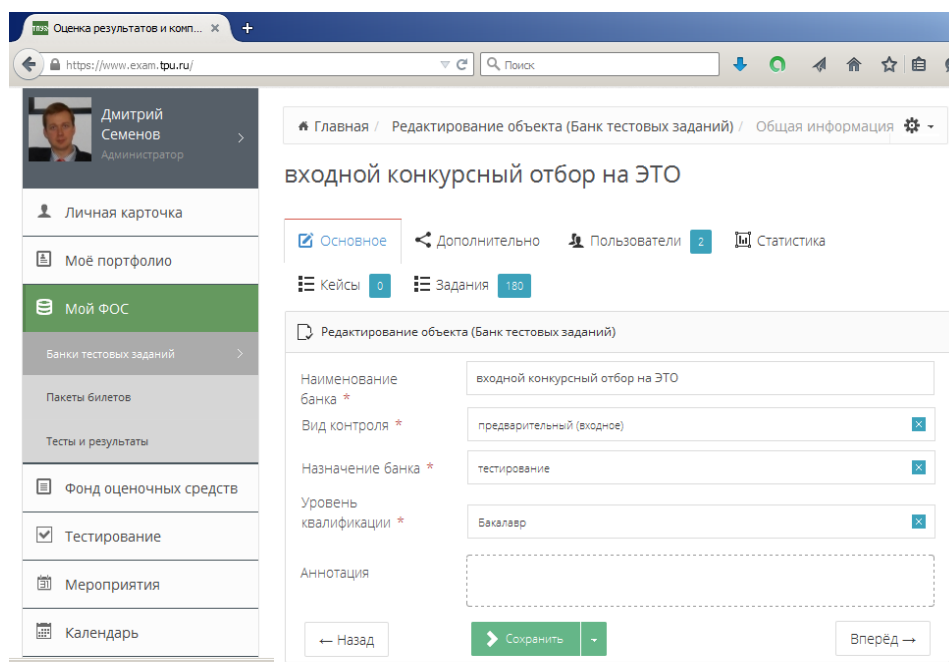


Рис.1. Пример диалогового окна «Банк тестовых заданий»

Второй слой веб-приложения предназначен для проведения контрольно-оценочных процедур. Контрольные процедуры реализуют управление процессом тестирования, правила которого задаются с помощью параметров. Параметры текущей сессии тестирования определяют: общую продолжительность сеанса тестирования, количество тестовых заданий, возможность повторного тестирования, возможность отвечать на задание больше одного раза и т.д..

Алгоритм взаимодействия с пользователями развивается вокруг главной идеи электронного обучения – возможность осуществить выбор и реализацию индивидуальной траектории в открытом образовательном пространстве. Возможность выбора индивидуальной траектории реализована через предоставление различных режимов тестирования: демонстрационный и официальный. Демонстрационный режим тестирования предназначен для самоподготовки, официальный режим может быть использован для одного из следующих видов контроля: входное, рубежное (тематическое), диагностический контроль, промежуточная, итоговая (итоговая государственная) аттестация.

Пользователь, путем ввода или пропуска пароля, имеет возможность выбрать режим тестирования: официальный или демонстрационный. Для прохождения официального тестирования пользователь должен обязательно пройти предварительную регистрацию, в ходе которой будет указано время и место (аудитория, корпус) проведения тестирования. Тестирование в демонстрационном режиме можно пройти удаленно в удобное для пользователя время.

Для каждой сессии тестирования формируется уникальный набор заданий (билет), что позволяет избежать механического запоминания последовательности заданий и ответов к ним. По умолчанию пользователю необходимо последовательно выполнить тестовые задания, начиная с первого задания. В демонстрационном режиме тестирования пользователь может а) пропустить одно или несколько заданий, а затем вернуться к их выполнению, б) ознакомиться с возможным решением предложенного задания. При демонстрационном тестировании пользователь может самостоятельно выбрать уровень сложности вопросов.

**«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»**

В демонстрационном режиме тестирования перед загрузкой следующего задания отображается информация о правильности выполнения текущего задания. При прохождении официального тестирования данные об испытуемом и результаты тестирования сохраняются в базе. По запросу может быть сформирован протокол испытаний, который включает следующую информацию: вид контроля, фамилию, имя, отчество студента, дату, время, продолжительность сеанса тестирования, количество правильно выполненных заданий и т.д. В демонстрационном режиме результат выполнения тестовых заданий не сохраняется. В обоих режимах содержание билета формируется из доступных тестовых заданий на стороне сервера, при этом возможно включать в билет задания из разных банков

Алгоритм управления процессом тестирования и оценивания осуществляется на втором слое системы. На первом шаге алгоритм проверяет: сколько времени осталось до завершения сессии тестирования. Сессия тестирования в официальном режиме может быть завешена двумя способами: 1) время, отведенное на выполнение тестовых заданий, закончилось или 2) пользователь самостоятельно завершает сессию. Заметим, что пользователь может дать ответы, как на все задания, так и на часть заданий. В демонстрационном режиме ограничение на время выполнения нет. На втором шаге алгоритма осуществляется проверка: на текущее тестовое задание от пользователя получен ответ. Если ответ получен, то загружается следующее тестовое задание. После того, как получены ответы на все тестовые задания определяется доля правильно выполненных заданий от общего числа заданий и рассчитывается оценка.

В 2015 году предложенная система используется в ТПУ для проведения сертификационного экзамена среди профессорско-преподавательского состава по иностранным языкам.

Для разработки предложенной системы электронной оценки компетенций использован язык PHP версии 5.5, в качестве СУБД выбрана реляционная база Oracle. Все модули системы, реализованные на первом и втором слоях, хранятся на стороне сервера и загружаются на стороне клиента в Интернет-браузере.

В статье описан концептуальный подход к разработке интегрированной образовательной среды, которая обеспечивает процесс он-лайн подготовки к тестированию и непосредственное проведение тестирования. Пользователи могут взаимодействовать с системой через веб-браузер с учетом разграничения прав доступа: администратор, преподаватель, сотрудник, эксперт, студент. Сложность и количество текстовых заданий могут быть определены для каждой сессии тестирования на основании предпочтений пользователя. Возможность гибкой адаптации предлагаемой системы к конкретным целям и задачам пользователя позволяет повысить образовательные возможности пользователей, осуществить выбор и реализацию индивидуальной траектории обучения. Предлагаемая система может быть использована как для самоконтроля, так и для официального тестирования, система требует минимальных усилий административного обслуживания.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Семенов Д.Е. Информационно-программный комплекс «Фонд оценочных средств» // Материалы 52-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2014: Информационные технологии, Россия, Новосибирск, 11-18 апреля 2014г./ Новосибир. гос. ун-т – С.96.
2. Семенов Д.Е. Веб-приложение для автоматизации процедуры оценки компетенций // Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный ресурс]: труды XI Меж. конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 22-25 апреля 2014 г. – Томский политехнический университет, 2014. – Режим доступа: [http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf\\_2014.pdf](http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2014.pdf). – с. 1096-1098.

# ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ФОТОННЫХ СТРУКТУР В КПЖК С УЧЕТОМ СТАТИСТИКИ ЖК-МОЛЕКУЛ

А.О. Семкин, Д.И. Сон, С.И. Сон

Научный руководитель: профессор, к.ф.-м.н. С.Н. Шарангович

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

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

E-mail: a.o.semkin@gmail.com

## HOLOGRAPHIC RECORDING OF POLARIZATION PHOTONIC STRUCTURES WITH LC- MOLECULES STATISTICS TAKEN INTO ACCOUNT

A.O. Semkin, D.I. Son, S.I. Son

Scientific Supervisor: Prof., PhD S.N. Sharangovich

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

E-mail: a.o.semkin@gmail.com

**Annotation.** *Holographic recording of polarization photonic structures in polymer-dispersed liquid crystals with statistics of preferential liquid crystal orientation in droplets and the impact of surface anchoring energy on photoinduced Fredericks transition taken into account is theoretically investigated in this work. Results of numerical simulations show complicated periodical character of dielectric tensor changing.*

Капсулированные полимером жидкие кристаллы (КПЖК) [1], в настоящее время представляют большой интерес с точки зрения реализации динамически управляемых поляризационно-селективных оптических элементов.

Ранее [1] была экспериментально показана возможность записи голографических поляризационных фотонных структур (ГПФС) в КПЖК методами поляризационной голографии. Кроме этого, в работах [2,3] была разработана теоретическая модель записи ГПФС в фотополимерно-жидкокристаллических материалах с высокой концентрацией молекул ЖК на основе теории фотоиндуцированного перехода Фредерикса [4]. Целью данной работы является разработка аналитической модели формирования подобных структур в КПЖК.

Рассмотрим падение двух плоских когерентных линейно поляризованных монохроматических световых волн на границу раздела сред КПЖК-воздух. Для описания поляризационных характеристик суммарного оптического поля аналогично [2,3] представим записывающие пучки соответствующими векторами Джонса  $J_j(\mathbf{r})$ ;  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор;  $j=0,1$  – номер пучка. Тогда вектор Джонса результирующей волны будет иметь вид:  $J(\mathbf{r})=J_0(\mathbf{r})+J_1(\mathbf{r})$ . Распределение азимута  $\psi(\mathbf{r})$  и эллиптичности  $\rho(\mathbf{r})$  результирующего поля можно определить по выражениям:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \cdot \arctg \left( \frac{2 \cdot \text{Re}[\mu(\mathbf{r})]}{1 - |\mu(\mathbf{r})|^2} \right), \quad \rho(\mathbf{r})^2 = \frac{1 - \left[ 1 + 4 \cdot \text{Im}^2 \mu(\mathbf{r}) / (1 - |\mu(\mathbf{r})|^2)^2 \right]^{0.5}}{1 + \left[ 1 + 4 \cdot \text{Im}^2 \mu(\mathbf{r}) / (1 - |\mu(\mathbf{r})|^2)^2 \right]^{0.5}}, \quad (1)$$

где  $\mu(\mathbf{r}) = J^e(\mathbf{r})/J^o(\mathbf{r})$  – фазор;  $J^o(\mathbf{r})$ ,  $J^e(\mathbf{r})$  – составляющие вектора Джонса результирующей волны, соответствующие собственным волнам в ФПМ-ЖК.

Распределение углов поворота капли НЖК под действием пространственно неоднородного электрического поля световой волны (1) будет определяться энергией поверхностного сцепления капсулы и полимера [5,6]:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \cdot \arctg \left[ \frac{\sin[2\vartheta_0(\mathbf{r})]}{e^2 + \cos[2\vartheta_0(\mathbf{r})]} \right], \quad (2)$$

где  $\vartheta_0(\mathbf{r}) = \varphi_0 - \psi(\mathbf{r})$  – угол между вектором электрической напряженности световой волны  $\mathbf{E}$  и направлением преимущественной ориентации директора ЖК в капсуле до процесса записи;  $e = |\mathbf{E}|R\sqrt{\Delta\epsilon/K(5.7\delta^2 + 2.1\lambda)}$  – параметр, характеризующий действие электрического поля на биполярную каплю НЖК, остальные обозначения приведены в [6].

Распределение угла  $\varphi(\mathbf{r})$ , найденное по выражению (2) определяет возмущение тензора диэлектрической проницаемости КПЖК [5,6]:

$$\langle \Delta \hat{\epsilon}_{lc}(\mathbf{r}) \rangle = -\Delta\epsilon \int_0^1 \int_{-1}^1 \mathbf{C}(\mathbf{r}) \mathbf{C}(\mathbf{r}) p(\alpha) q(\varphi) d\alpha d\varphi, \quad (3)$$

где  $\langle \Delta \hat{\epsilon}_{lc}(\mathbf{r}) \rangle$  – статистически усредненное изменение тензора диэлектрической проницаемости жидкокристаллической компоненты образца;  $\Delta\epsilon = \epsilon_e - \epsilon_o$ ;  $\epsilon_o$ ,  $\epsilon_e$  – компоненты невозмущенного тензора диэлектрической проницаемости образца, измеренные при продольной и поперечной ориентации директора НЖК соответственно;  $\mathbf{C}(\mathbf{r})$  – пространственное распределение директора жидкого кристалла, обусловленное процессом записи;  $\langle \dots \rangle$  означает статистическое усреднение.

В выражении (3) введены гауссовы функции распределения директора в капсуле [5]:

$$p(\alpha) = A \exp\left[-(\alpha - \bar{\alpha})^2 / 2\sigma_\alpha^2\right], \quad q(\varphi) = B \exp\left[-(\varphi - \bar{\varphi})^2 / 2\sigma_\varphi^2\right], \quad (4)$$

где  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\varphi}$  – средние значения;  $\sigma_\alpha$ ,  $\sigma_\varphi$  – среднеквадратичные отклонения.

Пространственное распределение  $\langle \Delta \hat{\epsilon}_{lc}(\mathbf{r}) \rangle$  (3), представим в виде ряда Фурье по пространственным гармоникам решеток:

$$\langle \Delta \hat{\epsilon}_{lc}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{i=0}^N \langle \Delta \hat{\epsilon}_i^{lc} \rangle \cos(\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r}), \quad (5)$$

где  $\mathbf{K}_i = i \cdot \mathbf{K}$ ,  $\langle \Delta \hat{\epsilon}_i^{lc} \rangle$  – векторы решеток и амплитуды пространственных гармоник:

$$\langle \Delta \hat{\epsilon}_i^{lc} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \langle \Delta \hat{\epsilon}_{lc}(\mathbf{r}) \rangle \cos(\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r}) d(\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r}) \quad (6).$$

На рис. 1 приведены результаты моделирования угла поворота директора капли НЖК под действием электрического поля световой волны по выражению (2). На рис. 2 приведены амплитуды гармоник компоненты  $\langle \Delta \hat{\epsilon}_i^{lc} \rangle_{1,1}$  тензора диэлектрической проницаемости, вычисленные по выражению (6).



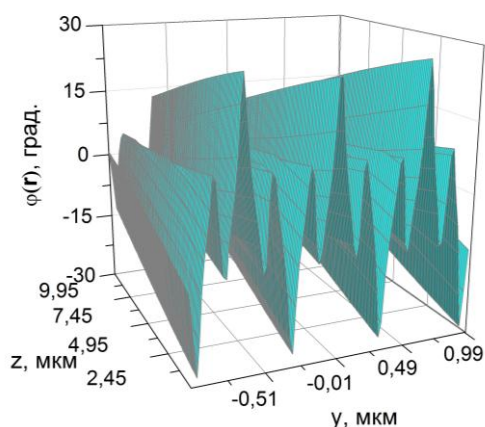


Рис. 1. Результаты моделирования угла поворота директора капли НЖК

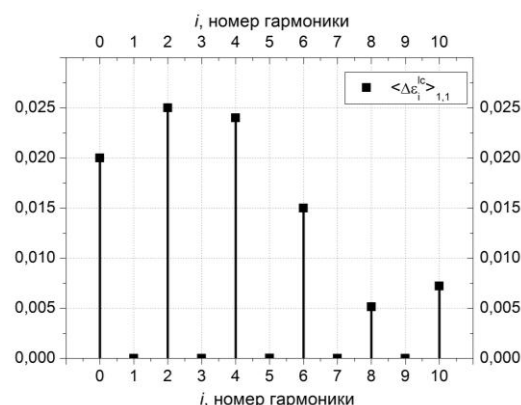


Рис. 2. Результаты моделирования амплитуд гармоник диэлектрического тензора образца

Из рис. 1 видно, что распределение угла поворота капель НЖК в образце носит сложный периодический характер. Анализ тензора диэлектрической проницаемости (рис. 2), показывает сложный гармонический состав пространственного распределения диэлектрической проницаемости образца.

Таким образом, в работе развита аналитическая модель голографического формирования поляризационных фотонных структур в КПЖК линейно ортогонально поляризованными световыми пучками, характеризуемая квазипериодическим изменением тензора диэлектрической проницаемости. Полученная в работе модель учитывает статистику ориентации молекул жидкого кристалла в капсуле, а также поверхностное сцепление полимера и капсулы ЖК.

Работа выполнена в рамках проектной части Госзадания Минобрнауки РФ на 2015 г. (проект №878).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.М., Петров А.П., Стрельцов С.А., Хачатурян В.М. Поляризационные голографические решетки в жидкокристаллических композитах // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2012. – Т. 7. – №2. – С. 5–14.
2. Semkin A.O. Sharangovich S.N. Holographic formation of the polarization gratings in PDLC under light-induced absorption // Proceedings of APCOM 2014. – p. 9–12.
3. Семкин А.О., Шарангович С.Н. Голографическое формирование неоднородных дифракционных структур в ФПМ-ЖК с учетом фотополимеризационно-диффузионного и поляризационного механизмов записи // Электронные средства и системы управления: Материалы докладов X Международной научно-практической конференции. 2014. – Ч. 1. – С. 180.
4. Zel'dovich B.Ya. Tabiryan N.V. Theory of optically induced Freedericksz transition (OFT) // Sov. Phys. JETP – 1982. – Vol. 55. – №4. – P. 656–666.
5. Wu B.G., Erdmann J.H., Doane J.W. Response times and voltages for PDLC light shutters // Liq. Cryst. – 1989. – № 12. – P. 1453.
6. Афонин О.А., Названов В.Ф. Влияние конечной азимутальной энергии поверхностного сцепления на переход Фредерикса в каплях нематика с биполярной структурой // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24. – №11. – С. 87–94.

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ОБРАБОТКЕ  
ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В ФОРВАКУУМЕ**

A.C. Смаилов, A.B. Казаков, A.B. Медовник

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Бурдовицин В.А.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: [SmailovAlmas@mail.ru](mailto:SmailovAlmas@mail.ru)

**SURFACE STRUCTURE CHANGES OF THE POLYPROPYLENE TREATED BY THE PULSED  
ELECTRON BEAM IN THE FOREVACUUM**

A.S. Smailov, A.V. Kazakov, A.V. Medovnik

Scientific Supervisor: Prof. V.A. Burdovitsin

Tomsk State University of Control System and Radioelectronics

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: [SmailovAlmas@mail.ru](mailto:SmailovAlmas@mail.ru)

***Annotation.** The experimental study of surface structure changes of the polypropylene by pulsed electron beam in the forevacuum pressure range is presented. It was found out that a height of hills formed by the electron beam depends on the emission current and pulse duration.*

**Введение**

В высоком вакууме при электронно-лучевой обработке полимеров, которые по своей природе являются диэлектриками, существует проблема накопления заряда, связанная с тем, что потенциал мишени может достигать значений, которые сравнимы с ускоряющим напряжением. Проблема снятия заряда с поверхности диэлектрика успешно решается применением, так называемых форвакуумных плазменных источников электронов [1], способных формировать пучок при давлении от единиц до десятков паскалей [2].

В результате предыдущих исследований нашего научного коллектива [3], были обнаружены изменения структуры поверхности полипропилена при облучении импульсным электронным пучком. Под действием пучка поверхность образцов видоизменялась: образовались протяженные холмы и впадины, имеющие периодический характер на протяжении всей облучаемой поверхности. Данное явление представляет интерес, так как модифицирование приповерхностного слоя позволяет изменять функциональные параметры материала, такие как, например смачиваемость поверхности полимера [3].

Целью настоящей работы является исследование зависимости перепада высот между холмами и впадинами, которые образуются в результате облучения, от амплитуды тока и длительности импульса электронного пучка.

**Описание экспериментальной установки и методики эксперимента**

Эксперименты по облучению полипропилена электронным пучком проводились на установке, схема которой представлена на Рис. 1. Подробное устройство и принцип работы плазменного источника

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

электронов описаны в [4]. Амплитуда тока пучка  $I_b$  в экспериментах достигала 36 А. Длительности импульсов тока  $\tau$  изменялись в диапазоне от 150 до 400 мкс. Ускоряющее напряжение  $U_a$  во всех экспериментах составляло 8 кВ. Давление рабочего газа, в качестве которого использовался воздух, составляло 5 Па. Облучаемые полимерные образцы были выполнены в виде пластин полипропилена марки ПП 21030-16N толщиной 1 мм и размером  $10 \times 15$  мм<sup>2</sup>. Образцы полимера размещались на держателе, прикрываемом заслонкой, которая была необходима для предотвращения попадания электронного пучка в процессе «тренировки» и выхода источника на необходимую мощность. Облучение образцов проводилось одиночными импульсами. Морфология поверхности изучалась методом атомно-силовой микроскопии на приборе «Solver HV».

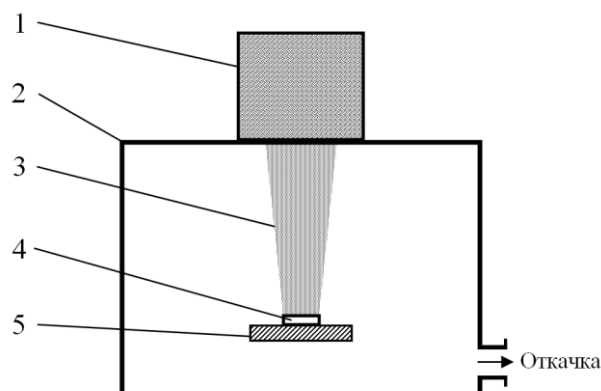


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – плазменный источник электронов; 2 – вакуумная камера; 3 – электронный пучок; 4 – облучаемый образец; 5 – держатель.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На Рис. 2 представлен трехмерный вид поверхности полипропилена после облучения одиночным импульсом электронного пучка. Экспериментально установлено, что образуемый перепад высот между холмами и впадинами зависит от амплитуды и длительности импульса тока пучка. Результаты анализа проведенных экспериментов, представлены на Рис. 3.

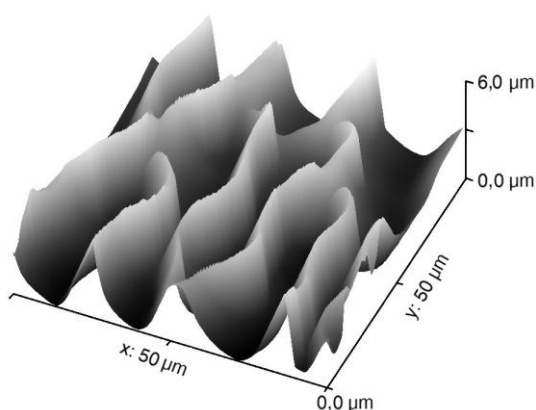


Рис. 2. Трехмерный вид поверхности облученного полипропилена

Увеличение тока пучка приводит к росту вводимой энергии и, следовательно, к проникновению температурного поля на большую глубину при той же длительности импульса, в результате чего увеличивается перепад высот (Рис.3.а). Увеличение длительности импульса также приводит к росту вводимой энергии, однако по характеру зависимости видно (Рис.3.б), что перепад высот имеет

максимум. Кроме того при больших длительностях импульса тока наблюдается уменьшение расстояния между соседними холмами, что вероятно связано с переплавлением холмов вследствие достаточно длительного теплового воздействия электронного пучка на поверхность полимера. Таким образом, увеличение энергии импульса электронного пучка способствует развитию поверхностной структуры полимера, однако при достаточно длительном воздействии пучка происходит оплавление холмов, в результате чего поверхностная структура деградирует.

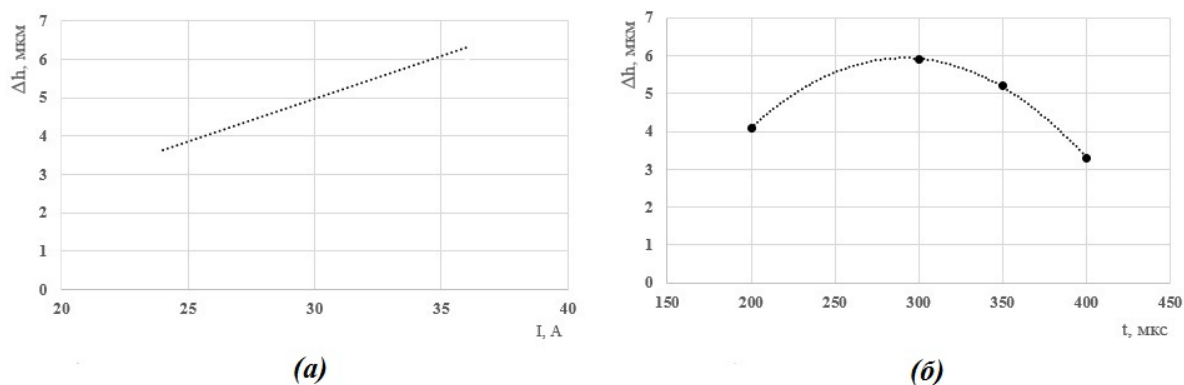


Рис. 3. График зависимости перепада высот  $\Delta h$  от тока пучка  $I_b$  (а) при  $P=5$  Па,  $U_a=8$  кВ,  $\tau=150$  мкс и от длительности импульса  $\tau$  (б) при  $P=5$  Па,  $U_a=8$  кВ,  $I_b=24$  А

#### Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований обнаружено, что существует зависимость перепада высот от параметров облучения, таких как амплитуда тока и длительность импульса электронного пучка. Увеличение вводимой энергии с помощью варьирования тока и длительности пучка способствует росту перепада между холмами и впадинами, однако при превышении длительностью импульса некоторого порогового значения наблюдается деградация поверхностной структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-98087 и гранта Президента РФ МК-2253.2014.8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурдовицин В.А., Медовник А.В., Окс Е.М., Скробов Е.В., Юшков Ю.Г. Потенциал диэлектрической мишени при ее облучении импульсным электронным пучком в форвакуумной области давлений // Журнал технической физики. – 2012. – Вып.10. – С. 103–108.
2. Климов А.С., Жигалкина А.С., Бурдовицин В.А. Особенности функционирования плазменного электронного источника при повышенных давлениях// Доклады ТУСУРа. – 2011. – № 2 (24). Ч. 2. – С. 157–160.
3. Смаилов А.С., Казаков А.В., Медовник А.В. Изменение свойств поверхности полимеров при облучении электронным пучком // Сборник трудов «Научной сессии ТУСУР». – 2014. – Том 2. – С. 137–140.
4. Форвакуумный импульсный плазменный источник электронов на основе дугового разряда / А.В. Казаков, В.А. Бурдовицин, А.В. Медовник, Е.М. Окс // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – Вып. 6. – С. 50–53.

## СИСТЕМА КОЛЛЕКТИВНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В.А. Улитко, М.А. Кузнецов

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Россия, г.Екатеринбург, ул. Мира 19, 620002

E-mail: vasily.ulitko@gmail.com

## SYSTEM OF SHARED SCIENTIFIC RESEARCHES

V.A. Ulitko, M.A. Kuznetsov

Ural Federal University,

Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19, 620002

E-mail: vasily.ulitko@gmail.com

***Annotation.** In the article the system of shared scientific researches functionality was represented. Authors have described advantages and functionality features of the system.*

Неотъемлемой частью деятельности современного учёного являются следующие этапы:

- 1) обзор литературы;
- 2) применение разработанных ранее методов и результатов вычислений в своей работе;
- 3) создание новых методов, идей;
- 4) оформление и публикация научных статей.

На сегодняшний день каждый из этих этапов нуждается в оптимизации.

Так, в основе современных систем поиска публикаций лежит библиографический поиск, но полностью отсутствует возможность поиска по используемым методам. Кроме того, реализация описанных в литературе методов представляет собой отдельную задачу, что вынуждает исследователя проделывать работу, уже выполненную другими группами ученых. Например, реализация численного метода Монте-Карло применительно к конкретному исследованию зачастую возлагается на плечи авторов, несмотря на то, что описание метода можно найти во многих публикациях.

Кроме того, процесс поиска подходящих программных пакетов, а так же адаптация их к применению в своей работе требует значительного времени и усилий, не направленных непосредственно на исследования.

Помимо всего прочего, значительную часть рабочего времени исследователи тратят на оформление и публикацию своих статей. Частичная автоматизация этого процесса может сэкономить время и уменьшить количество возможных ошибок [1],[2].

Целью данного проекта является разработка централизованной системы, которая позволит организовать повседневную работу исследователя, автоматизировать ведение математических расчётов, эффективно использовать наработки других авторов и публиковать не только свои идеи, но и программные реализации методов.

Функциональные возможности системы можно представить в виде четырех блоков, приведенных ниже.

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Научный редактор представляет собой инструмент для работы с научно-техническими текстами, которые можно набирать как вручную, так и загружать из источников данных. Источниками данных могут служить как свои работы, сохраненные в системе, так и результаты других авторов, полученные с помощью встроенной системы поиска. Ключевой особенностью редактора является возможность проводить символьные манипуляции с введенными выражениями. При этом можно использовать встроенные возможности системы (например, математические операции дифференцирования, интегрирования, и др.), находить решения в магазине макросов, а также создавать свои собственные. Дополнительными возможностями являются:

- Контроль версий (возможность работать над одним документом сразу группе авторов, а так же возвращаться при необходимости к предыдущим версиям);
- Автоматическое оформление статьи по шаблону. Шаблоны могут быть созданы пользователем или выбраны из библиотеки стандартных шаблонов. Применение шаблонов позволит сэкономить время при форматировании статей в соответствии со стандартными требованиями, таким как ГОСТ.
- Экспорт документов в различные форматы (TeX, Word, PDF и т.д.).
- Автоматическое составление библиографического списка.
- Работа с ссылками, графическое представление ссылочной структуры документа. Научный текст может содержать как внутренние, так и внешние ссылки (рисунки, таблицы, формулы, тексты других статей). Графическое представление ссылочной структуры документа предполагает ее визуализацию в виде графа.

Научные сообщества. Данный блок позволит объединить группу ученых для работы над совместным проектом. В сообществе можно проводить дискуссии, обсуждать научные гипотезы, делиться своими результатами, текстами и алгоритмами. Сообщества могут быть как закрытыми, так и открытыми. Все материалы закрытого сообщества доступны только его участникам. В системе могут регистрироваться издательства и организаторы научных мероприятий. Это сделает отправку статей в печать проще и быстрее. Издательства могут публиковать в системе свои требования к оформлению в виде шаблонов, которые могут применяться для автоматического форматирования статьи.

Инструмент поиска материалов позволит находить не только статьи на основании библиографических данных, как это делают множество существующих систем (Scopus, Web of Science и др), но и организовать поиск по библиотеке методов. В библиотеке можно публиковать как описание метода, так и его программную реализацию, которая может быть напрямую использована в научной работе. Также в системе предусмотрен поиск сообществ, издательств, научных мероприятий и различных исследовательских направлений.

Блок реализации методов позволяет создавать собственные программные реализации методов, добавлять к ним описание и публиковать их. При написании метода могут использоваться различные языки программирования. Пользователи могут сами создавать новые модули к системе для поддержки новых языков. Методы, как и другие материалы системы, могут быть открытыми, закрытыми и коммерческими. Открытый метод может быть доработан любым пользователем системы. При этом будет доступен как старый, так и новый вариант реализации. Специализированное API системы позволит использовать в качестве модуля сторонние программы и разработки, предусматривающие такую возможность.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Все публикуемые материалы содержат ссылки на их авторов, которые добавляются автоматически в момент публикации. Функция контроля версий позволит проследить вклад каждого автора в создание работы.

Авторами была разработана архитектура такой системы [3]. В настоящий момент ведется разработка прототипа.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Девятков Т.В., Некоторые вопросы создания систем автоматизации имитационных исследований // Прикладная информатика – 2010 - №5(29), С. 102-116
2. Козлов А.Н., Девятков Т.В., Кейлер П.А. Исследование функционирования центра коллективной обработки информации методом имитационного моделирования // Третья всероссийская научно-практическая конференция по имитационному моделированию и его применению в науке и промышленности "Имитационное моделирование, теория и практика". Сборник докладов - 2007 - Т.2. С. 96-100
3. Шкляр Л., Розен Р., Архитектура веб-приложений. – М.: Эксмо, 2011. – 640 с.

**МОДЕЛЬ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ ИГОЛЬЧАТЫХ  
НАГРЕВАТЕЛЕЙ В БИОЛОГИЧЕСКУЮ ТКАНЬ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ЛОКАЛЬНОЙ  
ГИПЕРТЕРМИИ**

В.Н. Учаев, Д.О. Пахмурин, В.Д. Семенов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.В. Кобзев

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

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

E-mail: viktor\_86@sibmail.com

**AN ULTRASONIC OSCILLATORY SYSTEM MODEL FOR INJECTION OF NEEDLE HEATERS  
INTO BIOLOGICAL TISSUE IN IMPLEMENTATION OF LOCAL HYPERTHERMIA**

V.N. Uchaev, D.O. Pakhmurin, V.D. Semenov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Kobzev

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics

Russia, Tomsk, Lenin av., 40, 634050

E-mail: viktor\_86@sibmail.com

**Annotation.** The paper describes a model of ultrasonic oscillatory system (UOS) with a working tool (WT). Also formulas for calculation of UOS parameters in accordance with WT parameters are given. Also results of analysis of UOS model in ANSYS® are shown.

Для реализации способа управляемой локальной гипертермии с применением игольчатых нагревателей [1], необходимо их введение в биологическую ткань под действием ультразвуковых колебаний (УК). Исходя из медицинских требований, амплитуда УК должна лежать в пределах от 3 до 30 мкм. Частота в пределах от 25 до 35 кГц. Применение УК для введения игольчатых нагревателей необходимо чтобы уменьшить усилия ввода при прохождении тканей, кровопотерю и болевые ощущения. Так же за счёт коагуляции тканей раневого канала уменьшается вероятность метастазирования при введении игольчатых нагревателей в область с патологическим образованием [2, 3].

Для введения игольчатых нагревателей с помощью УК необходима ультразвуковая колебательная система (УЗКС), в которой они выступают в качестве рабочего инструмента (РИ). Для того чтобы вводимый РИ имел продольные колебания с заданными параметрами, необходимо согласовать его с УЗКС с учетом того, что длина и диаметр РИ могут меняться в широких пределах (рис. 1).

В общем виде уравнение продольных колебаний может быть представлено дифференциальным уравнением в частных производных (1) [4]:

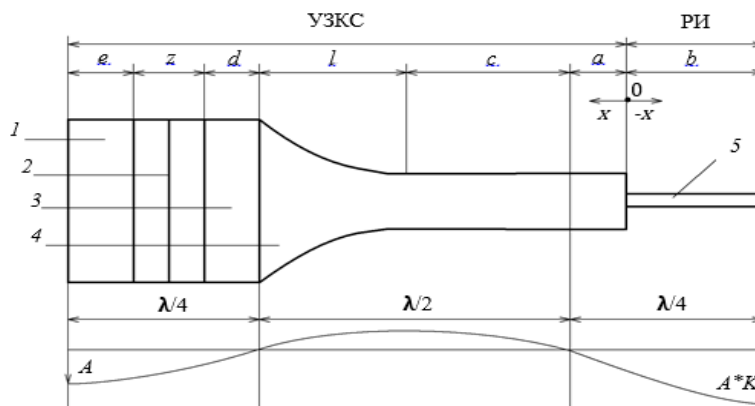
$$S \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial}{\partial x} \left( S \frac{\partial U}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения;  $U$  – перемещение РИ;  $c$  – скорость звука в материале.

Зная общее решение для уравнения продольных колебаний, формула (1), и граничные условия для участка  $(a, b)$  (рис.1), можно получить выражение зависимости длины участка УЗКС  $a$  от размера РИ  $b$ , формула (2):

$$a = \frac{\arctg\left(\frac{E_1 \cdot S_1 \cdot \omega_1^*}{E_2 \cdot S_2 \cdot \omega \cdot \operatorname{tg}(b \cdot \omega_2^*)}\right)}{\omega_1^*}, \quad (2)$$

где  $S_1, S_2$  – это площади соприкосновения участка УЗКС с РИ;  $E_1, E_2$  – модули Юнга металла УЗКС и РИ;  $c_1, c_2$  – скорости звука в УЗКС и РИ.



1 – отражающая накладка, 2 – пьезоэлементы, 3 – излучающая накладка, 4 – составной концентратор (экспоненциальный и линейный), 5 – РИ.

Рис. 1. УЗКС с РИ и распределение амплитуды колебания

Для длины участка  $c$  УЗКС можно воспользоваться уравнением, формула (3) [4]:

$$s = \frac{n \cdot c_i}{2 \cdot f}, \quad (3)$$

где  $n$  – количество полуволин помещающихся в концентраторе;  $f$  – заданная частота работы 30кГц.

Для длины участка  $l$  УЗКС можно воспользоваться формулами (4) и (5) [5]:

$$l = \frac{n \cdot c_i}{2 \cdot f} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{\ln(K)}{\pi \cdot n}\right)^2}, \quad (4)$$

$$K = \frac{D_1}{D_2}, \quad (5)$$

где  $K$  – коэффициент трансформации;  $D_1, D_2$  – диаметры большей и меньшей части концентратора.

Используя формулы (2)-(5), получим размеры участков:  $c = 4,15$  см,  $l = 4,8$  см. Если подставить длину РИ  $b = 4$  см в формулу (2), длина линейного участка УЗКС  $a$  будет составлять 1 см.

Используя методику расчета, приведенную для длины  $b$  РИ и длины  $a$  УЗКС, можно определить размеры оставшихся участков:  $e = 1$  см,  $z = 1,5$  см,  $d = 0,8$  см. Участок  $e$  – это толщина отражающей накладки,  $z$  – толщина пьезоэлементов,  $d$  – толщина излучающей накладки [4].

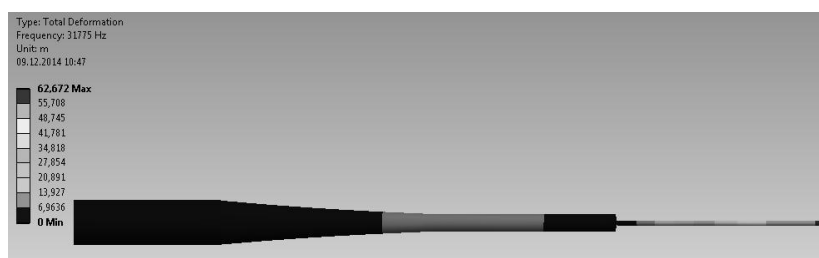


Рис. 2. Продольные колебания на частоте 31773 Гц

С использованием полученных размеров в среде SolidWorks® была создана 3D модель УЗКС с РИ, рассчитанная на 30 кГц, которая затем была импортирована в ANSYS® для проведения модального анализа с целью определения собственных частот колебаний УЗКС [5]. Так же в данной среде был проведен гармонический анализ. В модели материалом для излучающей и отражающей накладок, экспоненциального и прямолинейного участков УЗКС был выбран титан марки BT6. Материал РИ – медицинская сталь 12X18H10T.

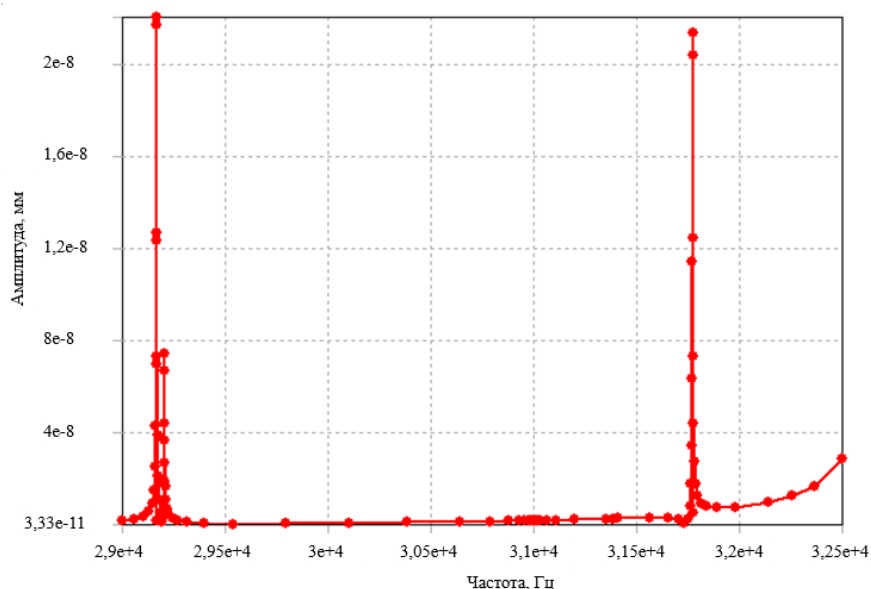


Рис. 3. Результаты гармонического анализа

Проведенный модальный анализ в среде ANSYS® показал, что в пределах заданной расчетной частоты 30 кГц УЗКС с РИ может иметь продольные колебания на частоте 31775 Гц. Гармонический анализ показал, что на данной частоте есть усиление механических колебаний. Для реализации всех преимуществ введения игольчатых нагревателей с помощью УЗКС необходим режим с продольными колебаниями. Соответственно, после конструирования и согласования УЗКС с генератором возбуждающих импульсов нужно будет настроить ультразвуковое устройство на механический резонанс с продольными колебаниями РИ.

Полученная формула зависимости длины участка УЗКС  $a$  от длины РИ  $b$ , учитывающая площади соприкосновения и материалы, совместно с формулами для расчета участков УЗКС могут применяться для расчета различных видов УЗКС и РИ и подбора параметров для различных игольчатых нагревателей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Управление электронными игольчатыми нагревателями при реализации метода локальной гипертермии и его экспериментальная проверка / А.В. Кобзев, В.Д. Семенов, Д.О. Пахмурин, А.В. Литвинов, А.Ю. Хуторной, В.Н. Учаев // Доклады ТУСУР. – 2010. – № 2 (22), ч. 2. – С. 300–302.
2. Миллер Э. Хилл К. Применение ультразвука в медицине/ Э. Миллер. – М.: Мир, 1989. – 568 с.
3. Акопян В.Б. Ершов Ю.А. Основы взаимодействия ультразвука с биологическими объектами / В.Б. Акопян. – М.: МГТУ, 2005.- 224 с.
4. Кумабэ, Д. Вибрационное резание / Д. Кумабэ. – М.: Машиностроение, 1985. – 182 с
5. Басов, К.А. ANSYS в примерах и задачах / К.А. Басов, Д.Г. Красновский. – М.: Компьютер-Пресс, 2002. – 224 с.

ДИСПЕРСИЯ ЧИСЛА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПРИ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ  
ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

С.В. Харитонов, А.К. Петрова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.Н.Давыдов

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: serg1@t-sk.ru

DISPERSION OF CHARGE CARRIERS TRANSFER ON PHOTOSTRUCTURAL  
CONVERSION IN SEMICONDUCTORS

S.V. Kharitonov, A.K. Petrova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.N. Davidov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050

E-mail: serg1@t-sk.ru

**Annotation.** Analyzes the causes of noise reduction of photoresist under the influence of bias and backlight. Within the model of Lax calculated dispersion fluctuations in the number of particles in the semiconductor and the presence of a impurity-defect states. It is shown that the classical mechanisms of noise in semiconductors do not explain the presence of a minimum of noise. A model of the formation of noise, based on the assumption that the photoinduced change in the concentration of noise centers. Drawing up an analytical expression for the dependence of their concentration on the bias voltage and backlight leads to the conclusion about the possibility of resonant tunneling of nonequilibrium holes to noise centers in Cottrell atmosphere crystallite their capture and subsequent decay of the noise center.

**Введение.** В настоящее время научно-технический прогресс в значительной мере связан с освоением новых полупроводниковых материалов. В этой связи полупроводниковые соединения  $A^{II}B^{VI}$  представляются весьма перспективными ввиду уникальных оптических свойств, технологичности и дешевизны. Однако они могут проявлять нестабильность свойств при действии оптического излучения, приводящую к изменениям электрических параметров изготовленных на их основе приборов. В зависимости от механизма формирования шума и условий измерения при фоновой засветке он может, как увеличиться, так и уменьшиться. Эти изменения позволяют глубже понять перестройку дефектной структуры полупроводника при допороговых воздействиях. В работе [1] на зависимости спектральной плотности шума фоторезистора из n-CdSe от напряжения смещения обнаружен глубокий минимум (рис.1). Показано, что данный экстремум не может быть объяснен известными механизмами шума [2] в полупроводниках.

Целью данной работы является анализ шумов и построение математической модели формирования шумовых свойств фоторезисторов из n-CdSe, объясняющей

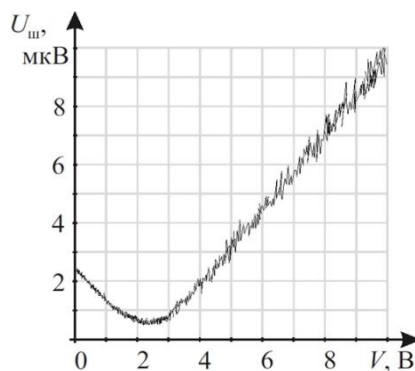


Рис. 1. Спектральная плотность шума фоторезистора из n-CdSe при фоновой засветки

наличие минимума шумового напряжения в определенных значениях напряжения смещения и мощности фоновой засветки.

Исходные положения. Ранее было показано [1], что полный шум фоторезистора при совместном действии напряжения и фоновой засветки складывается из генерационно-рекомбинационного (ГР) и избыточного шума и может быть вычислен, если известны дисперсии флуктуаций числа электронов  $\overline{\delta N^2}$  и дырок  $\overline{\delta P^2}$  в образце. Основными участниками флуктуаций являются уровни прилипания из хвостов плотностей состояний, поверхностные состояния и ГР состояния, находящиеся вблизи середины запрещенной зоны, расположенные подобно состояниям в модели Мотта-Девиса.

Согласно теореме Лэкса [2] в случае шокли-ридовских переходов и прилипания носителей заряда дисперсия флуктуаций полного числа носителей равна:  $\overline{\Delta N^2} = N_i \cdot f_i \cdot (1 - f_i)$ , где  $f_i$  - функция Ферми-Дирака уровня участвующего в формировании шума за счет перезарядки электронами и дырками.

Вычисление дисперсии. Вычисление по частям интеграла  $\overline{\Delta N^2}$  по энергии и координате от концентрации примесно-дефектных ГР состояний приводит к следующему результату:

$$\overline{\Delta N_1^2} = kT \cdot N_0 \cdot \left\{ \int_0^L \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_i - F^i}{kT}\right) \right]^{-1} dx - 4 \int_0^L \left[ 1 + \exp\left(\frac{0.75 \cdot \Delta E_g - F^i}{kT}\right) \right]^{-1} dx + \right. \\ \left. + \left( \frac{4kT}{\Delta E_g} \right) \cdot \left[ \int_0^L \ln \left[ 1 + \exp\left(\frac{0.75 \cdot \Delta E_g - F^i}{kT}\right) \right] dx - \int_0^L \ln \left[ 1 + \exp\left(\frac{E_i - F^i}{kT}\right) \right] dx \right] \right\} \quad (1)$$

Здесь  $F^i = F + q \frac{V}{L} x$ ;  $F$  - уровень Ферми в полупроводнике при его засветке немодулированным излучением из собственной полосы поглощения;  $L$  - длина образца в направлении тока,  $N_0$  - максимальная концентрации примесно-дефектных состояний. Для хвостов плотностей состояний интеграл  $\overline{\Delta N^2}$  приводит к выражению для дисперсии, вычисляемой следующим образом

$$\overline{\Delta N_2^2} = kT \cdot N_0 \cdot \left\{ \int_0^L \left[ 1 + \exp\left(\frac{\Delta E_g - F^i}{kT}\right) \right]^{-1} dx + \left( \frac{10kT}{\Delta E_g} \right) \cdot \left[ \int_0^L \ln \left[ 1 + \exp\left(\frac{\Delta E_g - F^i}{kT}\right) \right] dx - \right. \right. \\ \left. \left. - \int_0^L \ln \left[ 1 + \exp\left(\frac{0.9 \cdot \Delta E_g - F^i}{kT}\right) \right] dx \right] \right\} \quad (2)$$

Полная дисперсии флуктуации числа носителей заряда на двух типах дефектных состояний равна сумме интегралов (1) и (2). Они протабулированы для трех значений мощности фоновой засветки. Результаты табуляции показаны на рис. 2. Видно, что расчетные зависимости имеют монотонный характер и не объясняют экспериментальное поведение спектральной плотности шума от напряжения смещения.

Физическая модель шума. Поскольку классические модели образования шума не объясняют обнаруженное поведение шума фоторезистора на основе  $n\text{-CdSe}$ , предложена рабочая модель формирования шума с учетом имеющихся экспериментальных результатов и известных механизмов преобразований в полупроводниках. Согласно ей шум в условиях фоновой засветки создается за счет ГР центров и центров перезарядки, способных в определенном диапазоне значений напряжения смещения и мощности засветки обратимо изменять концентрации шумовых центров.



## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Основное предположение модели – «выключение» центров перезарядки при указанных значениях параметров внешних воздействий, вызванное изменением структуры ГР центра или центров перезарядки. В результате изменяется энергия уровня центра относительно уровня Ферми так, что он перестает перезарядаться.

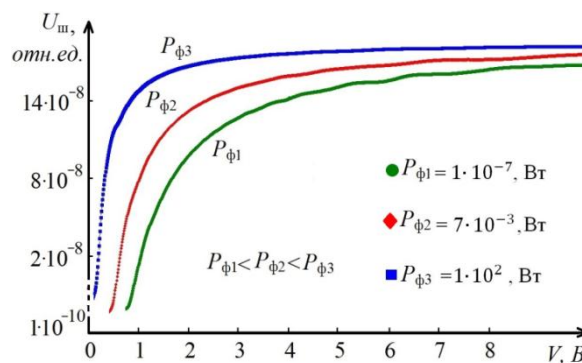


Рис. 2. Расчетные зависимости напряжения шума от смещения в диапазоне от 0 до 10 В

Рентгеноструктурный анализ на длине волны X-лучей  $K_{\alpha 1} \text{Cu}$   $\lambda = 1.54056$  Ангстрем показал, что исследуемый образец n – CdSe представляет собой поликристаллическую пленку, состоящую из кристаллитов гексагональной (93%) и кубической (7%) сингонии с размерами зерен около 60 нм. Можно считать, что каждый кристаллит окружен атмосферой Коттрелла, создающей энергетический барьер  $E_{\text{ш}}$  для носителей заряда. Для конкретизации этого предположения выполнена математическая аппроксимация зависимостей параметров минимума шума от мощности засветки и напряжения смещения. Зависимость концентрации шумовых центров от напряжения смещения и мощности фоновой засветки может быть описана следующим выражением:

$$N_t(V, P_\phi) = N_0 - \tilde{N}_t \cdot \exp\left(-\frac{(V - V_{\min})^2}{\sigma^2}\right) \quad (3)$$

В выражении (3) обозначено:  $\tilde{N}_t = \tilde{N}_t^0 - a(P_\phi - P_\phi^0)^2$  – глубина минимума;  $V_{\min}(P_\phi) = b \cdot P_\phi + c$  – положение минимума на оси напряжений;  $\tilde{N}_t, b, c, a, \sigma$  – константы из эксперимента.

В настоящее время нет достаточных экспериментальных данных для построения законченной модели фотоиндуцированного уменьшения концентрации шумовых центров в полупроводниках n – CdSe при полевым и корпускулярном воздействиях. Однако определенные выводы сделать можно.

Выражение (3) показывает, что ввиду гауссового закона зависимости концентрации от напряжений предполагаемое изменение концентрации происходит в большом числе шумовых центров. Наличие в показателе экспоненты  $V_{\min}$  указывает на резонансный характер протекания фотоиндуцированных преобразований, что возможно только при резонансном туннелировании частиц, вероятно, сквозь энергетический барьер  $E_{\text{ш}}$ . Возможны также предположения относительно амплитуды изменения концентрации центров: кроме того, что она носит пороговый характер, квадратичная зависимость свидетельствует об участии в фотопреобразованиях пары дырок. Если в шумовом центре отдельные его атомы (например, халькогена) связаны с другими атомами ковалентной связью, то захват центром двух дырок разрушит эту связь, а значит, изменит физико-химическую структуру шумового центра.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдов В.Н., Мусина И.М., Гребенников А.С., Шумовые свойства фоторезисторов на основе селенида кадмия при фоновой засветке. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Вып. 3. – Ч. 1. – С. 90-95.
2. Lax M., Fluctuations from the Nonequilibrium Steady State. // Reviews of Modern Physics. - 1960. – vol.32. – N 1. – P.25 – 64.

**КОНСТРУКЦИЯ НАГРЕВАТЕЛЯ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ СПОСОБА  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КОСТНУЮ ТКАНЬ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ  
ОПУХОЛЕВЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

А.Ю. Хуторной, Д.О. Пахмурин, В.Д. Семенов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.В. Кобзев

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,

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

E-mail: hay@ie.tusur.ru

**A HEATER STRUCTURE FOR IMPLEMENTATION OF  
HIGH TEMPERATURE IMPACT AT BONE TISSUE IN CANCER TREATMENT**

A.Yu. Khutornoy, D.O. Pakhmurin, V.D. Semenov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Kobzev

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,

Russia, Tomsk, Lenin av., 40, 634050

E-mail: hay@ie.tusur.ru

***Annotation.** In the paper a new structure of heaters is shown. The structure gives the opportunity of implementation of high temperature impact at bone tissue in cancer treatment. Also results of ANSYS® modeling of heating transferring from the internal heating element to the external surface of the heater are given.*

Для осуществления способа высокотемпературного разрушения опухолей костей [1] с помощью системы нагрева и автоматической стабилизации температуры [2] требуются нагреватели, конструкция которых позволит проходить самый плотный слой кости. Нагреватели должны быть в форме иглы и иметь возможность введения в организм под действием ультразвуковых колебаний – это облегчит саму процедуру введения нагревателей в кость, а также дополнительно обработает канал высокой температурой, что будет препятствовать кровотечению за счет прижигания кровеносных сосудов.

Разработанная конструкция нагревателя должна отвечать следующим техническим и конструкторским требованиям:

- нагреватель должен состоять из нескольких частей для обеспечения механической прочности и возможности введения в кость под действием ультразвуковых колебаний;
- нагреватель должен быть изготовлен из медицинской стали;
- активный элемент нагревателя должен быть выполнен из материала, обладающего высоким положительным температурным коэффициентом сопротивления;
- сопротивление готового нагревателя при комнатной температуре должно составлять  $5 \pm 0,5$  Ом для обеспечения совместимости с мостом Уитстона системы нагрева и автоматической стабилизации температуры.

С учетом предъявленных требований была разработана конструкция составного игольчатого нагревателя, устойчивого к механическим повреждениям (рис. 1).

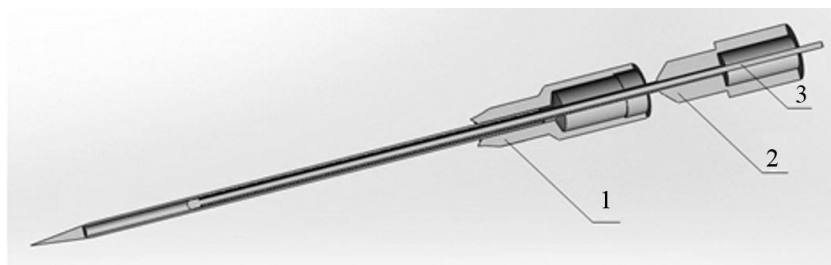


Рис. 1. 3D-модель составного нагревателя

Кожух нагревателя 1 представляет собой трубку. С одной стороны трубки приварено цилиндрическое основание, с другой стороны вставлен и приварен острый наконечник. Все соединения за счет сварки составных частей выдерживают ультразвуковые колебания. В результате кожух нагревателя может беспрепятственно проникать через кортикальный слой кости. Нагреватель 2 представляет собой нержавеющую трубку с нагревательным элементом 3 из медного провода внутри. Для улучшения теплопередачи между составными частями нагревателя полость между обмоткой и трубкой нагревателя заполнена теплопроводящей пастой. Нагреватели предложенной конструкции отвечают всем предъявленным требованиям, обладают надежностью и относительной простотой использования.

Нагревательный элемент 3 изготавливается путем намотки медного провода на стержень и располагается в нагревателе 2 с внутренним диаметром 0,5 мм для обеспечения устойчивости к внешним механическим повреждениям. Медь обладает высоким температурным коэффициентом сопротивления, что обеспечивает высокую точность стабилизации температуры.

С помощью программной среды ANSYS® было проведено моделирование процесса передачи тепла от поверхности нагревательного элемента к поверхности кожуха нагревателя. ANSYS® дает возможность пронаблюдать в динамике процесс теплопередачи от нагревательного элемента к поверхности нагревателя [3, 4].

Модель представляет собой составной многослойный нагреватель, помещенный в локальный объем, имеющий тепловые характеристики костной ткани (теплопроводность, теплоемкость). Многослойный нагреватель построен согласно рис. 1. Теплопередача по всей длине нагревателя принята одинаковой, в связи с чем моделирование процесса передачи тепла от нагревательного элемента к поверхности нагревателя можно провести на небольшом участке. Разработанная модель с результатами моделирования представлена на рис. 2.

Граничная температура расчётов установлена 36 °С, что соответствует температуре организма человека. На рисунке 2.а изображены медный стержень 1 с обмоткой нагревательного элемента 2, стабилизированной на температуру 95 °С. Области 3 и 5 – термопаста Arctic MX-4, области 4 и 6 – сталь медицинская нержавеющая. Область 7 – эквивалент костной ткани. По всему объему биологической ткани задан конвекционный процесс – динамически изменяющиеся граничные условия второго рода по объему, что соответствует постоянству плотности теплового потока для каждой точки объема. На внешней поверхности модели задано граничное условие третьего рода, характеризующее закон конвективного теплообмена между поверхностью модели и окружающей средой. В этом случае количество тепла, передаваемого в единицу времени с единицы площади поверхности тела в окружающую среду, прямо пропорционально разности температур между поверхностью тела и

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

окружающей средой. Температура окружающей среды равна 36 °С. Температура стабилизации нагревательного элемента равна 95 °С.

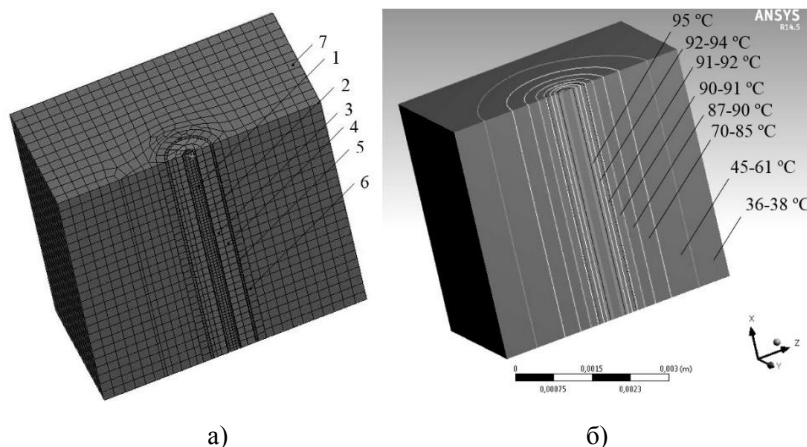


Рис. 2. Модель с результатами моделирования нагревателя в ANSYS®

Картина распределения температуры на составных частях нагревателя показывает, что температурное поле симметрично относительно оси  $x$  (рис. 2.б). Температура в направлении от источника теплоты убывает по экспоненциальному закону.

При интенсивном теплоотводе температура стабилизации поверхности кожуха составляет 84,5 °С. С учетом того, что температура стабилизации нагревательного элемента 95 °С, а температура стабилизации поверхности нагревателя 84,5 °С следует, что на тепловых переходах теряется порядка 10,5 °С.

Таким образом для обеспечения температуры стабилизации 95 °С на поверхности нагревателя необходима калибровка нагревательного элемента на более высокую температуру, а система управления каналом нагрева и стабилизации температуры должна плавно регулировать температуру стабилизации, уменьшая ее в зависимости от степени нагрева области. Представленную модель можно использовать для подбора более эффективного теплопроводящего материала между составными частями нагревателя, а также для исследования статических и динамических картин распределения тепла внутри нагревателя при динамически изменяющихся условиях внешнего охлаждения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2527363 РФ. МПК А61В18/12. Способ реализации термоабляции опухолей костей / А.В. Кобзев, А.Ю. Хуторной, В.Д. Семенов и др. Заявлено 17.06.2013; Опубл. 27.08.2014, Бюл № 4. – 2 с
2. Кобзев А.В., Семенов В.Д., Пахмурин Д.О., Литвинов А.В., Хуторной А.Ю., Учаев В.Н. Управление электронными игольчатыми нагревателями при реализации метода локальной гипертермии и его экспериментальная проверка // Доклады ТУСУР. – 2010. – № 2 (22), Ч.2. – С. 300–302.
3. Каплун А.Б. ANSYS в руках инженера: Практическое руководство / А.Б. Каплун, Е.М. Морозов, М.А. Олферьева. – М: Едиториал УРСС, 2003. – 272 с.
4. Басов К.А. ANSYS в примерах и задачах / К.А. Басов, Д.Г. Красновский. – М: КомпьютерПресс, 2002. – 224 с.

Научное издание

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов  
XII Международной конференции студентов и молодых ученых

**Издано в авторской редакции**


Редакторы *Г.А. Воронова, И.А. Курзина*  
Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

**Размещено на корпоративном портале Издательства ТПУ**



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета  
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)