

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



Новосибирск  
2020

Всероссийская научная  
конференция молодых ученых

# НАУКА ТЕХНОЛОГИИ ИННОВАЦИИ

Сборник  
научных трудов

Часть 3

г. Новосибирск, 30 ноября-04 декабря 2020 г.

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

---

---

# **НАУКА ТЕХНОЛОГИИ ИННОВАЦИИ**

---

---

**Сборник  
научных трудов**

**г. Новосибирск, 30 ноября-04 декабря 2020 г.  
в 9-и частях**

**Часть 3**

НОВОСИБИРСК  
2020

УДК 62(063)  
ББК 72.5я431  
Н34

**Н34 НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ** //Сборник научных трудов в 9 ч. / под ред. Гадюкиной А.В. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2020.

ISBN 978-5-7782-4288-3

Часть 3: – 455 с.

ISBN 978-5-7782-4291-3

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

---

---

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

### **Председатель Оргкомитета:**

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

### **Зам. председателя Оргкомитета:**

Брованов С.В., д.т.н., доцент, проректор по научной работе НГТУ

### **Программный комитет:**

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

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

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

Рева И.Л., к.т.н., доцент, декан АВТФ

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

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

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

Аманжолова Б.А. д.э.н., профессор, декан ФБ

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

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

Тюрин А.Г., к.т.н. доцент, декан МТФ

Белоглазов А.В., к.т.н. доцент, декан ФЭН

УДК 62(063)  
ББК 72.5я431

ISBN 978-5-7782-4291-3 (Ч.3)  
ISBN 978-5-7782-4288-3

© Коллектив авторов, 2020  
© Новосибирский государственный  
технический университет, 2020

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

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

**ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ  
НАНОАЛМАЗОВ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ К ЭЛЕКТРОЛИТУ  
ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

**<sup>1,2</sup>Д. В. Алексеев, <sup>1,2,3</sup>Ю. Г. Матейшина**

**<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский  
государственный Университет**

**<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН**

**<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, [d.alekseev1@list.ru](mailto:d.alekseev1@list.ru)**

*В данной работе показана принципиальная возможность применения наноалмазов в качестве инертной добавки к композиционным твердым электролитам. На основе полученных материалов сконструирован суперконденсатор и исследованы его электрофизические характеристики.*

*This work shows the fundamental possibility of using nanodiamonds as an inert additive to composite solid electrolytes. Based on the materials obtained, a supercapacitor was designed and its electrophysical characteristics were investigated.*

Электрохимические устройства – неотъемлемая часть повседневной жизни современного человека. Любое электрохимическое устройство состоит из электролита и двух электродов. Из-за своей высокой ионной проводимости устройства на основе жидких электролитов в настоящее время доминируют на рынке продаж. Тем не менее, применение таких приборов ограничено диапазоном температур, где может быть применен растворитель данного электролита. Помимо этого, такие электрохимические устройства обладают низкой механической прочностью. В связи с этим, в данной работе, мы предлагаем альтернативу – твердотельное устройство, решающее все проблемы прошлых. Тем не менее, такая система так же имеет свои недостатки:



низкую ионную проводимость и плохую смачиваемость электродов. Для решения данных проблем можно использовать композиционные твердые электролиты типа ионная соль – инертная добавка (МХ – А). [1] Путем тщательного перемешивания, инертная добавка диспергируется в объеме соли и получается композиционный материал, состоящий из фаз двух компонентов и третьей – неавтономной фазы – интерфейса. Предполагается, что именно данный межфазный слой (интерфейс) и обладает аномально высокой проводимостью, сопоставимой с жидкими электролитами. В данной работе в качестве ионной соли был выбран перхлорат лития как электролит, изначально обладающий высоким значением проводимости в среднетемпературной области ( $10^{-5}$  См/см при  $T = 200^\circ\text{C}$ ). [2] Для роли инертной добавки мы впервые выбрали уникальный (для данной области применений) материал - наноалмаз – порошок серого цвета, инертный и обладающий значением удельной поверхности ( $S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Композиты синтезировались по керамической методике: компоненты тщательно перемешивались с дальнейшим прогревом при температуре плавления ионной соли ( $T_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$ ). Данная процедура была проведена несколько раз для достижения максимальной гомогенности.

На основе полученных электролитов были собраны суперконденсаторы по схеме:  $\text{C} / 0.2\text{LiClO}_4\text{-}0.8\text{C}_{\text{НА}} + \text{C} / 0.2\text{LiClO}_4\text{-}0.8\text{C}_{\text{НА}} / 0.2\text{LiClO}_4\text{-}0.8\text{C}_{\text{НА}} + \text{C} / \text{C}$ . Сборка проводилась методом горячего прессования по трехслойному типу. Первый слой – чистый электролит ( $0.2\text{LiClO}_4\text{-}0.8\text{C}_{\text{НА}}$ ), второй – промежуточный слой, состоящий из электролитного материала и электродного и третий – электроды (С). В качестве электродов был взят высокопористый углерод с высокой удельной поверхностью ( $S_{\text{уд}} = 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Измерение электрофизических характеристик проводилось при  $T = 100^\circ\text{C}$  и разных скоростях развертки потенциала (5, 10, 100 мВ/с) в диапазоне напряжений ( $-5 < U < 5 \text{ В}$ ). В ходе исследований были получены значения удельной емкости от 5 Ф/г (при  $V=100 \text{ мВ/с}$ ) до 80 Ф/г (при  $V=5 \text{ мВ/с}$ ). Полученные данные говорят о принципиальной возможности применения данных композиционных материалов в качестве электролита в твердотельных суперконденсаторах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2020-0001).

#### Литература:

1. Композиционные твердые электролиты: монография / Н. Ф. Уваров. - Новосибирск, Изд. СО РАН, 2008. - 258 с.

2. Composite solid electrolytes  $\text{LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  / A. Ulihin, N. Uvarov. Yu. Mateyshina, L. Brezhneva, A. Matvienko // Solid State Ionics/ - 2006. – vol. 177. – P. 2787.

## **ТЕПЛООБМЕН НА КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ИСПАРЕНИИ / КИПЕНИИ СЛОЯ ЖИДКОСТИ В УСЛОВИЯХ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ**

**<sup>1</sup>А.Е. Брестер, <sup>1,2</sup>В.И. Жуков, <sup>2</sup>Д.А. Швецов, <sup>1</sup>Е.Р. Герб  
<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет  
<sup>2</sup>ИТ СО РАН, г. Новосибирск  
brester.2011@stud.nstu.ru**

*В работе представлены экспериментальные данные по теплообмену, полученные при испарении/кипении на капиллярно-пористой поверхности в условиях пониженного давления. Результаты сравниваются с опытными данными для гладкой поверхности.*

*The paper presents experimental data on the heat transfer obtained during evaporation / boiling on a capillary-porous surface under conditions of reduced pressure. The results are compared with experimental data for a smooth surface.*

На сегодняшний день электроника, это одно из самых быстроразвивающихся направлений в мире, основное развитие которой связано с увеличением мощности и уменьшением габаритных размеров устройств, что увеличивает плотность мощности потерь, которые необходимо отводить. Поскольку воздушное охлаждение не способно справляться с большими тепловыми потоками, решением данной проблемы может стать применение жидкостного охлаждения. Наиболее эффективными способами отвода тепла от поверхности нагрева с помощью жидкости являются процессы, связанные с использованием скрытой теплоты фазового перехода. Постоянно растущие требования к весу, габаритным размерам охлаждающих устройств и улучшению условий температурного контроля при высоких тепловых потоках приводят к необходимости разрабатывать все более эффективные методы интенсификации теплообмена при испарении/кипении. Наиболее эффективным является метод, связанный с модификацией поверхности нагрева.

Полученные результаты по теплообмену при испарении/кипении на капиллярно-пористой поверхности сравнивались с опытными данными, полученными на гладкой поверхности в работах [1, 2].

В [2] показано, что на гладкой поверхности нагрева при давлении  $P \geq 10^4$  Па теплообмен происходит в режиме пузырькового кипения, а при давлении  $P \leq 10^3$  Па в слоях жидкости пузырьковое кипение отсутствовало.

Теплообмен осуществлялся за счет интенсивного испарения с верхнего слоя жидкости при образовании в нем, под действием реактивной силы фазового перехода, структур в форме “воронки” и “кратеров”.

Образование структур в форме “воронки” и “кратеров” также наблюдалось на капиллярно-пористой поверхности, но при меньших давлениях ( $P < 10^3$  Па). При давлении  $P \geq 10^3$  Па наблюдался режим пузырькового кипения.

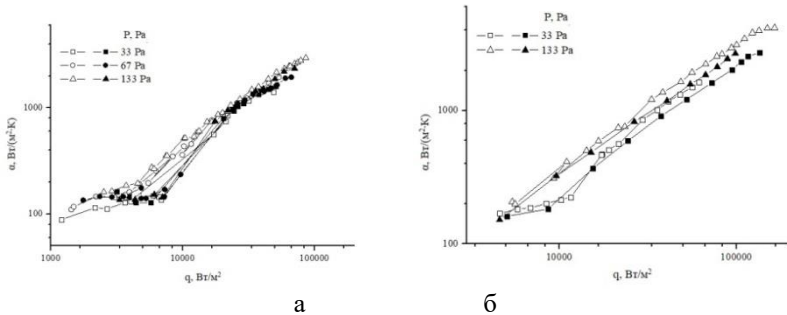


Рис. 1 – Зависимость коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока при давлении  $P \leq 10^3$  Па: а) высота слоя 2,5 мм; б) высота слоя 10 мм

На рис. 1 (а, б) показано, что при низких давлениях, в режиме образования структур в форме “воронки” и “кратеров” на капиллярно-пористом покрытии (темные символы) нет интенсификации теплообмена по сравнению с данными, полученными на гладкой поверхности (светлые символы).

При пузырьковом кипении на капиллярно-пористой поверхности процесс теплообмена интенсифицировался в 2-3 раза по сравнению с данными, полученными на гладкой поверхности (рис. 2 а, б).

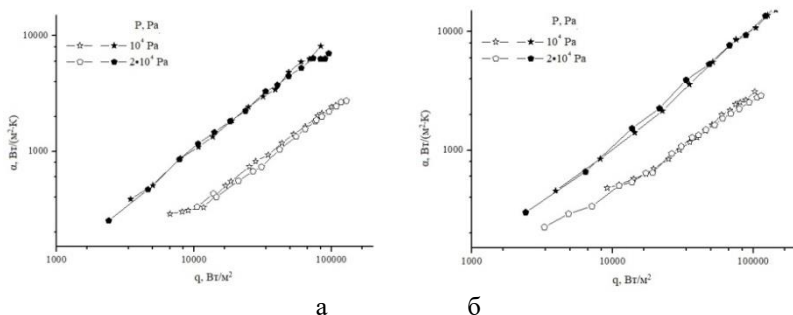


Рис. 2 – Зависимость коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока при давлениях  $P > 10^3$  Па: а) высота слоя 2,5 мм; б) высота слоя 10 мм

В режиме образования структур в форме “воронки” и “кратеров” капиллярно-пористое покрытие является буферным термическим сопротивлением из-за увеличения толщины остаточного слоя жидкости в зоне образующихся “кратеров”. Коэффициент теплоотдачи при отсутствии пузырькового кипения на поверхностях с капиллярно-пористым покрытием ниже.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ 18-08-00545.

#### Литература:

1. Жуков В.И., Павленко А. Н. Режимы с интенсификацией теплообмена при испарении в тонких горизонтальных слоях жидкости при пониженных давлениях // Письма в Журнал технической физики. 2018. Т. 44. № 12. С. 9-15.
2. Zhukov V. I., Pavlenko A. N. Heat transfer and critical phenomena during evaporation and boiling in a thin horizontal liquid layer at low pressures // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2018. Vol. 117. P. 978-990.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

**Ю.Ю. Герус<sup>1</sup>, Е.В. Ильина<sup>2</sup>, А.Ф. Бедило<sup>2,3</sup>, А. Г. Баннов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

<sup>3</sup>Новосибирский технологический институт (филиал), Российский  
государственный университет им. А.Н. Косыгина  
г. Новосибирск, [yurygerus@vandex.ru](mailto:yurygerus@vandex.ru)

*В настоящей работе были синтезированы и охарактеризованы физическими методами аэрогели алюмината кальция.*

*Calcium aluminate aerogels were synthesized and studied by physical methods.*

Алюминат кальция состава  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7), известный как майенит, в последние годы вызывает большой интерес благодаря обнаружению уникальных химических и электрофизических свойств, показанных в работах группы Хосоно [1]. Структура майенита имеет стабильный катионный каркас  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  и варьруемую анионную подрешетку  $4\text{X}^-$ . Наибольший интерес представляют материалы, в которых  $\text{X}^- = \text{O}^-$  или  $\text{e}^-$ , обладающие высокой химической и каталитической активностью. Аэрогели – это материалы, получаемые с использованием сушки в автоклаве в сверхкритических условиях, что позволяет сохранить пористую структуру с высокими удельной поверхностью и объемом пор. В настоящей работе были впервые синтезированы и исследованы аэрогели алюмината кальция состава  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В качестве исходных реагентов для синтеза аэрогелей алюминатов кальция использовали металлический кальций и изопропилат алюминия. Во всех образцах использовали соотношение Ca:Al, соответствующее стехиометрии фазы майенита. Сначала кальций растворяли в метаноле с образованием взвеси метилата кальция. Затем в этот же стакан добавляли  $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$  и смесь толуола и изопропанола в соотношении 1:1 и полученную смесь гидролизвали водой, растворенной в 10 мл изопропанола. Помимо стехиометрического количества вода, необходимого для гидролиза алкоксидов, использовали количества, превышающие стехиометрическое в 2 и 5 раз. Такие образцы обозначены как C12A7-1H<sub>2</sub>O, C12A7-2H<sub>2</sub>O и C12A7-5H<sub>2</sub>O, соответственно. Полученный гель перемешивали в течение 16 часов и высушивали в автоклаве AMAR при температуре 270 °С. Полученные образцы аэрогелей дополнительно прокачивали на воздухе при температурах 500 и 900 °С.

Удельная поверхность аэрогелей после сушки в автоклаве варьировалась от 330 м<sup>2</sup>/г у образца C12A7-1H<sub>2</sub>O до 90 м<sup>2</sup>/г у C12A7-5H<sub>2</sub>O (Рис. 1). Достаточно высокие значения удельной поверхности сохранялись и после прокалики при температуре 500 °С. В то же время прокалика при температуре 900 °С приводила к значительному спеканию образцов и падению удельной поверхности до 15-20 м<sup>2</sup>/г (Рис. 1). Примечательно, что удельная поверхность аэрогелей C12A7-1H<sub>2</sub>O после прокалики при 500 °С примерно в 2 раза превышала наибольшие значения поверхности образцов майенита, известные из литературы [2].

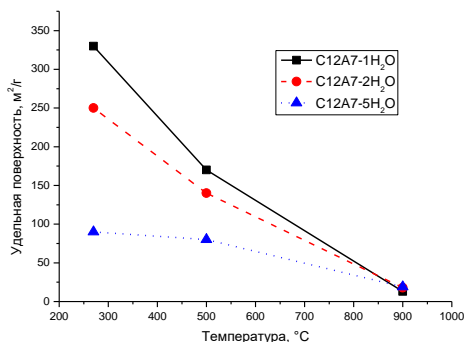


Рис.1. Зависимость удельной поверхности аэрогелей алюмината кальция от температуры термообработки.

Результаты исследования синтезированных образцов методом рентгеновской дифракции приведены в Табл. 1. Во всех образцах аэрогелей после сушки в автоклаве присутствовало небольшое количество кристаллического Ca(OH)<sub>2</sub>, который превращался в CaCO<sub>3</sub> после прокалики на воздухе при 500 °С и в CaO после последующей прокалики при 900 °С.

В образце C12A7-1H<sub>2</sub>O помимо Ca(OH)<sub>2</sub> присутствовал только аморфный алюминат кальция, превращавшийся в смесь трех фаз алюмината кальция, включая майенит, после прокалики при 900 °С. В то же время, нам удалось получить фазу майенита со средним размером кристаллитов около 20 нм сразу после сушки в автоклаве при использовании 5-кратного избытка воды (Табл. 1). Однако удельная поверхность такого образца была существенно ниже.

**Таблица 1. Кристаллические фазы, наблюдаемые в синтезированных образцах аэрогелей.**

Образец	270 °С	500 °С	900 °С
C12A7 - 1 H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO
	Аморфный Ca-Al-O-H	Аморфный Ca-Al-O-H	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
C12A7 - 2 H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub> (21)*	CaO (35)
	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> •3H <sub>2</sub> O	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> •3H <sub>2</sub> O (17)	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> (41) CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (35)
C12A7 - 5 H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub> (13)	CaCO <sub>3</sub> (31)	CaO (56)
	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> (21) Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> •3H <sub>2</sub> O (43)	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> (16) Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> •3H <sub>2</sub> O (27)	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> (55) CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (29)

\* В скобках приведен размер области когерентного рассеяния (нм).

Активные центры на поверхности синтезированных оксидов исследовали методом ЭПР с использованием дифениламина в качестве спинового зонда. Перед адсорбцией зонда из раствора в толуоле образцы активировали при температуре 500 °С в течение 3 часов. Спектры ЭПР, наблюдаемые после адсорбции дифениламина на образце C12A7 -1 H<sub>2</sub>O, прокаленном при 500 и 900 °С, приведены на Рис. 2. По данным компьютерного моделирования эти спектры представляют собой суперпозицию широкого синглета и триплета со сверхтонким расщеплением на атоме азота с  $A_{zz} \sim 16$  Гс. Синглет может быть отнесен к продуктам поликонденсации дифениламина на слабых электроноакцепторных центрах поверхности [3]. А появление триплета свидетельствует об образовании дифенилнитроксильных радикалов. Образование известно таких стабильных радикалов из дифениламина в растворах в присутствии пероксидов. Недавно такие радикалы были обнаружены также при адсорбции дифениламина на поверхности образцов с фазой майенита [2]. Их образование, по-видимому, свидетельствует о существовании заметных концентраций радикалов O<sup>•</sup> или OH на поверхности высокодисперсных образцов майенита. Высокая концентрация активных центров на поверхности образца, прокаленного при температуре 500 °С, свидетельствует о присутствии на поверхности этого рентгеноаморфного образца заметного количества ячеек майенита, способных стабилизировать кислородные радикалы.

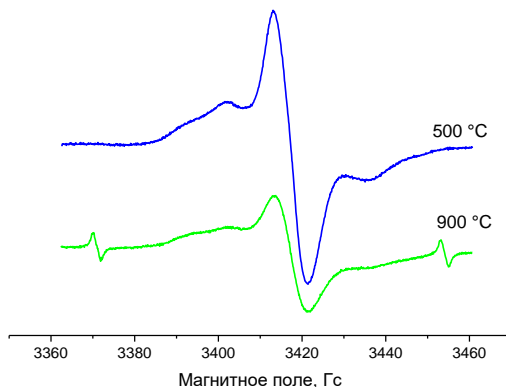


Рис.2. Спектры ЭПР, наблюдаемые после адсорбции дифениламина на образцах аэрогелей C12A7-1 H<sub>2</sub>O, прокалённых при температурах 500 °С и 900 °С.

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

#### Литература:

1. K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor, *Nature*, 419 (2002) 462-465.

2. A.M. Volodin, A.F. Bedilo, V.O. Stoyanovskii, V.I. Zaikovskii. High-temperature synthesis of finely dispersed oxide materials and C12A7:e electrides in carbon nanoreactor conditions // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2018. – 9. – P. 558–567. doi: 10.17586/2220-8054-2018-9-4-558-567

3. A. F. Bedilo, E. I. Shuvarakova, A. A. Rybinskaya, D. A. Medvedev, Characterization of electron-donor and electron-acceptor sites on the surface of sulfated alumina using spin probes. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 15779-15794.



# СИНТЕЗ ДВУХФАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ

**<sup>1</sup>В.Д. Глухих**, <sup>1,2</sup>**А.В. Козлова**, <sup>1,2</sup>**Н.Ф.Уваров**

<sup>1</sup>**Новосибирский государственный технический университет**

<sup>2</sup>**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН**

**г. Новосибирск, [a.kozlova@corp.nstu.ru](mailto:a.kozlova@corp.nstu.ru)**

*В данной работе исследовано получение композитов на основе LTO твердофазным методом с использованием диоксида титана в разных полиморфных модификациях. Влияние структуры прекурсора на скорость и температуру синтеза.*

*In this work, the preparation of composites based on LTO by the solid-state method using titanium dioxide in various polymorphic modifications is studied. Influence of the precursor structure on the rate and temperature of synthesis.*

Титанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) был исследован как один из перспективных анодных материалов в литий-ионных батареях, в качестве альтернативы графиту, благодаря высокому потенциалу ввода 1,55 В (по сравнению с  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), что позволяет избежать образования дендритного лития, а также достаточно высокой теоретической емкости 175 мАч/г. Однако, низкая ионная и электронная проводимость ухудшают практические электрохимические характеристики анодных материалов LTO [1]. Кроме того на зарядно-разрядную способность и циклические характеристики LTO сильно влияют способ и условия синтеза. Наиболее распространенные методы синтеза включают твердофазный синтез, гидротермальный метод, золь-гель синтез, методы сжигания в растворе и другие. Для улучшения электрохимических характеристик материала используются разные стратегии, в том числе создание бинарных соединений, где введенная добавка может влиять на плотность границ зерен.

Целью данной работы было получение двухфазных композитных анодных материалов, таких как  $\text{LTO-TiO}_2$  и  $\text{LTO-Li}_2\text{TiO}_3$  для дальнейшего изучения влияния дополнительных фаз на характеристики LTO.

Двухфазные композиты на основе LTO были синтезированы твердофазным методом, с предварительным измельчением в шаровой мельнице АГО-2. В качестве исходных материалов использовали карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) и диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ). Как известно  $\text{TiO}_2$  встречается в виде трёх полиморфных модификаций: анатаз, рутил и брукит. Наиболее термодинамически стабильной фазой является рутил, в то время как анатаз и брукит метастабильны и переходят в рутил при

температуре порядка 400°C. С повышением температуры, происходит фазовый переход анатаз-рутил, что ограничивает применение диоксида титана при высоких температурах. В стабилизации метастабильных фаз диоксида титана играет размерный фактор (величина избыточной поверхностной энергии). Анатаз обладает большей термодинамической стабильностью по сравнению с рутилом, когда размер частиц  $\text{TiO}_2$  не превышает 35 нм [2].

Для получения композитных материалов в данной работе были использованы  $\text{TiO}_2$ -рутил и нанокристаллический порошок  $\text{TiO}_2$ -анатаз полученный из гидрозоля электрохимическим золь-гель методом [3]. Образование дополнительных фаз в процессе синтеза и их количественное содержание зависит от соотношения  $\text{Li/Ti}$ , при избытке  $\text{Li}$  формируется фаза  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , при избытке  $\text{Ti}$  формируется фаза  $\text{TiO}_2$  in situ.

Из данных РФА хорошо видно, что формирование LTO и композитов на его основе при использовании  $\text{TiO}_2$ -рутил начинается при температурах выше 950°C и заканчивается в результате длительного спекания от 10 до 24 часов. Метод механической активации за счет процессов высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице позволяет сократить время спекания до 5 часов. Однако, для снижения температуры спекания при получении LTO и композитов необходим более длительный процесс измельчения, что делает такой подход экономически невыгодным.

При использовании нанокристаллического порошка  $\text{TiO}_2$ -анатаз, LTO и композиты на его основе можно получить уже при температуре 800°C при времени спекания 5 часов, что позволяет избежать агрегации частиц LTO при высоких температурах.

Работа выполнена в рамках тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1\_20.

#### Литература:

1. Lithium migration in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  studied using in situ neutron powder diffraction / W.K. Pang, V.K. Peterson, N. Sharma, J.J. Shiu, S.H. Wu // Chem Mater. – 2014. – V. 26. –iss.7 – P.2318–2319-DOI: 10.1039/c4ta06882c
2. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J.F. Banfield // J. Mater. Chem. – 1998. – V. 8 – № 9 – P.2073–2076- DOI: 10.1039/A802619J

3. Т.М. Зима, Л.Г. Каракчиев, Н.З. Ляхов Синтез и физико-химические свойства золя гидратированного диоксида титана// Коллоид, журн. -1998. - Т. 60, № 4.- С. 471-475.

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**И.С. Гришин, Н.Н. Смирнов**

**Ивановский государственный химико-технологический  
университет, г. Иваново  
[grish.in.03.97@gmail.com](mailto:grish.in.03.97@gmail.com)**

*В работе проведен механохимический синтез кремнийоксидулеродных композитов из активированного угля и белой сажи. Исследована структура полученных композитов. Подтверждено образование оксикарбидов кремния. Выявлено влияние соотношения исходных компонентов на структурные и химические свойства композитов. Отмечено уменьшение адсорбционной емкости композитов по отношению к метиловому оранжевому и ее значительное увеличение по отношению к фторид-ионам в сравнении с исходным активированным углем.*

*In the work silicon oxycarbide composites were mechanochemically synthesized from activated carbon and silica. Structure of the composites was studied. Formation of silicon oxycarbides was confirmed. Influence of raw materials ratio on structural and chemical properties of the composites was revealed. It was established that adsorption capacity of the composites for methyl orange decreased, while that for fluoride ions significantly increased comparing to the activated carbon used for the synthesis.*

В последнее время наметилась тенденция на постепенный переход от ископаемых источников энергии к возобновляемым, а также на использование декарбонизированных газов, в первую очередь водорода [1]. Выделяют три направления декарбонизации, связанных с технологиями получения водорода: электролиз воды, пиролиз и риформинг природного газа. Для промышленного получения водорода, например для синтеза аммиака, обычно отдают предпочтение процессу риформинга. Важная проблема этой технологии – относительно высокие содержания углекислого и угарного газа в получаемой на выходе газовой смеси [2].

Одним из эффективных способов разделения газовых смесей является короткоцикловая адсорбция (КЦА). Для удаления диоксида и монооксида углерода применяют цеолиты и активные угли, которые

обладают своими преимуществами и недостатками. В то же время немаловажным критерием выбора адсорбента является его стоимость. Поскольку в среднем активированные угли дешевле, разработка адсорбционных систем на их основе представляется более перспективным направлением [3].

Повышение адсорбционной активности и селективности по отношению к углекислому газу и стабилизация удельной поверхности активированных углей могут быть достигнуты путем их модифицирования. Среди методик модифицирования выделяется механохимическая обработка, которая характеризуется высокой степенью энергоэффективности, и является ресурсосберегающей, поскольку подразумевает отсутствие стоков по сравнению с химическими методами модифицирования. Совместное механохимическое модифицирование активированного угля с различными добавками приводит к формированию композитных материалов, физико-химические свойства которых могут значительно отличаться от свойств сырья, подвергнутого обработке [4].

Целью работы являлась разработка адсорбентов для тонкой очистки газов от оксидов углерода на основе композитных материалов, получаемых путем совместной механохимической обработки активированного угля и кремнийсодержащей добавки с получением кремнийоксиуглеродных композитных материалов.

В качестве исходных материалов для механохимического синтеза кремнийоксиуглеродных композитов были выбраны активированный уголь (АУ) и белая сажа (БС). Механохимический синтез проводили в ролико-кольцевой вибромельнице. Механической обработке в течение 15 мин подвергались несколько смесей активированного угля и белой сажи с различным массовым соотношением этих компонентов (Таблица 1). Образцы исследованы с применением рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии. Оценку удельной поверхности и объема пор проводили по низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ. Концентрацию поверхностных функциональных групп определяли потенциометрически. Оценку адсорбционной активности проводили по фторид-ионам, а также по метиловому оранжевому. Адсорбционную емкость по фтору измеряли потенциометрически, по метиловому оранжевому – фотометрически.

**Таблица 1 – Характеристики образцов**

Образец	1	2	3	4	5
Соотношение АУ:БС	1:0,2	1:0,5	1:0,7	1:1,2	1:2,0
Концентрация БС, мас.%	16,7	33,3	41,2	54,5	66,7

Выявлено, что механохимический синтез кремнийоксиглеродных композитов протекает совместно с окислением активированного угля, в результате чего увеличивается концентрация поверхностных функциональных групп, в частности фенольных и карбоксильных. Значительный прирост концентрации кислородсодержащих групп также вызван появлением силанолов различных типов. Вероятно, именно благодаря этим группам происходит образование связей Si-O-C. Структура получаемых композитов меняется в зависимости от состава исходной смеси, при этом сохраняется высокая степень аморфности. Чем больше доля белой сажи, тем больше связей Si-O-C образуется. Однако если сравнивать степень связывания АУ и БС, то она будет уменьшаться, поскольку избыток белой сажи наслаивается на сетевую структуру оксикаридов кремния посредством конденсации связей Si-OH в Si-O-Si, а не связывается непосредственно с активированным углем.

Данные по низкотемпературной адсорбции азота показали, что с увеличением содержания БС в смесях, подвергаемых механической обработке, происходит снижение удельной поверхности и объема пор кремнийоксиглеродных композитов по сравнению с исходным активированным углем. Одна из причин – частичное разрушение пористой структуры вследствие интенсивных механических воздействий. Другая возможная причина снижения удельной поверхности может заключаться в блокировании доступа к порам в результате намола частиц белой сажи на поверхность активированного угля.

Уменьшение удельной поверхности и объема пор отражается на сорбционных свойствах (Рисунок 1). Так, адсорбционная емкость по отношению к метиловому оранжевому снижается с увеличением концентрации белой сажи в исходной смеси. Обратная тенденция наблюдается в процессе сорбции фторид-ионов.

Рост адсорбционной емкости по отношению к фторид-ионам объясняется повышенной концентрацией поверхностных функциональных групп. Кислотно-основные свойства поверхности адсорбента играют важную роль при сорбции углекислого газа. Предположительно, адсорбционная активность

кремнийоксиглеродных композитов по отношению к диоксиду углерода будет выше, чем у исходного активированного угля.

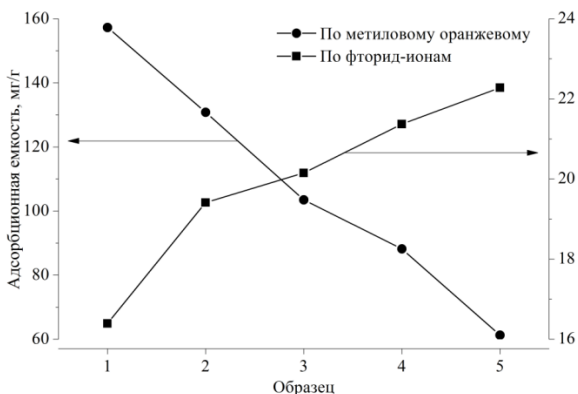


Рисунок 1 – Сорбционные свойства синтезированных кремнийоксиглеродных композитных материалов

Далее планируется исследование эффективности синтезированных композитов в процессе сорбции оксидов углерода из модельных газовых смесей. Будет выявлено влияние состава и методики синтеза (время механической обработки, время и температура термообработки или ее отсутствие) на сорбционные свойства кремнийоксиглеродных композитов. На основе полученных данных будут выбраны оптимальные адсорбенты для декарбонизации природного газа посредством риформинга с последующим удалением диоксида и монооксида углерода.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). При выполнении исследований привлекалось оборудование ЦКП ИГХТУ.

#### Литература:

1. Kalamaras C.M., Efstathiou A.M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments // Conference Papers in Energy. – 2013. – № 2013. – С. 1–9.
2. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – № 67. – С. 597–611.

3. Riboldi L., Bolland O. Overview on Pressure Swing Adsorption (PSA) as CO<sub>2</sub> Capture Technology: State-of-the-Art, Limits and Potentials // Energy Procedia. – 2017. – № 114. – С. 2390–2400.

4. Takacs L. The historical development of mechanochemistry // Chemical Society Reviews. – 2013. – № 42. – С. 7649–7659.

## **ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В<sub>4</sub>С - TiB<sub>2</sub>, В<sub>4</sub>С – ZrB<sub>2</sub>**

**Т.С. Гудыма, Ю.Л. Крутский**

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

*Композиционные порошки на основе карбида бора являются важнейшим материалом для получения высокопрочной керамики. Керамика на основе карбида с добавлением диборидов переходных металлов обладает улучшенными эксплуатационными характеристиками. Важной задачей в процессе получения такой керамики является контроль процесса синтеза порошковых материалов и изучение их свойств.*

*Composite powders based on boron carbide are the most important material for producing high-strength ceramics. Ceramics based on carbide with the addition of transition metal diborides has improved performance characteristics. An important task in the process of obtaining such ceramics is to control the synthesis of powder materials and study their properties.*

Хорошо известно, что керамика на основе карбида бора (В<sub>4</sub>С) характеризуется уникальным сочетанием химических, физических и механических свойств, таких как высокая твердость, стойкость к истиранию, высокая температура плавления, невысокая плотность, способность к поглощению нейтронов, химическая стабильность. Следовательно, это соединение перспективно для использования в областях, где требуются вышеуказанные характеристики, включая производство режущих инструментов, ядерную энергетику, военную промышленность и термоэлектрическое производство. Перспективность использования керамики на основе карбида бора также объясняется его относительно высокой способностью к поглощению нейтронов, широкий спектр поглощения, отсутствие сильного вторичного излучения после поглощения [1 - 3]. Карбид бора нашел применение в ядерной энергетике в качестве поглотителя нейтронов. Однако керамика на основе карбида бора трудно спекается и является относительно хрупким материалом, что является серьезным препятствием для любого конструкционного материала. Плохая спекаемость В<sub>4</sub>С в основном

обусловлена сильными ковалентными связями и низким коэффициентом самодиффузии [4].

Установлено, что добавление к карбиду бора вторичных модифицирующих фаз диборидов переходных металлов, в том числе  $TiB_2$  и  $ZrB_2$ , значительно улучшает способность к спеканию композиционных порошков  $B_4C - TiB_2$  и  $B_4C - ZrB_2$ , улучшает эксплуатационные характеристики получаемой керамики, в частности увеличивает трещиностойкость.

$B_4C-TiB_2$  композиционные материалы обладают превосходной твердостью карбида бора и высокой вязкостью разрушения и прочностью диборида титана. Присутствие диборида титана также препятствует росту зерен карбида бора. Таким образом, добавление  $TiB_2$  к  $B_4C$  снижает температуру спекания, улучшает механические свойства и изменяет микроструктуру полученного композита [5].

Диборид циркония  $ZrB_2$  и  $B_4C$  используются в качестве сырья для производства высокотемпературных материалов, необходимых для разработки теплоизоляционных конструкций в аэрокосмической промышленности, металлургической промышленности, производстве режущих инструментов. Это обусловлено сочетанием высокой температуры плавления, прочности и теплопроводности данных материалов. Керамические композиты  $ZrB_2-B_4C$  обладают уникальным комплексом физико-механических характеристик, сочетающим низкую плотность, высокую тугоплавкость, термостойкость, твердость и прочность [4]. Они представляют интерес для изготовления легкой керамической брони, режущего инструмента, элементов радиационной защиты, износостойких деталей, работающих в агрессивных средах при высоких температурах.

В связи с этим предполагается провести синтез порошковых композиционных материалов  $B_4C - MeB_2$  карбидоборным восстановлением оксидов  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  с использованием в качестве других реагентов нановолокнистого углерода с развитой удельной поверхностью ( $\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [6] и высокодисперсного карбида бора [7]. Предполагается, что использование таких реагентов позволит снизить параметры процессов синтеза композиционных материалов и вследствие этого получить их в виде высокодисперсных порошков, причем продукты реакции будут иметь высокую степень гомогенности. В изученных публикациях данных об использовании нановолокнистого углерода в качестве источника углерода для получения систем  $B_4C - MeB_2$  не обнаружено. Получаемые композиционные порошки послужат материалом для получения высокопрочной композиционной керамики.



Были проведены предварительные эксперименты по получению композиционных порошков. Содержания диборидов переходных металлов в шихтах были близки к эвтектическим. Определение фазового состава полученных композиционных смесей было проведено рентгенофазовым методом на дифрактометре с использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения. На основе полученных дифрактограмм проведено определение размеров кристаллитов и соотношения полученных фаз. Для изучения морфологии поверхности и размеров частиц использовали растровую электронную микроскопию и седиментационный анализ. Удельная поверхность материалов анализировалась по методу ВЕТ. Был проведен синхронный термический анализ образцов для оценки термической стойкости материалов в окислительной среде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ, научный проект №С20-19, а также в соответствии с Тематическим планом НГТУ, проект ТП-ХХТ-1\_20.

#### Литература:

1. Roy T.K. // Pressureless sintering of boron carbide / T.K. Roy, C. Subramanian, A.K. Suri // *Ceramics International*. – 2006. – V. 32 – P. 227.–233.
2. Morohashi Y. // Neutron irradiation effect on isotopically tailored  $11\text{B}_4\text{C}$  / Y. Morohashi, T. Maruyama, T. Donomae, Y. Tachi, S. Onose // *Journal of Nuclear Science and Technology*. - 2008. – V.9. – P. 867–872.
3. Simeone D. // Study of  $\text{B}_4\text{C}$  microstructure evolution under neutron irradiation by X-ray diffraction profiles analysis / D. Simeone, D. Gosset, D. Quirion, X. Deschanels // *Journal of Nuclear Materials*. – 1999. – V. 264. – P. 295–308.
4. He, R. Effects of  $\text{ZrB}_2$  contents on the mechanical properties and thermal shock resistance of  $\text{B}_4\text{C}$ – $\text{ZrB}_2$  ceramics / R. He, L. Jing, Z. Qu // *Materials and Design*. – 2015. - V. 71. - P. 56–61.
5. Cai, K. Microstructure of hot-pressed  $\text{B}_4\text{C}$  –  $\text{TiB}_2$  thermoelectric composites / K. Cai, C. Nan, M. Schmuecker, E. Mueller // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 350. - № 1. – P. 313–8.
6. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.L. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // *Carbon*. – 1999. – V. 37. – P. 1239–1246.
7. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, А.Г. Баннов, В.В. Соколов, К.Д. Дюкова,

В.В. Шинкарев, А.В. Ухина, Е.А. Максимовский, А.Ю. Пичугин, Е.А. Соловьев, Т.М. Крутская, Г.Г. Кувшинов // Российские Нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 3-4. – С. 22–27.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА МОТОРНОГО МАСЛА МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И ЩЕЛОЧНОГО ЧИСЛА**

**<sup>1</sup>К.А. Иванова, <sup>1</sup>Л.И. Афонина, <sup>2</sup>И.К. Парамонов, <sup>2</sup>Е.В. Шкляр**

**<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет**

**<sup>2</sup>ООО ТД «Сибирь», г. Новосибирск**

**[krstniv151@gmail.com](mailto:krstniv151@gmail.com)**

*В работе рассмотрены методы контроля состояния моторного масла в процессе эксплуатации автомобиля, позволяющие прогнозировать точный интервал замены моторного масла. Суть методов заключается в регулярном измерении кинематической вязкости и щелочного числа, и определения зависимости ресурса моторного масла от наработки вышеперечисленных параметров.*

*The paper considers methods for monitoring the condition of engine oil during vehicle operation, which allow predicting the exact interval of engine oil replacement. The essence of the methods is to regularly measure the kinematic viscosity and the base number, and determine the dependence of the engine oil resource on the operating time of the above parameters.*

В настоящее время интервал замены моторного масла в автомобиле определяется дилером, основываясь на рекомендациях завода-изготовителя. При этом контроль текущего состояния моторного масла не проводится и замену осуществляют по достижению автомобилем соответствующего пробега.

Применение регулярного контроля состояния смазочных материалов может помочь использовать ресурсы до полного исчерпания их свойств и существенно сократить расходы по эксплуатации.

В данной работе рассмотрен метод контроля состояния моторного масла в процессе эксплуатации машины, позволяющий прогнозировать точный интервал замены моторного масла. Суть метода заключается в регулярном измерении кинематической вязкости и щелочного числа моторного масла, что позволит определить индивидуальный ресурс моторного масла для каждого автомобиля в любой момент времени. При этом учитываются реальные условия его эксплуатации, и оперативно оценивается интенсивность снижения основных параметров моторного масла, характеризующих его ресурс [1].

Под ресурсом моторного масла обычно принимают интервал наработки, между предыдущей и последующей заменой моторного масла. В данной работе наработку оценивали в километрах пробега. Исследовали образцы масла, которые отбирались в процессе эксплуатации автомобиля Mitsubishi Pajero Sport при его передвижении по городу в спокойном режиме. Использовали синтетическое масло 5W-40.

Для оценки состояния масла рассчитывали:

- Интенсивность ( $In$ ) изменения параметра, как частное от деления общего приращения измеряемого значения параметра  $\Delta n$  на общую наработку  $T$ , отнесенную к 1000 км:

$$In = \Delta n \cdot 1000 / T$$

- Запас ( $Z$ ), как разность измеренного  $n_{i(\text{изм.})}$  и предельного  $n_{i(\text{пред.})}$  значений исследуемого параметра:

$$Z = n_{i(\text{изм.})} - n_{i(\text{пред.})}$$

- Остаточный ресурс ( $T_{\text{ост.}}$ ), тыс. км – интервал наработки от текущего момента измерения до наступления предельной наработки, определяется как частное от деления запаса на интенсивность.

$$T_{\text{ост.}} = Z / In$$

- Предельный ресурс ( $T_{\text{пред.}}$ ), тыс. км – наработка, при достижении которой значение параметра становится равным предельному значению и необходимо произвести замену моторного масла. Это результат сложения текущей наработки ( $T_{\text{тек.}}$ ) с остаточным ресурсом ( $T_{\text{ост.}}$ ):

$$T_{\text{пред.}} = T_{\text{ост.}} + T_{\text{тек.}}$$

Кинематическая вязкость при 100 °С ( $V$ , сСт) - важнейший нормируемый параметр моторного масла [2]. Чрезмерное ее снижение приводит к ухудшению смазывающей способности масла, уменьшению толщины масляной пленки на трущихся деталях, что приводит к увеличенному износу двигателя и к его внезапному отказу при критических нагрузках. Кинематическую вязкость в образцах масла

измеряли по стандартной методике с помощью вискозиметра ВПЖ-4. Для свежего масла без пробега значение кинематической вязкости  $V_0 = 15,9$  сСт; предельное значение  $V$ , требующее замены масла  $V_{\text{пред}} = 12,5$  сСт.

Результаты измерений и расчетов эксплуатационных характеристик масла представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - результаты измерения кинематической вязкости и расчетов эксплуатационных характеристик моторного масла**

№ образца	1	2	3	4
Пробег, км	250	500	750	1000
$T_{\text{тек.}}$ , тыс.км	0,25	0,50	0,75	1,00
$V$ , сСт	14,73	14,58	14,37	14,25
$\Delta V = V_0 - V$	0,36	0,51	0,72	0,84
$In$	1,44	1,02	0,96	0,84
$Z$	2,23	2,08	1,87	1,75
Остаточный ресурс, тыс. км	1,548	2,039	1,947	2,083
Предельный ресурс, тыс. км	1,798	2,539	2,697	3,083

Данные расчеты показывают, что в текущем анализируемом периоде очень низкая интенсивность снижения кинематической вязкости. Запас кинематической вязкости позволяет эксплуатировать масло до 3 тыс.км.

Общее щелочное число, TBN (Total Base Number), еще один из основных показателей ресурса моторного масла. Оно характеризует способность масла задерживать в себе продукты окисления и зависит от вносимых моющих и диспергирующих присадок, которые обладают щелочными свойствами [3]. Высокое значение щелочного числа не говорит напрямую о длительном ресурсе работы моторного масла. На его снижение влияют следующие факторы: качество топлива, режим нагрузки на двигатель, общее техническое состояние агрегата, условия эксплуатации в зависимости от места работы и климатических условий. Выражается TBN через количество гидроксида калия (KOH) в мг, на 1 г масла (мг KOH/г) [4]. Для измерения щелочного числа в пробах использовали автоматический потенциометрический титратор АТ-710В/С/М -20. Пробы титровали 0,1М раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте до конечной точки титрования. Предельные

значения щелочного числа выражали не в единицах измерения, а в процентах. Для этого полученные данные преобразовывали по формуле:

$$TBN_{\text{изм.}\%} = \frac{TBN_{\text{изм.}} \cdot 100}{TBN_{\text{свеж.}}}$$

Результаты измерений и расчетов эксплуатационных характеристик масла представлены в таблице 2.

**Таблица 2 - результаты измерения общего щелочного числа и расчетов эксплуатационных характеристик моторного масла**

№ образца	1	2	3	4
Пробег, км	250	500	750	1000
$T_{\text{тек.}}$ , тыс.км	0,25	0,50	0,75	1,00
$TBN_{\text{изм.}}$ , %	86,4	84,81	83,67	82,1
$\Delta TBN$ , %	13,60	15,19	16,33	17,9
$In$	54,40	30,38	21,77	17,9
$Z$	36,4	34,81	33,67	32,1
Остаточный ресурс, тыс. км	0,7	1,15	1,55	1,8
Предельный ресурс, тыс. км	0,95	1,65	2,3	2,8

Данные расчеты показывают, что запас щелочного числа позволяет эксплуатировать масло до 2800 км.

Таким образом, обеспечение рациональной периодичности смены масла в двигателях внутреннего сгорания имеет большое экономическое значение, что делает этот вопрос актуальным как для науки, так и производства.

Литература:

1. Долгова Л.А., Салмин В.В. Обеспечение рационального ресурса моторного масла в двигателях. - Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. - 2012. - № 2. – С. 46-56.
2. ГОСТ 33768 – 2015. Метод определения кинематической вязкости и расчет динамической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей.
3. ГОСТ 30050 – 93. Нефтепродукты. Общее щелочное число.

4. Берко А.В. Метод контроля моторных масел по параметрам термоокислительной стабильности и триботехническим характеристикам. Томск. 2015. С. 164.

## **БРОМИРОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ ПО БЕНЗОЛЬНОМУ КОЛЬЦУ ХИНОЛИН-2-ОНОВ.**

<sup>1,2</sup>**Е.Е. Калижникова**, <sup>3</sup>А.Д. Сколяпова, <sup>2</sup>Г.А. Селиванова,  
<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет  
<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН  
<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет  
г. Новосибирск, [zhe2712@gmail.com](mailto:zhe2712@gmail.com)

*Изучено бромирование пяти из шести, полученных нами фторированных хинолин-2-онов, при действии системы: бромат калия в 48%-водной бромистоводородной кислоте, приводящее к соответствующим 3-бромпроизводным. На примере 6,8-дифторхинолин-2-она продемонстрирована возможность получения дибромсодержащих хинолин-2-онов. Полученные соединения открывают новые пути модификации хинолонов.*

*The bromination of five of the six fluorinated quinolin-2-ones that were obtained by us was studied with a system: potassium bromate in 48% aqueous hydrobromic acid, leading to the corresponding 3-bromo derivatives. The possibility of obtaining dibromo-containing quinolin-2-ones was demonstrated by using the bromination of 6,8-difluoroquinolin-2-one as an example. The obtained compounds open up new ways of quinolone modification.*

Учитывая значимость различных видов биологической активности лекарственных препаратов, содержащих хинолоновые фрагменты [1-5], в том числе фторсодержащие [3-5], а также, многообещающие аспекты химического поведения их бромпроизводных, задачей исследования является изучение бромирования фторированных хинолонов в зависимости от количества и расположения атомов фтора в бензольном фрагменте. Можно полагать, что присутствие атомов фтора определяет степень дезактивации арена, и соответственно, легкость и направление бромирования в зависимости от суммарного электроноакцепторного воздействия заместителей. В продолжение начатой ранее работы [6,7] по стандартной методике последовательным взаимодействием коммерчески доступного 2,5-дифторанилина с хлорангидридом коричной кислоты и циклизацией полученного анилида действием хлористого алюминия синтезирован и охарактеризован 5,8-

дифторхинолин-2-он **1** (ранее представленный только в патентах и потому не охарактеризованный) (Рисунок 1) и изучено бромирование полученных ранее хинолин-2-онов **2-6** (Рисунок 2).

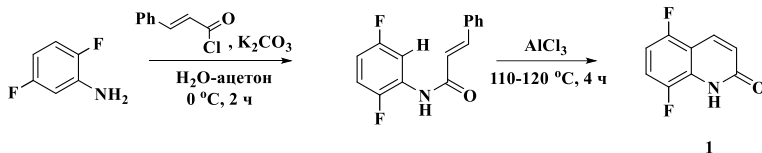


Рисунок 1 – Синтез 5,8-дифторхинолин-2-она **1**.

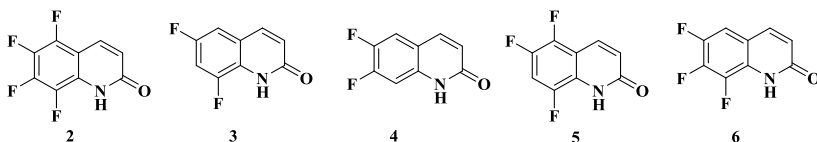


Рисунок 2 – Ранее полученные хинолин-2-оны **2-6**.

Поскольку для хинолонов характерно явление keto-енольной таутомерии, их можно представить в виде хинолин-2-она **А** и 2-гидроксихинолина **Б** (Рисунок 3).

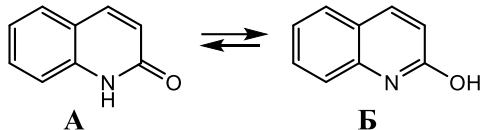


Рисунок 3 – Keto-енольная таутомерия хинолона.

Известно, что электрофильное бромирование аренов легко протекает при наличии активирующих электронодонорных заместителей, какой и является гидроксигруппа, поэтому, как нефторированный хинолин-2-он [8], так и, как было показано ранее [6,7], фторированные аналоги **2-4**, под действием  $\text{KBrO}_3$  в 48% водной  $\text{HBr}$ , образуют по положению **3** продукты бромирования **7-9** (Рисунок 4). Подобное поведение демонстрируют 5,6,8-трифторхинолин-2-он **5** и 6,7,8-трифторхинолин-2-он **6**, приводя к продуктам - 3-бром-5,6,8-трифторхинолин-2-ону **10** и 3-бром-6,7,8-трифторхинолин-2-ону **11**, с высокими выходами.

В ходе исследования показали, что бромирование 6,7-дифторхинолин-2-она **4** осуществляется легче (при  $80^\circ\text{C}$ ), чем тетрафторхинолона **2** и трифторхинолонов **6** и **7** – (при более высокой температуре =  $120-130^\circ\text{C}$ ) за одно и то же время (3 ч). 6,8-Дифторхинолин-2-он **3** при  $120-130^\circ\text{C}$  за 3 ч дает смесь моно- **8**

и дибромсодержащего продукта – 3,5-дибром-6,8-дифторхинолин-2-она **8a** (1:2). Сокращение времени реакции в три раза обращает соотношение продуктов (моно-/дибром = 2:1). Попытка получить дибромпродукт **8a** в одну стадию только за счет увеличения соотношения субстрат/бромлирующий агент до 1:6 успехом не увенчалась.

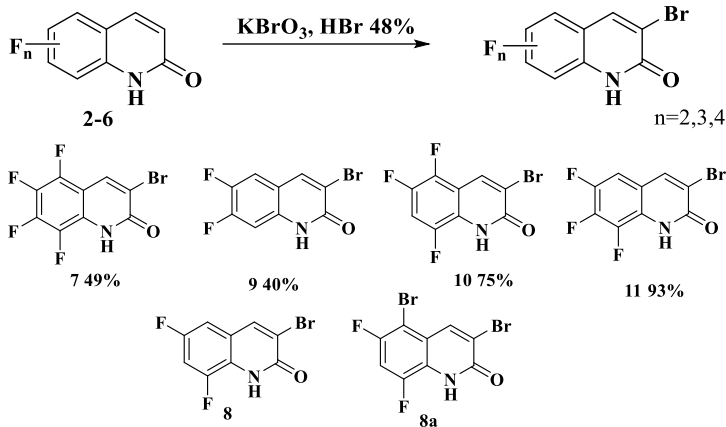


Рисунок 4 – Бромирование хинолин-2-онов **2-6**

Повторное бромирование смеси хинолонов **8** и **8a** позволило получить в индивидуальном виде дибромпродукт **8a**, что позволяет надеяться на возможность синтеза дибромпроизводных из других фторированных хинолин-2-онов, не имеющих атомов фтора в положении 5.

Все бромсодержащие соединения, а также хинолон **1** и его предшественник – анилид, охарактеризованы данными ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , ИК, УФ - спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таким образом, изучено бромирование пяти из шести, полученных нами фторированных хинолин-2-онов. Бром может быть замещен на различные функциональные группы с использованием различных общих синтетических реакции, тем самым открывая доступ к разнообразным замещенным хинолонам.

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



Литература:

1. New 8-Nitroquinolinone Derivative Displaying Submicromolar in Vitro Activities against Both *Trypanosoma brucei* and *cruzi* / J. Pedron, C. Boudot, J-Y. Brossas, E. Pinault, S. Bourgeade-Delmas, A. Sournia-Saquet, E. Boutet-Robinet, A. Destere, A. Tronnet, J. Berge, C. Bonduelle, C. Deraeve, G. Pratviel, J-L. Stigliani, L. Paris, D. Mazier, S. Corvaisier, M. Since, A. Malzert-Fre, S. Wyllie, R. Milne, A. H. Fairlamb, A. Valentin, B. Courtioux, P. Verhaeghe // *ACS Med. Chem Lett.*, 2020. V. 11. N. 4. 464-472.
2. Recent advances in synthesis and medicinal chemistry of benzodiazepines / Dhiman P., Arora N., Thanikachalam P.V., Monga V. // *Bioorg Chem.* 2019. V. 92. N. 103291. P. 1-45.
3. Synthesis and SAR studies of dual AKT/NF- $\kappa$ B inhibitors against melanoma / Barile E., De S.K., Feng Y., Chen V., Yang L., Ronai Z., Pellicchia M. // *Chem. Biol. Drug Des.*, Vol. 82, N. 5, 2013, Pages 520– 533.
4. Screening of hepatitis C NS5B polymerase inhibitors containing benzothiadiazine core: a steered molecular dynamics / Nutho B., Meeprasert A., Chulapa M., Kungwan N., Rungrotmongkol T. // *J. Biomol. S. Dyn.*, Vol. 35, Issue 8, 2017, Pages 1743–1757.
5. Pat. WO2016020836 A1 Quinolone derivatives as antibacterials / Fidalgo J.D.V., Hu C., Li X., Lu P., Mergo W., Mutnick D., Reck F., Rivkin A., Skepper C.K., Wang X.M., Xu, Y. 11.02.2016. Novartis AG (CH). 297 p.
6. Е. Е. Калижникова, А.Д. Сколяпова. Взаимодействие фторированных по бензольному кольцу хинолин-2-онов с электрофилами // *Дни науки НГТУ-2020: материалы науч. студ. конф.* – Новосибирск: Изд-во НГТ, 2020. – С. 61-64.
7. Е.Е. Калижникова, А.Д. Сколяпова. Взаимодействие фторированных по бензольному кольцу хинолин-2-онов с электрофилами // *Химия и химическая технология в XXI веке – Томск, 21-24 сентября 2020 г.* – Томск: Изд-во ТПУ, 2020. - С. 186-187.
8. Novel 8-nitroquinolin-2(1H)-ones as NTR-bioactivated antiketoplastid molecules: Synthesis, electrochemical and SAR study / J. Pedron, C. Boudot, S. Hutter, S. Bourgeade-Delmas, J. Stigliani, A. Sournia-Saquet, A. Moreau, E. Boutet-Robinet, L. Paloque, E. Mothes, M. Laget, L. Vendier, G. Pratviel, S. Wyllie, A. Fairlamb, N. Azas, B. Courtioux, A. Valentin, P. Verhaeghe // *Eur. J. Med. Chem.*, 2018. V. 155. P. 135-152.

## СИНТЕЗ МХЕНА $Ti_3C_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $NH_4F$ В КАЧЕСТВЕ ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩЕГО АГЕНТА

<sup>1</sup>Т.С. Квашина, <sup>1,2</sup>Н.Ф. Уваров

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup> Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН  
г. Новосибирск, k.tatiana3105@gmail.com

*В рамках данной работы был проведён синтез МХенов из МАХ-фаз системы Ti-Al-C ( $Ti_3C_2$  и  $Ti_2C$ ) с применением  $NH_4F$  в качестве выщелачивающего агента. Синтез прошёл успешно, однако помимо основной фазы был также образован побочный труднорастворимый продукт -  $NH_4AlF_4$ .*

*The synthesis of MXenes from MAX-phases of the Ti-Al-C system ( $Ti_3C_2$  and  $Ti_2C$ ) using  $NH_4F$  as an etching agent was studied. The synthesis but a poorly soluble by-product  $NH_4AlF_4$  was also obtained.*

Использование слоистых тройных карбидов в технике является одним из перспективных направлений современного материаловедения. Интенсивно развиваются новые и совершенствуются известные технологические процессы синтеза таких материалов, каждый из которых отличается использованием различного исходного сырья, температурными интервалами химических реакций, производительностью, аппаратурным оформлением, а также чистотой получаемых продуктов.

Наиболее перспективной в обозримом будущем областью применения МАХ-фаз является получение МХенов, двумерных карбидов и нитридов переходных металлов, открытых в 2011 году при участии Майкла Барсоума и Ю. Г. Гогоци [1]. Эти материалы имеют на поверхности разделяющие слои карбидов и нитридов группы, такие как гидроксил, кислород или фтор, увеличивающие их гидрофильность.

Образование МХенов происходит в результате селективного выщелачивания элемента А-группы из МАХ-фаз. В рамках данного исследования изучался процесс выщелачивания атомарного слоя алюминия из МАХ-фаз  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_2AlC$  с образованием соответствующих им МХенов  $Ti_3C_2$  и  $Ti_2C$ .

Как правило, выщелачивающим агентом является плавиковая кислота HF. Однако, данный реагент едок и токсичен, поэтому крайне важно найти ему альтернативу. В настоящий момент заменой ему служат соли плавиковой кислоты ( $LiF$ ,  $KF$ ,  $NaF$  и  $NH_4F$ ), растворённые в соляной кислоте HCl. Сообщается, что применение соляной кислоты вместо плавиковой позволяет улучшить электрохимические свойства полученных в результате выщелачивания материалов. В статьях [2-3]

говорится, что объёмная ёмкость  $Ti_3C_2$  возросла вдвое при смене выщелачивающего агента с HF на HCl. Это обусловлено тем, что использование различных химических соединений для выщелачивания МАХ-фаз приводит к тому, что на поверхности МХенов сорбируются различные группы ионов. Таким образом, если МХен был получен при воздействии плавиковой кислоты, на его поверхности сорбируются ионы  $OH^-$ ,  $F^-$  и/или  $O^{2-}$  [4].

Особый интерес представляют не только методы получения МХенов, но и области их применения, которые благодаря удивительным свойствам этих материалов чрезвычайно разнообразны. Их можно использовать для аккумуляции энергии, упрочнения композиционных материалов, очистки воды, газо- и биодатчиков, фото-, электро- и химический катализа и в качестве лубриканта [5].

В настоящей работе для синтеза МХенов использовался раствор, содержащий фторид аммония, ч.д.а (2,2-3,7 моль/л.), соляную кислоту, х.ч. (6 моль/л) и дистиллированную воду, в который помещалась навеска МАХ-фазы (1 г.). Процесс выщелачивания проводился в течение 3-9 дней при комнатной температуре. По окончании процесса образец многократно промывался дистиллированной водой, а затем высушивался в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Маркировка полученных образцов представлена в табл. 1.

**Таблица 1 – Маркировка полученных образцов**

№ образца	Концентрация $NH_4F$ , моль/л	Длительность процесса, ч
$Ti_3C_2-1$	2.2	72
$Ti_3C_2-2$	3	160
$Ti_3C_2-3$	3.7	215

Для определения структуры и фазового состава образцы, полученные в результате выщелачивания МАХ-фазы были изучены методом рентгенофазового анализа (рис. 1).

Представленные результаты говорят о полном исчезновении всех пиков МАХ-фаз, из чего следует, что процесс выщелачивания прошёл успешно. Однако пики, относящиеся к фазе  $Ti_3AlC$ , присутствуют в полученных образцах, что говорит о стабильности этого соединения к действию выщелачивающих агентов. Наличие МХена  $Ti_3C_2$  в полученных образцах подтверждается наличием 4 пиков:  $2\theta = 7.35^\circ$  (002);  $14.7^\circ$  (004);  $9.7^\circ$  (008) и  $61.7^\circ$  (00 16), что хорошо согласуется с данными, представленными в [6]. Другой МХен также присутствует в

образце, но его рефлексы очень слабые ввиду низкой концентрации соответствующей МАХ-фазы в исходной смеси.

Также в результате выщелачивания произошло образование побочного продукта реакции -  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ .

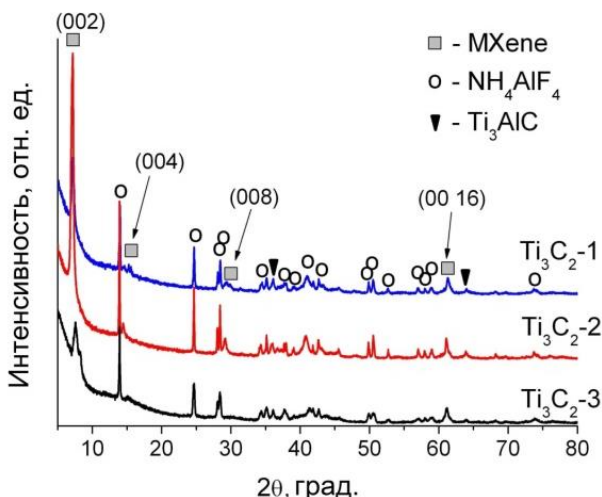


Рис. 1 – Результаты РФА полученных образцов

Любопытно то, что увеличение продолжительности процесса, а также концентрации выщелачивающего агента приводит к снижению интенсивности характеристического пика МХена (002). Возможно, это связано с постепенным разрушением слоистой структуры МХена и разделением его на отдельные слои.

*Работа выполнена в рамках тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1\_20.*

Литература:

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

2. Z. Ling, C.E. Ren, M.Q. Zhao, J. Yang, J.M. Giammarco, J. Qiu, M.W. Barsoum, Y.Gogotsi, Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with highcapacitance, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 111 (2014) 16676–16681.

3. M.R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C.E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P.L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide, *Science* 341(2013) 1502–1505.

4. M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ , *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248–4253

5. Anasori B. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage / B. Anasori, M. R. Lukatskaya, Yu. Gogotsi // *Nature Reviews Materials.* – 2017. – Vol. 2. – P. 1-17

6. Baillet J. Influence of grain size and microstructure on oxidation rate and mechanism in sintered titanium carbide under high temperature and low oxygen partial pressure / J. Baillet et al. // *Journal of European Ceramic Society.* – 2016. – V. 36. – P. 3099-3111.

## СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕЗИСТИВНОГО НАГРЕВА МИКРОТРУБЧАТЫХ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

<sup>1,2</sup>**И.В. Ковалев**, <sup>1</sup>**М.П. Попов**

<sup>1</sup>**Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН**

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

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

*Oxygen-permeable (OP) membranes based on oxides with mixed oxygen-electronic conductivity are used in various innovative technologies. In our work we studied oxygen permeation of AC/DC heated OP microtubular membranes of BSCFM10 composition. It is shown that using of direct current for resistive heating of such membranes does not affect the process of oxygen transport.*

Перовскитоподобные СКЭП оксиды интересны для изучения, так как могут применяться в различных современных областях, таких как: парциальное окисление углеводородов; мембранная сепарация кислорода; катодные материалы для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – за счет своих высоких ион-транспортных

характеристик. В частности, СКЭП оксиды применяются в виде МТ КП мембран для отделения кислорода из воздуха, обладая 100%-ой селективностью по отношению к кислороду, в процессах получения синтез-газа, который в дальнейшем может применяться в качестве топлива в ТОТЭ. Это особенно актуально в условиях сокращения энергетических природных ресурсов, что требует повышения эффективности их использования.

Наиболее высокой кислородной проницаемостью на данный момент обладает состав  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (BSCF), улучшить свойства которого можно, например, введением высокочarged катионов  $Mo^{6+}$  в структуру, тем самым повысив фазовую стабильность при  $T < 850$  °С и химическую стабильность в атмосфере  $CO_2$ . На основании перечисленных преимуществ в работе используется материал перспективного состава:  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}Mo_{0,1}O_{3-\delta}$ .

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

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

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

Для проведения экспериментов была использована оригинальная установка, представленная на рисунке 1.

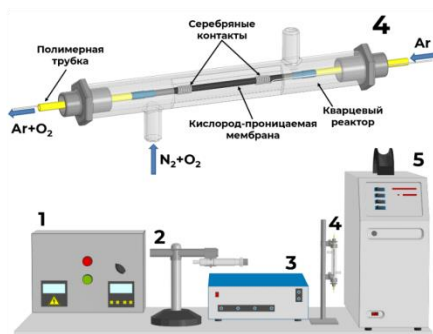


Рис. 1 – Установка для изучения высокотемпературной кислородной проницаемости микротрубчатых мембран:

1 – источник тока; 2 – пирометр; 3 – смеситель газов; 4 – реактор; 5 – масс-спектрометр

Для изучения высокотемпературной кислородной проницаемости были проведены измерения с использованием газоплотных МТ BSCFM10 мембран при одинаковых условиях. Диапазон температур: 600–850°C с шагом 50 °C; парциальных давлений кислорода – 0,1–0,7 атм с шагом 0,1 атм. Геометрический размер мембран: внешний диаметр ~2 мм, внутренний диаметр ~1 мм, длина ~35 мм.

На основе полученных данных была проведена линейаризация кислородных потоков и рассчитана энергия активации кислородного транспорта в МТ мембранах, нагретых переменным и постоянным током, составившая  $89 \pm 4$  кДж/моль и  $94 \pm 2$  кДж/моль, соответственно.

Показано, что в рамках непродолжительного эксперимента с постоянным током заметное влияние на кислородный транспорт не обнаружено.

Работа выполнена в рамках гос. задания ИХТТМ СО РАН № АААА-А17-117030310277-6.

#### Литература:

1. М. П. Попов, С. Ф. Бычков, А. П. Немудрый Увеличение производительности кислородпроводящих мембран при их нагреве электрическим током // Доклады академии наук. – 2018. – Т. 478, № 3. – С. 306–309.

2. M.P. Popov, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry Direct AC heating of oxygen transport membranes // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 312. – P. 73–79.

## МОДИФИКАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

<sup>1,2</sup>И.В. Ковалев, <sup>1,3</sup>Б. В. Волошин, <sup>1</sup>М.П. Попов

<sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН  
<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет  
<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет  
г. Новосибирск, kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

*В работе показано, что допирование перовскитоподобных оксидов сегнетоактивным катионом молибдена приводит к значительному увеличению проводимости состава. С помощью порошковой дифрактометрии определена растворимость молибдена в структуре перовскита. Показано, что модифицированный состав обладает достаточными транспортными характеристиками для применения в катодах ТОТЭ*

*Doping of perovskite-like oxides with a ferroactive molybdenum cation which leads to a significant increase of composition conductivity is shown. XRD was used to determine the solubility of molybdenum in the perovskite structure. The sufficient transport characteristics for use in SOFC cathodes of modified composition is shown.*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются предметом интенсивных научных исследований в последние 40 лет. Их привлекательность связана с высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую, а также возможностью использования нетрадиционных источников энергии. При этом в качестве топлива могут служить любые углеводороды, а окислителя – кислород из воздуха. Большим преимуществом перед традиционными способами производства электроэнергии является то, что низкотемпературное и электрохимическое сгорание топлива обеспечивает высокую экологичность электрогенерации. Помимо отсутствия требований к использованию высокочистотого топлива, ТОТЭ обладают рядом других преимуществ: они имеют высокий КПД (до 70 %), химически устойчивы и способны работать без существенного ухудшения характеристик более 5 лет [1].

Современный анализ показывает, что на рынке существует огромная потребность в ТОТЭ мощностью от 1 Вт до 1 кВт для мобильных и портативных устройств (военные приборы, электромобили, гаджеты и т.д.). Требованиями к таким генераторам электроэнергии являются высокая удельная мощность, прочность и возможность быстрого запуска, что может быть реализовано на микротрубчатых кислородпроводящих мембранах (microtubular в англоязычной литературе). Кроме того, уменьшение размеров ТОТЭ связано с



понижением температуры ячейки, а, следовательно, необходим переход от высокотемпературных электролитов на основе оксида циркония к среднетемпературным, например, на основе оксида церия. Снижение рабочей температуры приводит к тому, что эффективность ТОТЭ ограничивает катодный материал, на котором возрастает поляризационное сопротивление (из-за падения скорости кислородного обмена между оксидом и газовой фазы – лимитирующей стадии кислородного транспорта).

Нами ранее было показано, что введение высокозарядных допантов Mo/W(VI) в структуру нестехиометрических перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  является перспективной стратегией по регулированию функциональных свойств этих материалов [2-4].

Таким образом, настоящая работа направлена на поиск нового катодного материала путем модификации стронций лантан-феррита кобальтита высокозарядным сегнетоактивным катионом молибдена с дальнейшей аттестацией общей проводимости полученных составов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-550.2020.3.

Литература:

3. *Jacobson A.J.* Materials for solid oxide fuel cells // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 22. – P. 660.

4. *Belenkaya, I., Matvienko, A., Nemudry A.* Ferroelasticity of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-related oxide with mixed ion-electron conductivity // *J. Appl. Cryst.* – 2015. – Vol. 48. – P. 179.

5. Improvement of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten / *Popov M. P., Starkov I. A., Bychkov S. F., Nemudry A. P.* // *J. Membr. Sci.* – 2014. – Vol. 469. – P. 88.

6. *Shubnikova E. V., Bragina O. A., Nemudry A. P.* Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2018. – Vol. 59. – P. 242.

## КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ 3-D ПЕЧАТИ, ДЛЯ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО И ОСТАТОЧНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

<sup>1</sup>Н.С. Лазаренко, <sup>1</sup>Н.Д. Каплин, <sup>2</sup>Е.Е. Воробьева, <sup>2</sup>А.И. Лысков

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

г. Новосибирск, [9139278003@mail.ru](mailto:9139278003@mail.ru)

*В данной работе представлены современные методы получения катализаторов гидропереработки мазута и гудрона с применением технологий темплатного синтеза и 3-D печати.*

*Both the 3D printing and the template technologies were shown for the preparation of hydrotreating catalyst in this work.*

В результате большого потребления легко кипящих фракций нефти, бензина и дизеля, происходит накопление отходов производства горючих веществ, мазута и гудрона, которые являются низкокачественными источниками энергии из-за своих высоких вязкости, температуры вспышки и большим количеством примесей на основе гетероатомов: никеля, ванадия, серы, азота и т.д., – с низкой теплотой сгорания. Использовать их напрямую в качестве источников энергии становится возможным исключительно в качестве котельного топлива с большим вредом для экологии. Поэтому переработка этих отходов с получением моторных топлив становится все более актуальной задачей.

На данный момент в мире функционирует 49 крупнотоннажных установок переработки тяжелого сырья в неподвижном слое катализатора и 22 с псевдоожиженным слоем катализатора [1]. Большинство из них использует процесс коксования нефтяного сырья, в результате которого образуются как легкие фракции, так и массивные частицы кокса за счет диспропорционирования углеводородов, частично выжигаемых для подвода тепла в процесс. Однако данный подход сложно назвать эффективным, поскольку он приводит к образованию полезных продуктов с низкими выходами около 30 мас.%. Современные тенденции сдвигаются к альтернативному подходу, гидропереработке остаточного сырья, и рассматривают процессы многостадийной гидропереработки, позволяющей очищать сырье от примесей, увеличить выходы моторных топлив до 70+ мас.%. Для повышения эффективности переработки процесс разбивают на многостадийную последовательную схему, в которой каждая стадия направлена на увеличение эффективности конкретных стадий

переработки: первая стадия проводится для очистки от асфальтенов и металлов, затем удаляют серу и азот, и завершают процесс проведением гидрокрекинга и изомеризации [2]. Данная последовательность связана со стабильностью катализаторов отдельных стадий при высоком содержании примесей в сырье. На первой стадии в качестве катализатора в процессе очистки от асфальтенов и примесей металлоорганических частиц, содержащих Ni и V, используют широкопористые носители на основе  $Al_2O_3$ . На второй стадии используют нанесенные на среднепористые  $Al_2O_3$  катализаторы, активным компонентом которых выступают оксиды металлов группы VI Б (W, Mo) и VIII Б группы (Co, Ni), впоследствии сульфидированные. Для проведения третьей стадии усиливают кислотные свойства катализатора введением в носитель цеолитов, например Y или ZSM-5, на стадии смешения предшественников носителя [3].

В качестве носителя в процессах нефтепереработки выступает  $Al_2O_3$ . Для процессов в вязких средах наибольшее значение оказывает пористая структура. Катализатор с большим объемом мезо- и макропор ( $1,12 \text{ мл}\cdot\text{г}^{-1}$ ) с иерархической пористостью показывает наибольшую стабильность. В свою очередь, традиционный мезопористый  $Al_2O_3$  с меньшим объемом пор ( $0,45 \text{ мл}\cdot\text{г}^{-1}$ ), имеет такую же начальную скорость деме­таллизации, но быстро дезактивируется. На рисунке 1 изображены процессы закупорки пор, ведущие к полной дезактивации традиционного катализатора, в то время как иерархический сохраняет работоспособность.

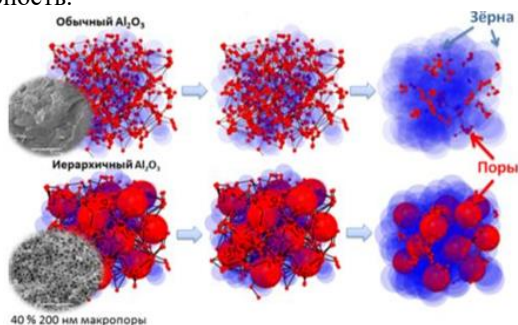


Рисунок 1 – Процесс закупорки пор катализаторов в реакторе.

Математическим моделированием процесса дезактивации  $Co(Ni)Mo/\gamma-Al_2O_3$  катализаторов показано, что можно добиться увеличения времени жизни катализатора в 2 раза, в сравнении с традиционным аналогом, если создавать дополнительную

макропористость носителя с размерами макропор 215 нм и их объемной долей 30% [4].

Большинство способов получения макропористых катализаторов базируются на создании дефектов в решетке носителя. Основным их недостатком является отсутствие какого-либо контроля над размерами пор и их распределением [5]. Однако темплатный метод синтеза пористого носителя позволяет контролировать текстуру материала при изменении пор по размеру [6]. Данным методом возможно создание пор с размером в диапазоне 0,1-1,0 мкм. При синтезе подобного носителя необходимо соблюдать баланс пористости и прочности структуры, так как носитель должен представлять собой целостную структуру в условиях активной работы реактора гидропереработки.

Несмотря на все преимущества макропористых катализаторов, в силу геометрической формы гранул не решена проблема ограниченной внешней диффузии вязких реагентов к гранулам и в их внутренний объем. В настоящий момент решением данной проблемы является добавление инертных частиц в слой между гранулами катализатора.

Более оптимальным решением может оказаться использование носителя, полученного с помощью технологии 3-D печати. Применяя данный метод, можно полностью контролировать геометрию загрузки катализатора в реактор, задавать расстояние между элементами катализатора, а также достичь минимального вклада от внешнего диффузионного сопротивления и снизить гидродинамическое сопротивление слоя, делая все участки катализатора в равной степени доступными для сырья.

Для приготовления катализатора со сложной геометрией на САПР был построен макет темплата для нанесения предшественника носителя, оксида алюминия, и впоследствии напечатанный на 3D принтере Wanhao Duplicator D6 из ABS пластика. Затем в пластиковый темплат вдавливали пасту предшественника оксида алюминия, содержащего 20 мас.% полистирольных микросфер, создающих макропоры, к массе готового носителя, давали затвердеть предшественнику и удаляли полимер путем выжигания в печи при прокаливании носителя. Графическая схема преобразования катализатора представлена на рисунке 2. Для проведения сравнения пасту того же носителя гранулировали стандартными методами в виде цилиндров на экструдере.



Рисунок 2 – Принципиальные ступени создания спроектированного катализатора с развитой геометрией.

В ходе данной работы были получены новые алюмооксидные носители, пригодные для проведения каталитических испытаний в процессах деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья. Возможность моделирования носителей позволила добиться структурирования слоя катализатора в соответствии с конструкционными особенностями лабораторного реактора.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН, за что авторы приносят благодарность Министерству науки и высшего образования РФ.

#### Литература:

1. Пархомчук, Е В; Окунев, А Г; Лысыков, А И; Парунин П.Д. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья // Успехи химии. 2015. № 9 (84). С. 981-999.
2. Furimsky E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing // Applied Catalysis A: General. 1998. № 2 (171). С. 177–206.
3. Pashigreva A. V. [и др.]. High-active hydrotreating catalysts for heavy petroleum feeds: Intentional synthesis of CoMo sulfide particles with optimal localization on the support surface // Catalysis Today. 2010. № 3–4 (150). С. 164–170.
4. Rao S.M., Coppens M.O. Increasing robustness against deactivation of nanoporous catalysts by introducing an optimized hierarchical pore network-Application to hydrodemetalation // Chemical Engineering Science. 2012. (83). С. 66–76.
5. Antonietti M. [и др.]. Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer lattices // Advanced Materials. 1998. № 2 (10). С. 154–159
6. Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Куликовская Н.А., Пармон В.Н. Темплатный синтез 3-D структурированных макропористых оксидов и иерархических цеолитов // Катализ в промышленности. 2012.(4). С.23-32.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПАКТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

*В данной работе проводилось исследование электрофизических свойств компактированных углеродных материалов. Исследования проводили в диапазоне частот электрического поля 50 Гц – 1 МГц. Было установлено, что состав, давление прессования и способ химической обработки углеродных материалов существенно влияют на электрическую проводимость компактов.*

*In this paper electrical characteristics of the compacted carbon materials were investigated. The study of electrical properties was carried out in AC frequency range from 50 Hz to 1 MHz. It has been confirmed that the composition, compaction pressure and the technique of chemical treatment of carbon nanomaterials significantly affect the electrical conductivity of compacts.*

Наноструктурные материалы представляют новый класс материалов, имеющий огромную ценность с научной и практической точки зрения. Это обусловлено тем, что образование структур из нанокристаллических зерен позволяет придать материалам новые свойства, отличающиеся от, так называемых, объемных (bulk) 3D материалов. При этом могут изменяться важные физические характеристики твердых тел, такие как магнитные, тепло- и электропроводные свойства, температура плавления, диэлектрическая постоянная и т.д. Такое изменение свойств при изменении размера частиц получило название “размерного эффекта”. Для различных физических и химических параметров размер частиц, при котором наблюдается изменение свойств, может заметно различаться, оставаясь при этом в диапазоне от сотни до нескольких нанометров.

К числу перспективных наноматериалов можно отнести углеродные наноматериалы, которые благодаря их структуре, морфологии, транспортным свойствам могут применяться во многих областях [1–3]: катализ, биосенсоры, газовые сенсоры, адсорбционные материалы и т.п. Среди данного класса материалов можно выделить углеродные нановолокна (УНВ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Различия в структуре данных материалов, способе их синтеза и модификации оказывают существенное влияние на их транспортные свойства.

В последнее время интерес представляет создание компактированных углеродных наноматериалов с индивидуальными

компонентами (углеродные нановолокна и нанотрубки, графеноподобные и графитоподобные материалы) и их композиций.

Однако исследованиям электрофизических свойств компактов таких материалов уделяется крайне мало внимания. Поэтому очень важно оценивать изменение транспортных свойств компактированных углеродных наноматериалов.

В данной работе получали компактированные материалы прессованием порошков углеродных нановолокн и многостенных углеродных нанотрубок.

Образцы цилиндрической формы получали прессованием. Для компактирования использовали углеродные нановолокна (CVD) и многостенные углеродные нанотрубки (CVD и диаметром 10-20 и 40-60 нм). Микрофотографии ПЭМ УНВ и МУНТ приведены на рисунке 1.

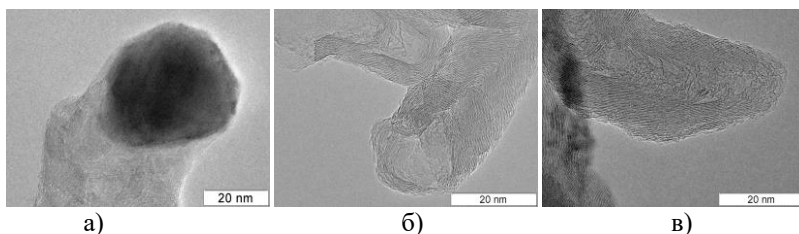


Рис. 1 – ПЭМ микрофотографии структуры образцов УНВ (а), МУНТ-1020 (б), МУНТ-4060 (в)

Для измерения удельного сопротивления были получены таблетки диаметром 7 мм при давлении прессования в 1000 psi. Было установлено, что чистый УНВ не компактируется: полученная таблетка, после извлечения из пресс-формы, сразу же разрушалась. Поэтому для компактирования УНВ был использован терморасширенный графит (ТРГ), который выполнял роль связующего материала. Для оценки вклада ТРГ в значения удельного сопротивления УНВ были спрессованы таблетки с различным соотношением ТРГ и УНВ. Были получены образцы чистого ТРГ, образцы с массовым соотношением ТРГ к УНВ 1:1 и 1:2,5.

Компакты из МУНТ 1020 и 4060 удалось получить без добавления связующего.

Исследования проводили в диапазоне частот электрического поля 50 Гц – 1 МГц. Кривые зависимости удельного электрического сопротивления образцов от частоты показаны на рисунке 2.

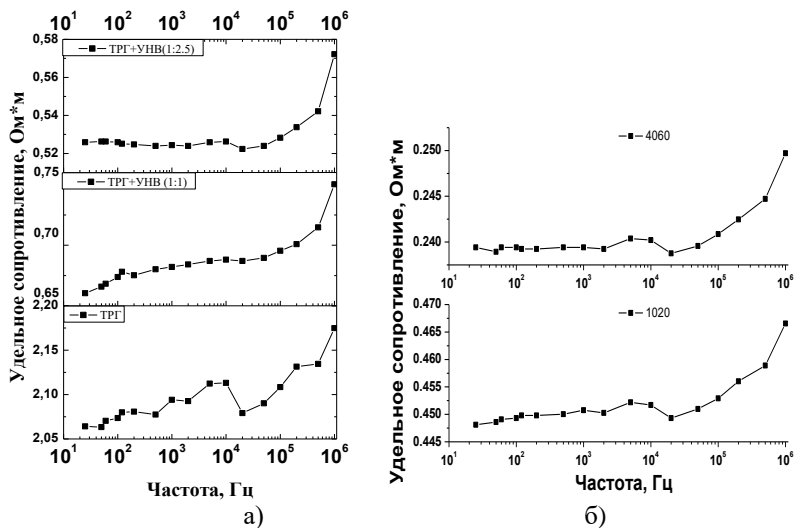


Рис. 2 – Зависимости удельного электрического сопротивления от частоты для системы ТРГ/УНВ (а) и МУНТ (б)

Из графиков видно, что значения удельного сопротивления чистого ТРГ лежат в пределах от 2,06 Ом·м до 2,18 Ом·м. Если рассматривать низкие частоты, то сопротивление образца на постоянном токе будет стремиться к  $\sim 2,06$  Ом·м. Видно, что с изменением соотношения компонентов смеси в сторону больших значений массы УНВ наблюдаются минимальные изменения удельного сопротивления при изменении частоты тока от 25 Гц до 50 кГц для смеси ТРГ/УНВ, взятых в соотношении 1:2,5. После 50 кГц наблюдается резкий скачок удельного сопротивления от 0,52 до 0,57 Ом·м.

Для смеси ТРГ/УНВ, взятых в соотношении 1:1 наблюдается плавный рост удельного сопротивления с увеличением значения частоты от 0,66 до 0,76 Ом·м. Сам же диапазон изменения удельного сопротивления для смеси, компоненты которой взяты в равных долях, имеет большее значение, чем для смеси с избытком УНВ. Таким образом, ТРГ, имеющий большую степень графитации по сравнению с УНВ показывает большее сопротивление, по сравнению с смесью ТРГ/УНВ. Добавление УНВ в данную систему приводит к падению сопротивления примерно в 4 раза, что можно связать с увеличением количества контактов между частицами материала, в силу наноразмерной природы УНВ.



На рисунке 26 представлена зависимость удельного сопротивления от частоты электрического поля для МУНТ 1020 и МУНТ 4060. Как видно из рисунка, изменение удельного сопротивления для МУНТ 1020 лежит в пределах от 0,45 Ом·м до 0,47 Ом·м, для МУНТ 4060 – от 0,238 Ом·м до 0,25 Ом·м. Можно сделать вывод, что с увеличением диаметра нанотрубки удельное сопротивление уменьшается, а проводимость – увеличивается. При этом для обоих образцов МУНТ наблюдается идентичное изменение удельного сопротивления: при значении частоты тока 20000 Гц виден резкий скачок значения удельного сопротивления.

Было установлено, что состав, давление прессования и способ химической обработки углеродных наноматериалов существенно влияют на электрическую проводимость компактов. Кроме того, значительное влияние на транспортные свойства компактов оказывал размер частиц, который у УНВ несколько выше, поскольку для их выращивания использовали высокопроцентные катализаторы, что приводило к образованию гранул, состоящих из переплетенных углеродных нановолокон.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

#### Литература:

1. T.K. Nguyen, A.G. Bannov, M.V. Popov, J.-W. Yun, A.D. Nguyen, Y.S. Kim, High-temperature-treated multiwall carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2018). doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.081.
2. I.S. Berdyugina, Y.P. Steksova, A.A. Shibaev, E.A. Maksimovskii, A.G. Bannov, Thermal degradation of epoxy composites based on thermally expanded graphite and multiwalled carbon nanotubes, *Russ. J. Appl. Chem.* 89 (2016). doi:10.1134/S107042721609010X.
3. A.G. Bannov, O. Jašek, A. Manakhov, M. Márik, D. Nečas, L. Zajíčková, High-Performance Ammonia Gas Sensors Based on Plasma Treated Carbon Nanostructures, *IEEE Sens. J.* 17 (2017). doi:10.1109/JSEN.2017.2656122.

## ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ (I) С $\beta$ -ДИКЕТОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

<sup>1,2</sup>Ю. В. Лобастова, <sup>2</sup>К.И. Караковская, <sup>2</sup>Е.С. Викулова

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
г. Новосибирск, 1999lyv@gmail.com

*В данной работе представлен синтез летучих комплексов иридия (I) и изучено влияние нейтральных и анионных лигандов на термические свойства. Соединения охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Термические свойства изучены методом ТГ, измерены температуры плавления на столике Кюфлера. Получен качественный ряд летучести:  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$  (223°C) <  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})]$  (210°C) <  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$  (205°C) <  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$  (181°C) <  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  (171°C).*

*In this work, the synthesis of volatile iridium (I) complexes is presented and the effect of neutral and anionic ligands on thermal properties is studied. The compounds were characterized by elemental analysis and IR spectroscopy. Thermal properties were studied by thermogravimetric analysis, melting points were measured on the Kofler stage. A qualitative series of volatility was obtained:  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$  (223°C) <  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})]$  (210°C) <  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$  (205°C) <  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$  (181°C) <  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  (171°C).*

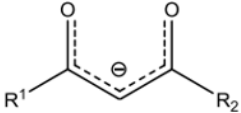
В настоящее время благодаря своим уникальным свойствам иридиевые покрытия находят широкое применение в автомобильной промышленности и медицине. Одним из методов получения иридиевых покрытий является МОСВД (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition). Данный метод получил широкое распространение благодаря возможности контролировать толщину и текстуру иридиевых покрытий.

Важную роль в процессах МОСВД играют прекурсоры, которые позволяют управлять свойствами получаемых покрытий. Одними из распространенных прекурсоров благородных металлов являются комплексы с  $\beta$ -дикетонатными лигандами по причине их термической стабильности, приемлемой летучести, невысокой токсичности и возможности изменения термических свойств соединений в широком диапазоне. Соединения Ir(III) с данными лигандами изучены в большей степени, однако их синтез приводит к малым выходам или требует использование чрезвычайно агрессивных реагентов: молекулярного фтора и фтороводородной кислоты. Решением может быть переход к  $\beta$ -дикетонатным комплексам Ir(I). Однако данные соединения малоизучены, что ограничивает их использование в МОСВД процессах. Таким образом, систематическое исследование  $\beta$ -дикетонатных комплексов иридия является актуальной задачей.

Целью данной работы является синтез, характеристика и изучение термических свойств циклооктадиеновых и карбонильных комплексов иридия (I) с β-дикетонатными лигандами.

Синтез соединений  $[\text{Ir}(\text{Q})_n(\text{L})]$ , где Q – нейтральный лиганд  $(\text{CO})_2$ , cod – циклооктадиен-1,5), L - β-дикетонатные лиганды (Таблица 1), проводился в инертной атмосфере в аппаратуре Шленка. Комплексы  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{L})]$  получены путем взаимодействия  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  с соответствующим β-дикетонатом натрия NaL, который выделялся на отдельной стадии [1] (L – tfac, hfac, ptac) или синтезировался in situ [2] (L - acac). Комплекс  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  получали карбонилированием соответствующего циклооктадиенового комплекса иридия (I)  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$  [3]. Выходы варьируются в пределах 50-80%.

**Таблица 1 – Обозначения β-дикетонатных лигандов**

Строение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Лиганд	Название
	CH <sub>3</sub>		aca c	ацетилацетон
	CF <sub>3</sub>		hfac	гексафторацетилацетон
	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	tfac	трифторацетилацетон
	t-Bu	CF <sub>3</sub>	ptac	пивалоилтрифторацетон

Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Рассчитанные массовые доли компонентов комплексов соответствуют найденным.

Характеристические полосы валентных колебаний связей C–H проявляются в диапазоне 2815–3040 см<sup>-1</sup>. Наиболее интенсивные полосы в ИК-спектрах находятся в области волновых чисел 1480–1615 см<sup>-1</sup> и соответствуют валентным колебаниям C=C и C=O хелатного цикла. Также наблюдаются полосы в области 1400-1000 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям C-F. У  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})]$  более интенсивные колебания ν(C-H) за счет t-Bu-группы, а у  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$  и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$  – ν(C-F) за счет CF<sub>3</sub>-групп. Интенсивные колебания ν(C-H) у  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$  за счет CH<sub>3</sub>-групп.

Проведен термический анализ полученных β-дикетонатных комплексов иридия (I): измерены температуры плавления и проведен термогравиметрический анализ. Температуры плавления измерены на

столике Кофлера:  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  – 170°C;  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$  – 109°C;  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$  – 117°C;  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$  – 152°C;  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})]$  – 133°C.

Проведен термогравиметрический анализ, кривые потери массы представлены на рисунке 1. В условиях ТГ эксперимента показано, что комплексы  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$  переходят в конденсированную фазу количественно (остаток массы < 2%), а  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ ,  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})]$  и  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$  – с частичным разложением (потеря массы 97,2%, 96% и 87,5% соответственно).

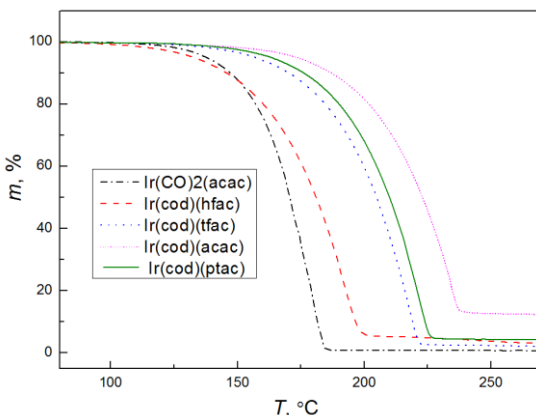


Рис. 1 – Кривые потери массы соединений

На основании 50% потере массы построен качественный ряд летучести:  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})]$  (223°C) <  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{ptac})]$  (210°C) <  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{tfac})]$  (205°C) <  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$  (181°C) <  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$  (171°C). Показано, что в случае ацетилацетонатных комплексов наибольшей летучестью обладает соединение с карбонильным лигандом  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ . Среди соединений  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]$  наиболее летучим является соединение с наибольшим количеством атомов фтора –  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ .

#### Литература:

1. Gerfin T. et al. Growth of iridium films by metal organic chemical vapour deposition // *Thin Solid Films*. – 1993. – Vol. 241. – P. 352–355.
2. Xu C. et al. New Precursors for Chemical Vapor Deposition // *Chem. Mater.* – 1998. – Vol. 4756, № 15. – P. 2329–2331.
3. Morozova N.B. et al. Vapor pressure of some volatile iridium(I) compounds with carbonyl, acetylacetonate and cyclopentadienyl ligands // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2009. – Vol. 4796, № 1. – P. 261–266.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{SnO}_2/\text{CaSnO}_3$

<sup>1,2</sup>**А.В. Логинов**, <sup>1</sup>**А.И. Апарнев**,  
<sup>1,2</sup>**Ю.Е. Синельникова**, <sup>1,2</sup>**Н.Ф. Уваров**

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

г. Новосибирск, [aloginov@ngs.ru](mailto:aloginov@ngs.ru)

*Проведен синтез смешанного гидроксида  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , исследованы продукты его термоллиза. Показано, что в результате термического разложения этого соединения при  $600^\circ\text{C}$  образуются наноконпозиты  $\text{SnO}_2/\text{CaSnO}_3$ , состоящие из наночастиц станната кальция и диоксида олова с размерами частиц 80 и 8 нм, соответственно.*

*The synthesis of mixed  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  hydroxide was carried out, and the products of its thermolysis were studied. It is demonstrated that thermal decomposition of this compound at  $600^\circ\text{C}$  results in formation of  $\text{SnO}_2/\text{CaSnO}_3$  nanocomposites consisting of calcium stannate and tin dioxide nanoparticles with particle size of 80 and 8 nm, respectively.*

Наноконпозиты на основе диоксида олова, допированного оксидами переходных металлов, находят широкое применение при создании функциональных материалов с заданными свойствами. Например, подобные конпозиты широко используются в качестве анодных материалов для Li-ионных батарей и различных устройствах автономной энергетики для накопления и преобразования энергии, электродных материалов для суперконденсаторов, газовых и жидкостных датчиков, катализаторов и др. Ранее было показано, что наноконпозиты на основе диоксида олова могут быть получены термоллизом смешанных гидроксидов  $\text{MSn}(\text{OH})_6$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) [1-5].

В настоящей работе в результате термической обработки образца состава  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  были получены наноконпозиты  $\text{SnO}_2/\text{CaSnO}_3$ , проанализирован процесс термоллиза и изучены продукты разложения.

Смешанный гидроксид состава  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  был синтезирован методом химического осаждения из раствора, содержащего 1М  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , раствором аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  при соотношении  $\text{Sn} : \text{Ca} = 1 : 1$  при pH ~10. Полученные свежееосажденные осадки смешанного гидроксида олова и кальция отделяли центрифугированием от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и высушивали при температурах 25-130°C. Термическую обработку

порошка проводили в муфельной печи SNOL 6,7/1300 при температурах 300, 500 и 600 °С в течение 4 ч при каждой температуре.

Микроструктуру и фазовый состав порошков изучали методом рентгеновской дифракции на приборах Bruker D8 Advance и ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Качественную идентификацию образующихся в системе фаз проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match, Version 2.1 и базы данных PDF2.

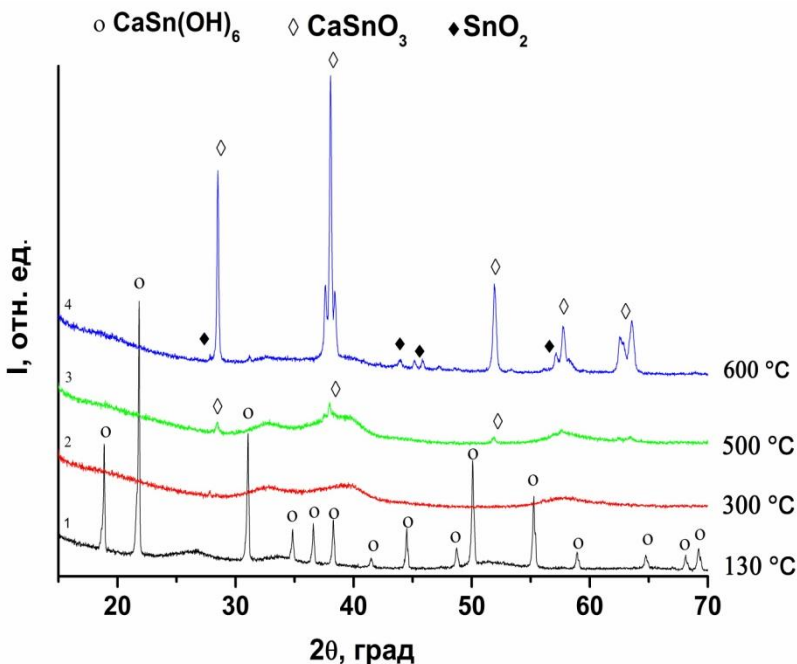


Рисунок 1 - Рентгенограммы исходного  $\text{CaSn(OH)}_6$  (1) и продуктов термолитза, полученных при температурах 300 (2), 500 (3) и 600 (4) °С

Продукт синтеза из водного раствора после осушки представлял собой кубические частицы двойного гидроксида  $\text{CaSn(OH)}_6$  со средним размером 1 мкм. На рисунке приведены рентгенограммы полученного образца  $\text{CaSn(OH)}_6$  (1) и продуктов его термолитза (2-4). Структура исходного образца  $\text{CaSn(OH)}_6$  характеризуется кубической элементарной ячейкой с параметрами, близкими к описанным ранее в литературе (файл PDF2 № 74-367). После дегидратации при 300 °С образец становится аморфным, а после прогрева при 600 °С на рентгенограмме появляются широкие рефлексы, относящиеся

к фазам  $\text{CaSnO}_3$  с перовскитоподобной структурой (файл PDF2 № 75-463) и  $\text{SnO}_2$  со структурой касситерита (файл PDF2 №1-625). Таким образом, при термоллизе образуются наноконкомпозиты  $\text{SnO}_2/\text{CaSnO}_3$ . Оценка с помощью уравнения Шеррера показывает, что наноконкомпозит состоит из наночастиц станната кальция и диоксида олова с размерами частиц 80 и 8 нм, соответственно. Полученные наноконкомпозиты могут быть использованы в качестве дисперсных добавок в функциональные материалы, используемые в качестве твердых электролитов или газовых сенсоров.

*Работа выполнена в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1\_20.*

Литература:

1. Jena H., Kutty K.V.G, Kutty T.R.N. Ionic transport and structural investigations on  $\text{MSn(OH)}_6$  (M = Ba, Ca, Mg, Co, Zn, Fe, Mn) hydroxide perovskites synthesized by wet sonochemical methods // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 88, iss. 1. – pp. 167-179.

2. Cheng H., Lu Z.G. Synthesis and gas-sensing properties of  $\text{CaSnO}_3$  microcubes // Solid State Sciences. – 2008. – Vol. 10, iss. 8. – pp. 1042–1048.

3. Huang F., Yuan, Yuan Z.Y., Zhan H., Zhou Y.H., Sun J.T. Synthesis and electrochemical performance of nanosized magnesium tin composite oxides // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 83, iss. 1. – pp.16-22.

4. Synthesis of  $\text{BaSnO}_3/\text{SnO}_2$  Nanocomposites as Heterogeneous Additive for Composite Solid Electrolytes / A. V. Loginov, Y. G. Mateyshina, A. I. Aparnev, N. F. Uvarov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91, iss. 10. – pp. 1660–1664.

Study of thermal decomposition of hexahydroxostannates(IV)  $\text{MSn(OH)}_6$ , (M = Mg, Sr, Ca) / A. V. Loginov, A. I. Aparnev, N. F. Uvarov // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 25, pt. 3. – pp. 477-479.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ $\text{NiSnO}_3$

<sup>1,2</sup>А.В. Логинов, <sup>1</sup>А.Д. Мочалов, <sup>1</sup>А.И. Апарнев, <sup>1,2</sup> Н.Ф. Уваров

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

г. Новосибирск, [aloginov@ngs.ru](mailto:aloginov@ngs.ru)

*Проведен синтез аморфного прекурсора для получения нанокристаллического станната никеля. Показано, что  $\text{NiSnO}_3$  образуется в*

*результате термического разложения прекурсора при 500 °С и характеризуется размером частиц менее 10 нм.*

*An amorphous precursor was synthesized to produce nanocrystalline nickel stannate. It is shown that NiSnO<sub>3</sub> is formed as a result of thermal decomposition of the precursor at 500 °C and is characterized by a particle size of less than 10 nm.*

Нанопорошки на основе оксида никеля и олова NiSnO<sub>3</sub> используют при создании разнообразных функциональных материалов. Например, композиты на его основе широко используются в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, электродных материалов для суперконденсаторов, различных датчиков и катализаторов [1-3].

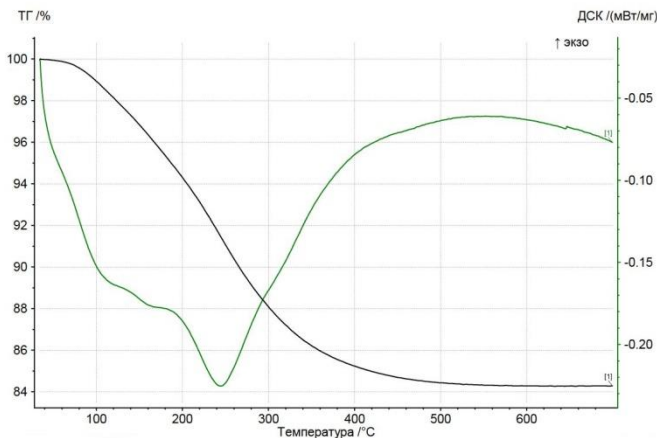
В настоящей работе методом химического осаждения был получен продукт брутто-состава NiO·SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. Данный продукт был синтезирован из раствора, содержащего 0.2M NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, при добавлении 1M раствора гидроксида натрия NaOH при атомном соотношении Ni : Sn = 1 : 1 до pH ~9.

Полученный свежесосажденный осадок отфильтровывали от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и высушивали при 105°C в течение 4 ч в сушильном шкафу. Термическую обработку порошка проводили в муфельной печи SNOL 6,7/1300 при 400 и 600 °С в течение 4 ч при каждой температуре.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на приборе Bruker D8 Advance с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Качественную идентификацию образующихся в системе фаз проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match, Version 2.1 и базы данных PDF2. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с помощью синхронного термоанализатора SNA 449 F/1/1 JUPITER при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере смеси аргона и воздуха.

По данным РФА, продукт осаждения из водного раствора, является аморфным. По данным ДТА в диапазоне температур 50-500 °С наблюдается уменьшение массы вследствие дегидратации образца, сопровождающееся ярко выраженным эндотермическим эффектом





После термической обработки образца при 600 °С на рентгенограмме появляются широкие рефлексы, относящиеся к фазе  $\text{NiSnO}_3$  со структурой перовскита (файл PDF2 № 28-711). Оценка с помощью уравнения Шеррера показывает, что образец состоит из наночастиц оксида никеля с размером менее 10 нм. Полученный материал является перспективным при создании газовых сенсоров [4].

*Работа выполнена в рамках Тематического плана НИИ НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1\_20.*

#### Литература:

1. Facile synthesis of ultrathin  $\text{NiSnO}_3$  nanoparticles for enhanced electrochemical detection of an antibiotic drug in water bodies and biological samples / Annalakshmi M., Sumithra S., Chen S.M., Chen T.W., Zheng X.H. // New journal of chemistry. – 2020. – Vol. 44, iss. 25. – pp. 10604-10612.
2. Perovskite-type  $\text{NiSnO}_3$  used as the ethanol sensitive material / Yude W., Sun X.D., Li Y.F., Zhou Z.L., Wu X.H. // Solid-state electronics. – 2000. – Vol. 44, iss. 11. – pp. 2009-2014.
3.  $\text{NiSnO}_3$  nanoparticles/reduced graphene oxide composite with enhanced performance as a lithium-ion battery anode material / Chen J.J., Zou M.Z., Li J.X., Wen W.W., Jiang L.Q., Chen L.Z., Feng Q., Huang Z.G. // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, iss. 88. – pp. 85374-85380.
4. Green Synthesis of  $\text{NiSnO}_3$  Nanopowder and Its Application as a Hydroquinone Electrochemical Sensor / Athar T., Abdelaal M., Khatoon Z., Kumar A., Razzaq A., Khan A.A., Fouad H., Ansari S.A. t.d. // Sensors and materials. – 2015. – Vol. 27, iss. 7. – pp. 563-573.

# ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАЛЬЦИЕВОГО ГИДРОКСИАПАТИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ СЕРЕБРА

<sup>1</sup>С.В. Макарова, <sup>1,2</sup>Д.Д. Исаев, <sup>1</sup>Н.В. Булина

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН  
<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, isaev@solid.nsc.ru

*Одним из перспективных материалов для медицинского применения является биокерамика на основе гидроксиапатита. Модификация кристаллической структуры гидроксиапатита путем замещения позволяет улучшить имплантационные свойства. Замещение ионов кальция ионами серебра придает материалу бактерицидные свойства. Данная работа посвящена исследованию структурных особенностей Ag-замещенного гидроксиапатита, полученного механохимическим способом при использовании в качестве источника ионов серебра его оксидной и нитратной форм.*

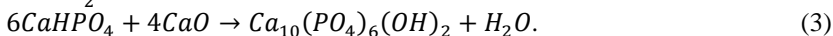
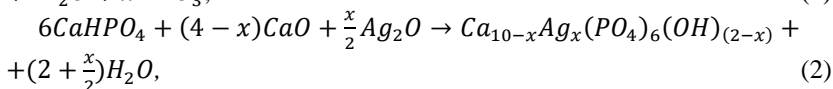
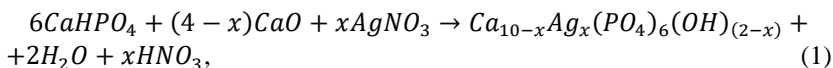
*Hydroxyapatite bioceramic is a promising material for medical application. The hydroxyapatite crystal structure modification improves implantation properties. This modification is the substitution of calcium ions with silver ions. Silver ions substituted adds bactericidal properties to the material. This study considers the structure of the Ag-substituted hydroxyapatite produced by mechanochemical process from oxide and nitrate silver forms.*

Основным компонентом минерализованной ткани (костей, дентина, зубной эмали) является фаза на основе фосфата кальция – биологический [гидроксиапатит](#) ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , биоапатит, ГА), который имеет гексагональную кристаллическую структуру (пространственная группа  $P6_3/m$ ) с параметрами решетки  $a = 9,4214 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,8814 \text{ \AA}$  [1]. Биоапатит, как правило, содержит в своей структуре различные ионы-заместители, занимающие положение ионов кальция, фосфатной группы или гидроксильной [2]. Концентрации этих ионов меняются в широком диапазоне, например, содержание аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  колеблется в интервале 5–7 масс.%, катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  – ~1 масс.%, а катиона  $\text{Zn}^{2+}$  – ~50 ppm [2]. Каждый ион-заместитель играет свою жизненно важную роль в биохимических реакциях и костном метаболизме [2, 3].

Применение синтетического ГА в стоматологии и ортопедии, где опасность инфицирования имплантатов высока, осложняется отсутствием у него антибактериальных свойств [2]. Серебро (Ag) является высокоэффективным ингибитором (антимикробным агентом) для грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также для грибов. Реализация протяженного во времени высвобождения ионов

$\text{Ag}^+$  может быть оптимальным решением описанной проблемы. Основное препятствие при применении  $\text{Ag}$  состоит в поиске эффективных, но не цитотоксичных концентраций для тканей носителя. Обзорные работы [4] показывают, что оптимальное легирование серебром находится ниже порога в 2 ат.%. Причем технология производства  $\text{Ag}$ -замещенного гидроксипатита ( $\text{Ag}$ -ГА) также влияет на его биологическую активность. Покрытия из  $\text{Ag}$ -ГА с содержанием серебра до 1,7 ат.%, синтезированные в плазменной струе, обладают высокими бактерицидными свойствами против *P. aeruginosa*, но при этом имеют цитотоксическое действие на молодые клетки костной ткани – остеобласты человека клеточной линии hFOB 1.19, для которых активируется механизм преждевременного апоптоза. В случае использования порошковых форм  $\text{Ag}$ -ГА, биосовместимость с остеобластами не зависит от содержания  $\text{Ag}$  (в концентрациях до 1,5 ат.%) с сохранением антибактериального действия. Имплантаты  $\text{Ag}$ -ГА уменьшают образование биопленки MRSA, не вызывая артроза (а также других негативных реакций) и не оказывая вредного воздействия на мозг, почки, печень или селезенку [4].

В данной работе синтез образцов  $\text{Ag}$ -ГА проводился механохимическим методом в планетарной шаровой мельнице АГО-2 путем обработки реакционной смеси в течение 30 мин механического воздействия в водоохлаждаемых барабанах. Скорость вращения барабанов составляла 1800 об/мин. Синтез образцов проводился по двум реакциям, где использованы разные источники ионов серебра: в реакции (1) был взят нитрат серебра (I)  $\text{AgNO}_3$ , а в реакции (2) – оксид серебра (I)  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Незамещенный ГА был получен по реакции (3). Порошки исходных реагентов были взяты в стехиометрическом соотношении, в соответствии со следующими схемами реакций, где  $x(\text{Ag}) = 0,2; 0,5$ :



По данным рентгенофазового анализа все синтезированные образцы являются идентичными (рисунок 1, а). Наблюдаемые рефлексы относятся к фазе ГА. Рефлексов примесных фаз не наблюдается. Из таблицы 1 видно, что с повышением концентрации вводимого серебра  $x(\text{Ag})$  параметры решетки ГА увеличиваются. Данную динамику можно

объяснить тем, что значение ионного радиуса вводимого  $\text{Ag}^+$  ( $1,26 \text{ \AA}$ ) больше значения ионного радиуса замещаемого  $\text{Ca}^{2+}$  ( $0,99 \text{ \AA}$ ) [5]. Поэтому при замещении ионов кальция ионами серебра должно происходить увеличение объема элементарной ячейки, что и наблюдается в нашем случае.

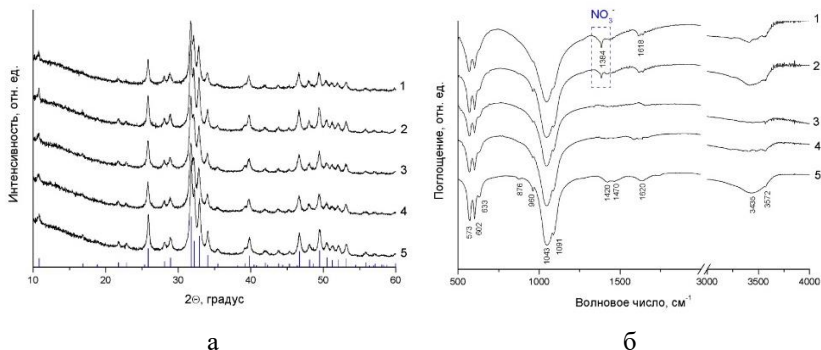


Рис. 1 – Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) синтезированных образцов, полученных: 1 – по реакции (1) для  $x = 0,2$ ; 2 – по реакции (1) для  $x = 0,5$ ; 3 – по реакции (2) для  $x = 0,2$ ; 4 – по реакции (2) для  $x = 0,5$ ; 5 – по реакции (3). Вертикальные линии на рисунке (а) соответствуют штрих-спектру ГА (ICDD, PDF 040-10-6315)

При сравнении параметров решетки ГА между продуктами реакций (1) и (2) можно увидеть, что значения параметров для одинаковых концентраций вводимого заместителя имеют сравнимые величины, следовательно, различия в исходных реагентах никак не влияют на процесс формирования структуры Ag-ГА.

**Таблица 1 – Параметры решетки  $a$ ,  $c$  и ОКР образцов**

Номер реакции	$x(\text{Ag})$	Параметры элементарной ячейки		
		$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	ОКР, нм
(1)	0,2	9,4382(8)	6,8919(6)	26,6(2)
	0,5	9,449(2)	6,895(1)	22,4(3)
(2)	0,2	9,439(2)	6,893(1)	21,4(3)
	0,5	9,441(2)	6,895(2)	21,4(4)
(3)	0	9,434(1)	6,8912(9)	26,9(3)

На ИК-спектрах полученных образцов (рисунок 1, б) наблюдаются полосы поглощения фосфатного тетраэдра и гидроксильной группы структуры ГА: деформационные колебания связей O–P–O ( $573$  и  $602 \text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания связей P–O ( $960$ ,  $1043$  и  $1091 \text{ см}^{-1}$ ),

либрационные ( $633\text{ см}^{-1}$ ) и валентные колебания ( $3572\text{ см}^{-1}$ ) ОН-групп. Видно, что столь малая концентрация вводимого заместителя не оказывает существенного влияния на полосы поглощения, характерные для структуры ГА. Кроме того из рисунка 1 (б) видно, что в структуре незамещенного ГА присутствуют ионы карбоната (полосы при  $876$ ,  $1420$  и  $1470\text{ см}^{-1}$ ), захватываемые из воздуха окружающей среды, и сорбированная вода, выделяющаяся при взаимодействии исходных реагентов (широкие полосы при  $1620$  и  $3435\text{ см}^{-1}$ ). При синтезе, выполненном с введением в систему нитрата серебра по реакции (1), на ИК-спектре появляются полосы анионов  $\text{NO}_3^-$  ( $1384\text{ см}^{-1}$ ), присутствовавшие в исходном реагенте. Очевидно, в данном случае нитратная группа встраивается в структуру формирующегося замещенного ГА, вероятнее всего занимая позиции фосфатной группы (также как и карбонатная группа). ИК-спектры образцов, полученных по реакции (2), полос поглощения  $\text{NO}_3^-$ -группы не имеют, т. к. в этой реакции в качестве источника ионов серебра был взят  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Кроме того, видно, что данные образцы не содержат так же и ион карбоната. Следовательно, образцы, полученные по реакции (2), являются более чистыми, по сравнению с образцами, полученными по реакции (1).

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что механохимический синтез позволяет получить однофазные Ag-замещенные гидроксиапатиты через 30 минут механической обработки смеси реагентов в планетарной шаровой мельнице. В качестве исходного реагента – источника серебра рекомендуется использовать оксид серебра.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект АААА-А17-117030310277-6).

#### Литература:

1. *Elliott J. C.* Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in Inorganic Chemistry – Amsterdam: Elsevier, 2013 – 371 p.
2. *Šupová M.* Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: a review // *Ceramics international.* – 2015. – Vol. 41, N. 8. – P. 9203-9231.
3. Handbook of bioceramics and biocomposites / Ed. by Antoniac I. V. – Berlin: Springer, 2016. – 1386 p.
4. *Tite T. et al.* Cationic substitutions in hydroxyapatite: Current status of the derived biofunctional effects and their in vitro interrogation methods // *Materials.* – 2018. – Vol. 11, N. 11. – P. 2081.
5. *Ю. Ю. Лурье.* Справочник по аналитической химии. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH КОРЫ *BETULA PENDULA*

**В.В. Макуха**

**Новосибирский государственный аграрный университет  
г. Новосибирск, e-mail: [belkiruliat12.09@mail.ru](mailto:belkiruliat12.09@mail.ru)**

*Определено pH коры Betula pendula произрастающей в Новосибирске и Новосибирской области. Выявлена зависимость pH коры березы повислой от антропогенного взаимодействия. С увеличением антропогенной нагрузки на деревья кислотность изменяется в сторону подщелачивания.*

*The pH of the bark of Betula pendula growing in Novosibirsk and the Novosibirsk region was determined. The dependence of the pH of silver birch bark on anthropogenic interaction was revealed. With an increase in anthropogenic load on trees, the acidity changes towards alkalization.*

В эпоху научно-технического прогресса антропогенные воздействия на окружающую среду становятся все более интенсивными и масштабными, в настоящее время вопрос об антропогенном загрязнении окружающей среды стоит очень остро.

Биосфера, частью которой является и сам человек, до недавнего времени еще выдерживала нагрузки антропогенного воздействия на нее. Но загрязнение биосферы и её слоев в отдельности (атмосферы, гидросферы, литосферы) достигло в последние годы значительных размеров, а компенсационные возможности биосферы уже либо нарушены, либо находятся на пределе.

Во многих точках планеты, в том числе и в нашей стране, сложилась критическая экологическая обстановка, которая является одной из главных причин нарушения состояния здоровья человека. В связи с выше перечисленным, встаёт вопрос об оптимизации условий среды. Например для того чтобы улучшить экологию в городе создаются посадки деревьев, основной ролью которых является способность нивелировать неблагоприятные для человека факторы природного и техногенного происхождения. Кроме этого, они выделяют кислород, снижают температуру, силу ветра и шума, повышают влажность воздуха, они способны улучшать среду до комфортной.

Однако высокая степень воздействия негативных антропогенных факторов, присущая урбанизированным территориям, закономерно приводит к ослаблению растительности, преждевременному старению, снижению продуктивности, поражению болезнями, вредителями и гибели насаждений. Древесные растения, оказавшиеся в городских условиях, начинают отставать в росте и развитии, уменьшаются их параметры, рано начинает изреживаться крона. Тем самым городские

насаждения, призванные оздоравливать урбанизированную среду, сами при этом нуждаются в защите. Возникает проблема способов выявления и оценки уровня загрязнения окружающей среды.

Древесные растения, в том числе и береза повислая, широко используются в озеленении городов и являются наиболее чувствительными к изменению различных факторов среды и загрязнению воздуха [2,3].

Самым распространенным деревом в городских условиях является береза повислая (*Betula pendula*) из семейства *Betulaceae*, это потому что она хорошо приспособлена к перенесению низких температур, не страдает от весенних заморозков, мало требовательна к почвам, может расти на бедных песчаных и каменистых почвах, проточных болотах [5].

Береза обладает высокой экологической пластичностью, благодаря этому она приспособляется к экстремальным условиям обитания. Береза может произрастать как в сфагновых болотах, так и в песчаных сухих почвах, при этом у неё изменяет видовой и форменный состав [1, 4]. Березу используют в качестве индикатора состояния окружающей среды.

Одной из методик изучения состояния окружающей среды с помощью березы повислой, является определение рН коры. рН коры в норме должна иметь кислую среду. Данный показатель может изменяться из-за антропогенной нагрузки на деревья.

Целью данного исследования является изучение кислотности коры березы повислой (*Betula pendula*), произрастающей в Новосибирске и Новосибирской области.

Отбор коры проводится по всей окружности на высоте 140–150 см толщиной до 5 мм, после кору высушивали до абсолютно сухого состояния. Затем растительный материал тщательно измельчали, просеивали. После пробоподготовки брали навеску и заливали дистиллированной водой в соотношении 1:10. Затем производили измерения рН, измерения проводились с помощью прибора рН – 150МИ.

Результаты измерений представлены в таблице 1.

**Таблица 1. Значение рН водной вытяжки коры *Betula pendula***

Образцы *	рН
1(контрольный)	5,43±0,01
2	5,55±0,03**
3	5,72±0,05***
4	6,07±0,05***

\* $p < 0,05$ , \*\* $p < 0,01$ , \*\*\* $p < 0,001$

Обозначения\*: 1 – береста *B. pendula*, березовый лес, Чулымский район (НСО); 2 – береста *B. pendula*, березовый колок, Барабинск (НСО); 3 – береста *B. pendula*, березовый колок горд Новосибирск; 4 – береста *B. pendula*, березовый лес Искитимский район.

По результатам исследования установлено, что содержание рН в Барабинском районе в образцах коры березы выше на 12% ( $p < 0,01$ ), чем в Чулымском районе, а в Новосибирске и Искитимском районе на 5% ( $p < 0,001$ ) и 10,54% ( $p < 0,001$ ) соответственно.

На основании данных, полученных в ходе определения рН коры, можно сделать вывод о том, что происходит изменение кислотности коры березы повислой в сторону подщелачивания. Это может быть связано с газообразными выбросами (ТЭЦ, автотранспорт).

Данный показатель может быть использован в качестве индикатора загрязнения окружающей среды.

#### Литература:

1. Иноземцева М.О., Жиров В.К. Морфологическая и физиологическая изменчивость берез в условиях техногенного загрязнения // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2011. – Т. 5, № 2. – С. 47-57.
2. Клевцова М.А., Якунин А.И. Экологическая оценка влияния атмосферных выбросов на кислотность корки березы повислой (*Betula pendula roth.*) // Приволжский научный вестник. – 2016. - №9 (61). – С. 55-57.
3. Кулагин А.А. Древесные растения и биологическая консервация промышленных загрязнителей / А.А. Кулагин, Ю.А. Шагиева; отв. ред. Г.С. Розенберг. – Москва: Наука, 2005. – 190 с.
4. Носик Н.Н., Дерябин П.Г., Исаева Е.И., Копдрашина Н.Г., Лаврухина Л.А., Иноземцев А.Н., Преснова Г.А., Тополева Т.В. Интерферониндуцирующие свойства сухого экстракта бересты и его влияние на экспериментальную инфекцию, вызванную вирусом гепатита С // Вопросы вирусологии. – 2005. – № 5. – С. 29-32.
5. Флехтер О.Б., Медведева Н. И., Карачурина Л. Т, Балтина., Л. А., Зарудий Ф.С., Галин Ф.З., Толстиков Г.А Синтез и противовоспалительная активность новых ацилпроизводных бетулина // Химико-фармацевтический журнал. – 2002. – № 9. – С. 29-32.



# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ НИКЕЛЯ

**Д.В. Марковская, М.Н. Люлюкин, Е.А. Козлова**  
Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск  
[madiva@catalysis.ru](mailto:madiva@catalysis.ru)

*В данной работе синтезированы твердые растворы сульфидов кадмия и цинка, модифицированные сульфидом никеля на поверхности и в объеме катализатора, и исследованы методами рентгенофазового анализа и спектроскопии диффузного отражения. Изучена активность и селективность образцов в реакции фотокаталитического восстановления углекислого газа под действием видимого излучения длиной 450 нм.*

*In this work, solid solutions of CdS and ZnS modified with nickel sulfide on the surface and in the bulk of the catalyst, were synthesized and studied by X-ray diffraction and diffuse reflection spectroscopy. The activity and selectivity of the samples obtained was studied in the reaction of photocatalytic reduction of carbon dioxide under visible light ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ).*

Потенциальным подходом к решению проблемы выбросов парниковых газов является переход к энергетике, опирающейся на возобновляемые энергоресурсы, а также связывание  $\text{CO}_2$  в местах его генерации. В промышленности для химического связывания  $\text{CO}_2$  широко используют процессы гидрирования, протекающие при достаточно высокой температуре. Экономически целесообразно проводить подобные процессы при более мягких условиях. Интересной альтернативой является фотохимическое или фотокаталитическое преобразование  $\text{CO}_2$  в различные продукты восстановления [1], имитирующее функцию природного фотосинтеза растений.

Ранее было показано, что твердые растворы сульфидов кадмия и цинка проявляют активность в процессах фотокаталитического восстановления углекислого газа [2], однако для возможных практических приложений эту величину необходимо повышать. Это можно осуществить путем модификации структуры твердого раствора соединениями никеля, например, NiS [3].

Предварительные эксперименты показали, что наибольшей активностью в целевой реакции обладают твердые растворы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  с мольным соотношением Cd:Zn = 8:2 [2]. В ходе данной работы эти фотокатализаторы были модифицированы сульфидом никеля двумя способами. Первый из них предполагал «объемную» модификацию

(образцы Cd0.8-хb, х – содержание NiS в мол. %), в этом случае синтезировали тройной твердый раствор сульфидов кадмия, никеля и цинка путем осаждения гидроксидов металлов с дальнейшим добавлением избытка сульфида натрия [4]. Второй тип модифицирования структуры исходного твердого раствора представлял собой модификацию поверхности сульфидом никеля (образцы Cd0.8-хs, х – содержание NiS в мол. %). На суспендированный твердый раствор  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$  наносили сульфид никеля путем осаждения нитрата никеля сульфидом натрия [4].

Полученные фотокатализаторы были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии диффузного отражения. Анализ образцов методом РФА выявил наличие фаз смеси двух твердых растворов сульфидов кадмия и цинка  $Cd_{0.91}Zn_{0.09}S$  и  $Cd_{0.20}Zn_{0.80}S$ . Нанесение никеля в малых концентрациях не влияет на порошковые рентгенограммы образцов, приготовленных двумя разными способами. Было показано, что допирование сульфидом никеля приводит к незначительному уменьшению ширины запрещенной зоны образцов от 2.42 до 2.37 эВ.

Фотокаталитическую активность полученных образцов изучали в реакции восстановления  $CO_2$ , результаты проведенных экспериментов показаны на рисунках 1 и 2 [4].

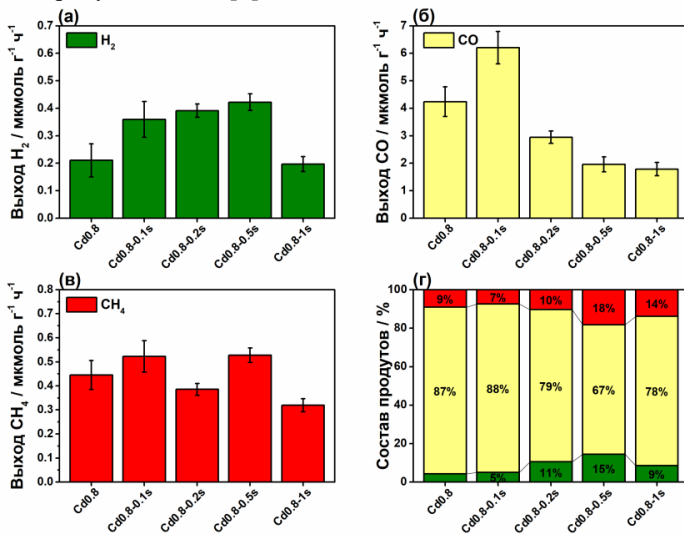


Рис. 1. – Выходы  $H_2$  (а),  $CO$  (б) и  $CH_4$  (в) и распределение продуктов восстановления  $CO_2$  (г) в присутствии фотокатализаторов Cd0.8-хs.

Условия: 1 атм  $CO_2$  с насыщенными парами воды,  $T=25\text{ }^{\circ}C$

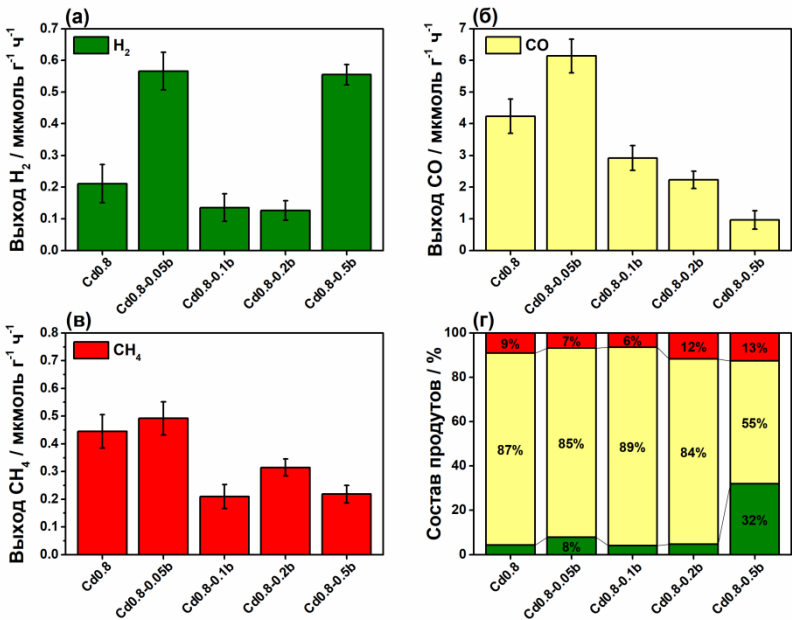


Рис. 2. – Выходы H<sub>2</sub> (а), CO (б) и CH<sub>4</sub> (в) и распределение продуктов восстановления CO<sub>2</sub> (г) в присутствии фотокатализаторов Cd<sub>0.8</sub>-xb.

Условия: 1 атм CO<sub>2</sub> с насыщенными парами воды, T=25 °C

Количественные данные, представленные на рисунках 1 и 2, показывают, что добавление никеля в малых количествах (0.05 ат. % и 0.1 ат. %, соответственно) приводит к росту фотокаталитической активности твердого раствора сульфидов кадмия и цинка. Ранее было показано, что нанесенные частицы сульфида никеля в фотокатализаторе NiS/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S могут служить в качестве переносчиков электронов и тем самым увеличивать активность твердых растворов сульфидов кадмия и цинка в реакции фотокаталитического получения водорода под действием видимого света [3]. Падение скорости образования водорода при мольной доле нанесенного сульфида никеля более 0.1 % объясняется рассеянием света частицами сокатализатора и образованием центров рекомбинации электрон-дырочных пар.

В случае объемной модификации твердых растворов Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S с образованием тройных твердых растворов Ni<sub>y</sub>Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>1+y</sub> увеличение активности происходит за счет формирования новых энергетических

уровней, которые могут служить «ловушками» фотогенерированных электронов, уменьшая рекомбинацию электрон-дырочных пар [3].

Следует отметить, что скорость образования монооксида углерода на уровне 6 мкмоль  $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$  и метана на уровне 0.5 мкмоль  $\text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$  в присутствии образцов 0.1 ат. % (0.1%NiS-Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>S-Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S) и 0.05 ат. % (Ni<sub>0.0005</sub>Cd<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>S<sub>1.0005</sub>-Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S) под видимым светом были выше, чем указанные в литературе значения для подобных систем [5, 6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-03-00775.

Литература:

1. *Remiro-Buenamañana S., García H.* Photoassisted CO<sub>2</sub> conversion to fuels // *ChemCatChem.* – 2019. – Vol. 11, N 1. – P. 342–356.

2. *Kozlova E.A., Lyulyukin M.N., Markovskaya D.V., Selishchev D.S., Cherepanova S.V., Kozlov D.V.* Synthesis of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalysts for gas-phase CO<sub>2</sub> reduction under visible light // *Photochemical & Photobiological Sciences.* – 2019. – Vol. 18, N 4. – P. 871–877.

3. *Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Cherepanova S.V., Kolinko P.A., Gerasimov E.Y., Parmon V.N.* Doping or deposition of NiS on Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S photocatalysts: optimising photocatalytic hydrogen evolution // *ChemPhotoChem.* – 2017. – Vol. 1, N 12. – P. 575–581.

4. *Kozlova E.A., Lyulyukin M.N., Markovskaya D.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Cherepanova S.V., Kozlov D.V.* Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction over Ni-modified Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S-based photocatalysts: effect of phase composition of photocatalyst and reaction media on reduction rate and product distribution // *Topics in Catalysis.* – 2020. – Vol. 63, N 1-2. – P. 121–129.

5. *Li Y.Y., Wei Z.H., Bin Fan J., Li Z.J., Yao H.C.* Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity of Z-scheme CdS/CdWO<sub>4</sub> catalysts constructed by surface charge directed selective deposition of CdS // *Applied Surface Science.* – 2019. – Vol. 483. – P. 442–452.

6. *Bie C., Zhu B., Xu F., Zhang L., Yu J.* In situ grown monolayer N-doped graphene on CdS hollow spheres with seamless contact for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction // *Advanced Materials.* – 2019. – Vol. 31, N 42. – P. 1–6.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕТУЛИНА С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

<sup>1</sup>А.В. Михайловская, <sup>1</sup>С.А. Мызь,  
<sup>2</sup>С.А. Кузнецова, <sup>1</sup>Т.П. Шахтшнейдер

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, e-mail: [mihailovskaya.a@list.ru](mailto:mihailovskaya.a@list.ru)

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
г. Красноярск, [ksa@icct.ru](mailto:ksa@icct.ru)

*Методом механической обработки в мельнице с добавлением небольших количеств растворителей получены смешанные кристаллы бетулина с дикарбонowymi кислотами. Показано, что при нагревании смешанные кристаллы неустойчивы и после потери воды разлагаются с выделением кислоты.*

*The co-crystals of betulin with dicarboxylic acids were prepared by mechanical processing with the addition of small amounts of solvents. It was shown that the cocrystals are unstable upon heating and after the loss of water, they decompose with the release of acid.*

Фармацевтические смешанные кристаллы широко применяются для достижения улучшенных физических и химических свойств лекарственных веществ, таких как стабильность, скорость растворения, биодоступность [1].

Целью данной работы является исследование стабильности смешанных кристаллов бетулина с дикарбонowymi кислотами.

Бетулин (3 $\beta$ ,28-дигидрокси-20(29)-лупен) (Рисунок 1, а) представляет собой пентациклический тритерпеновый спирт C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> лупанового ряда, который получают из коры берёзы. Бетулин проявляет различные виды фармакологической активности, включая противовирусную, противораковую, антибактериальную, противовоспалительную и др. [2]. Основная проблема, возникающая при разработке лекарственных форм бетулина и его производных, – это низкая растворимость бетулина в водной среде, что снижает его биодоступность.

Адипиновая и субериновая кислоты (Рисунок 1, б) – двухосновные предельные карбоновые кислоты, которые широко применяются в фармацевтической промышленности, в том числе для получения смешанных кристаллов различных АФИ.

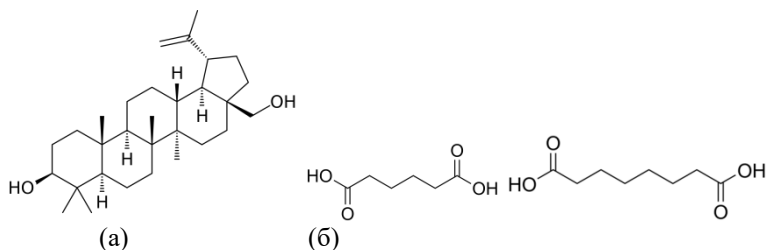


Рисунок 1 – Молекулярные структуры бетулина (а), адипиновой и субериновой кислот (б).

В работе использовали бетулин, полученный в ИХХТ СО РАН (Красноярск) по оригинальной технологии [3]. В качестве второго компонента (соформера) для смешанного кристалла были использованы адипиновая и субериновая кислоты производства «Hebei Welcome Pharmaceutical Co., Ltd» (Китай).

Смеси бетулина с дикарбоновыми кислотами измельчали в шаровой мельнице SPEX 8000 (CertiPrep Inc., США) в стальном барабане ёмкостью 60 мл с шарами из того же материала диаметром 6 мм. Отношение массы образца к массе шаров составляло 1:20, ускорение шара - 8-10 g. Помол с добавлением жидкости выполнялся следующим образом: сначала смеси размалывали в сухом виде в течение 5 минут, а затем добавляли 200 мкл растворителя, и пасту измельчали в течение 10, 15 или 20 минут. Исследование полученных комплексов проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и термического анализа. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8-ADVANCE (Bruker), излучение CuK $\alpha$ . ИК-спектры в диапазоне частот 4000 – 580 см<sup>-1</sup> регистрировали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на Фурье ИК-спектрометре Digilab Excalibur 3100 (США) без прессования образцов. Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) были проведены с помощью системы термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия).

На рентгеновских дифрактограммах смесей бетулина с дикарбоновыми кислотами (адипиновой и субериновой), механически обработанных в присутствии небольших количеств растворителя, исчезают рефлексы исходных соединений и появляются новые рефлексы, что говорит о том, что образуется новый кристаллический материал. Изменения в ИК-спектрах подтверждают образование комплексов.

Исследование методами термического анализа показало, что на ДСК-кривой (Рисунок 2) смешанного кристалла термические эффекты, присущие исходным компонентам, отсутствуют, помимо этого присутствует эндотермический пик в районе 60-100 °С, который относится к удалению воды. Об этом свидетельствует также потеря массы на кривой ТГ в районе 70 °С (Рисунок 3, а). Можно предположить, что в результате механической обработки смеси бетулин - адипиновая кислота образовался трехкомпонентный со-кристалл, а именно гидрат со-кристалла. Исходя из количества удаленной воды для со-кристалла, было установлено, что содержание воды составляет около 0,5 моль H<sub>2</sub>O на 1 моль бетулина.

На кривой ДСК (Рисунок 2) после термического эффекта удаления воды наблюдается интенсивный эндотермический пик с  $T_{max} = 125$  °С, который, предположительно, можно отнести к полиморфному превращению в смешанном кристалле. Действительно, на дифрактограммах смешанного кристалла, снятых с ростом температуры, наблюдаются небольшие изменения в области 110-120 °С.

Судя по наличию нескольких эндотермических пиков на кривой ДСК (Рисунок 2) смешанного кристалла после 150 °С, при этих температурах начинается, по-видимому, диссоциация смешанного кристалла, которая сопровождается сублимацией компонентов, о чем говорит потеря массы на кривой ТГ (Рисунок 3).

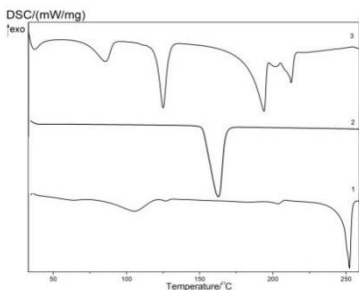


Рисунок 2 – Кривые ДСК бетулина (1); адипиновой кислоты (2); смешанного кристалла бетулин - адипиновая кислота 1:1 (3).

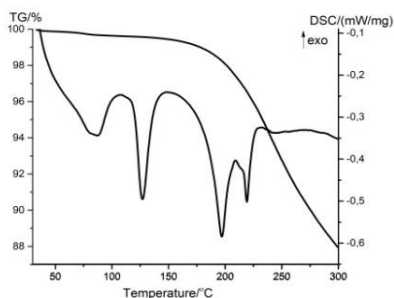


Рисунок 3 – ТГ и ДСК-кривые смешанного кристалла бетулин - адипиновая кислота.

На кривых ДСК смесей бетулина с субериновой кислотой (Рисунок 4) видно, что после механической активации термические эффекты исходных компонентов отсутствуют, что подтверждает их взаимодействие.

При этом ДСК-кривые для мехактивированной и физической смесей отличаются, что также говорит об образовании при механической обработке новой фазы – смешанного кристалла. Наличие эндо-эффектов в области 100-120 °С на ДСК-кривой механически активированной смеси может быть связано с удалением молекул воды из структуры смешанного кристалла, а наличие эндо-эффектов в области 195-215 °С может быть связано с разложением смешанного кристалла.

Таким образом, для смешанных кристаллов бетулина с адипиновой и субериновой кислотами установлено, что при нагревании после удаления молекул воды происходит их разложение.

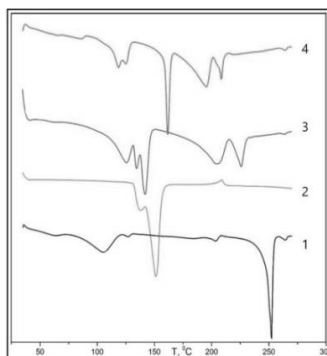


Рисунок 4 – Кривые ДСК бетулина (1); субериновой кислоты (2); физической смеси бетулин - субериновая кислота 1:1 (3); смешанного кристалла бетулин - субериновая кислота (1:1) (4).

#### Литература:

1. Pharmaceutical solvates, hydrates and amorphous forms: A special emphasis on cocrystals / A.M. Healy, Z.A. Worku, D. Kumar, A.M. Madi // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* - 2017. – V. 117. – P.25-46.
2. Betulin and its derivatives - precursors of new drugs / M. Drag-Zalesinska, S. Borska // *World Scientific News.* - 2019. – V. 127. – P.123-138.
3. Патент 2264411 С1 Российская Федерация. Способ получения бетулина / С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, А.Г. Михайлов, В.А. Левданский. – 2004122661/04; заявл. 23.07.2004, опубл. 20.11.2005, Бюлл. 32.



## МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ДРЕВНЕЙ КЕРАМИКИ

М.М. Мухамедова, Г.В. Пашкова  
Иркутский государственный университет  
Институт земной коры Сибирского отделения Российской  
академии наук, г. Иркутск  
[m.mukhamedova2017@vandex.ru](mailto:m.mukhamedova2017@vandex.ru)

*Для изучения элементного состава древней керамики использованы рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением и рентгенофлуоресцентный анализ с волновой дисперсией. Апробированы различные способы подготовки проб, ориентированные на анализ малых навесок измельченной керамики с целью сохранения материала. Оценены случайная и систематическая составляющие погрешности анализа.*

*Wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis and total-reflection X-ray fluorescence analysis were applied to study the elemental composition of ancient ceramics. Various sample preparation techniques of small amounts of crushed ceramic samples were compared in order to preserve the material. Random and systematic components of the analysis error were estimated.*

В современных археологических исследованиях широко используются различные методы анализа, в том числе рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), который позволяет одновременно определять широкий круг элементов, обладает высокой экспрессностью и производительностью. В данной работе с целью определения элементного состава керамики использованы методики РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО) и РФА с волновой дисперсией (РФА ВД), позволяющие анализировать малые навески измельченного материала. Объектом исследования являлись фрагменты керамики эпохи позднего неолита стоянки-могильника Поповский Луг (район поселка Качуг, верховье реки Лены, Россия).

*Методика РФА ПВО.* Измерения проводили с использованием спектрометра S2 Picofox (Bruker GmbH, Германия). Пробы готовили в виде суспензий: 20 мг измельченной керамики (размер частиц менее 10 мкм) смешивали с 2 мл 1 % раствора поверхностно-активного вещества Triton X-100, добавляли внутренний стандарт (Ga). После перемешивания 10 мкл суспензии наносили на кварцевую подложку и высушивали. Расчет концентраций элементов проводили способом внутреннего стандарта. При определении элементов в низкоэнергетической области спектра для учета эффектов поглощения

использовали градуировочные функции, построенные с помощью стандартных образцов осадочных горных пород.

*Методика РФА ВД.* Измерения выполняли с помощью спектрометра S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), укомплектованного коллиматорной маской для анализа образцов малого диаметра (до 8 мм). Для подготовки проб использовали прессование малых навесок (250 мг) на подложке из борной кислоты; для построения градуировочных характеристик – стандартные образцы донных отложений, изверженных горных пород, сланцев и почв.

Описанные выше методики ранее были использованы при определении макро- и микроэлементов в пробах донных отложений ограниченной массы [1, 2]. Несмотря на то, что донные отложения и керамика имеют схожий состав матрицы, проведена дополнительная оценка случайной и систематической составляющей погрешности результатов анализа керамики, результаты которой представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Оценка случайной и систематической погрешности**

Элемент	РФА ВД		РФА ПВО	
	$V_{\Sigma}$ , %	$V_{КС}$ , %	$V_{\Sigma}$ , %	$V_{КС}$ , %
Na <sub>2</sub> O	2.0	24	н/и	н/и
MgO	0.9	20	н/и	н/и
SiO <sub>2</sub>	0.3	11	н/и	н/и
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	8	7.1	4
K <sub>2</sub> O	0.4	12	6.0	6
CaO	0.8	6	5.8	10
TiO <sub>2</sub>	1.8	22	10	25
MnO	1.0	9	7.5	11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	8	6.5	7
Ni	6.1	7	6.9	19
Zn	2.1	25	6.2	22
Rb	10	7	9.7	14
Sr	6.8	25	8.7	17

н/и – не измеряли (Na и Mg – из-за отсутствия вакуумного режима в спектрометре РФА ПВО; Si – входит в состав материала подложки)

Для оценки случайной составляющей погрешности для проведения РФА ВД приготовили 5 таблеток; для проведения РФА ПВО – 5 суспензий, из каждой суспензии – три высушенных аликвоты. Чтобы учесть воспроизводимость измерений, один излучатель измеряли 5 раз. Как видно из таблицы 1, случайная составляющая погрешности ( $V_{\Sigma}$ ) при РФА ПВО анализе выше для большинства элементов, для Ni, Rb и Sr для обоих методов получены сопоставимые значения. Величина  $V_{\Sigma}$  в случае РФА ПВО зависит от размера частиц и однородности порошка, стабильности суспензии, распределения внутреннего стандарта и случайных процессов при отборе и высушивании аликвоты.

Стандартные образцы состава керамики у нас отсутствуют, поэтому для контроля правильности результатов анализа керамики использовали: для породообразующих элементов - методику РФА ВД с подготовкой проб сплавлением малых навесок [1], для микроэлементов – методику масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с подготовкой проб кислотным разложением [3]. На рисунке 1 в качестве примера для 8 образцов сопоставлены результаты определения кальция (в пересчете на оксид CaO) и никеля, полученные предлагаемыми методиками РФА и методиками сравнения.

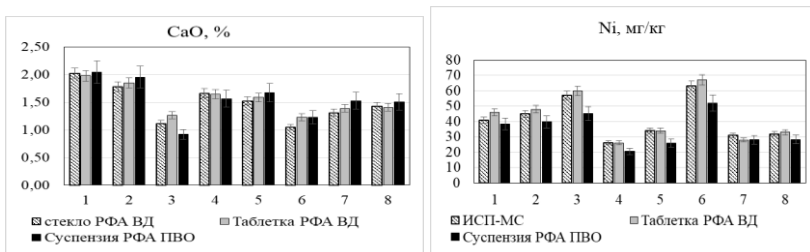


Рис. 1. Сопоставление данных, полученных для CaO и Ni, предлагаемыми методиками РФА и методиками сравнения

В таблице 1 приведены значения коэффициентов вариации ( $V_{KC}$ ), показывающие расхождения между данными, полученными контролируруемыми методиками и методиками сравнения. Как видно из таблицы, значение  $V_{KC}$  не превышает 25 % как для результатов РФА ВД, так и для РФА ПВО.

С помощью методик РФА ПВО и РФА ВД проанализировали 20 фрагментов керамики. Получено, что содержания породообразующих оксидов в образцах керамики варьируют в следующих пределах: SiO<sub>2</sub> – 56-72 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11.5-17.2 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3.8-6.2 %, K<sub>2</sub>O – 1.6-3.7 %, CaO – 0.91-2.50 %, MgO – 0.71-1.50, Na<sub>2</sub>O – 0.55-1.47, TiO<sub>2</sub> – 0.54-0.92 %, MnO

– 0.03-0.29 %. Отмечены вариации микроэлементного состава: Ni – 26-63 мг/кг, Zr – 44-112 мг/кг, Rb – 67-108 мг/кг, Sr – 108-225 мг/кг. Полученные данные использованы для разделения образцов керамики на группы с помощью метода главных компонент, выполненного в программе Statistica 10.

Описанные в работе методики являются экспрессным, не требуют большого количества реактивов и разложения матрицы пробы и могут быть использованы для характеристики элементного состава фрагментов керамики малой массы.

#### *Благодарности.*

Автор выражает благодарность Чубарову В.М. за помощь в обсуждении результатов. Демонтеровой Е.И., Шергину Д.Л., Михеевой Е.А. за предоставленный для исследований материал керамики. Работа выполнена с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-78-10084).

#### Литература:

1. Определение основных породообразующих элементов, стронция и циркония рентгенофлуоресцентным методом для геохимической характеристики донных отложений / А.А. Амосова, В.М. Чубаров, Е.В. Канева, Ю.Н. Маркова // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, № 1. – С. 16-24.

2. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules / G.V. Pashkova, V.M. Chubarov, T.F. Akhmetzhanov, A.N. Zhilicheva, M.M. Mukhamedova, A.L. Finkelshtein, O.Y. Belozeroва // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2020. – Vol. 168. – 105806.

3. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion / S.V. Panteeva, D.P. Gladkochub, T.V. Donskaya, V.V. Markova, G.P. Sandimirova // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. - 2003. - Vol. 58. - P. 341-350.

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА НА ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИТА НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

<sup>1,2</sup>О.Н. Новгородцева, <sup>1,2</sup>А.В. Логинов

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

г. Новосибирск, e-mail: o.novgorodceva@corp.nstu.ru

*Электрохимическое образование и восстановление оксидов на поверхности золотого электрода, а также процесс окисления сульфита натрия были изучены методами вольтамперометрии в зависимости от pH растворов серной кислоты, щелочи и в буферном растворе Бриттона - Робинса (pH=2÷14).*

*Electrochemical formation and reduction of oxides on the surface of gold electrode and the oxidation of sodium sulfite were studied by means of voltammetry depending on pH (pH=2÷14) in the solutions of sulfuric acid, alkali, sodium sulfate, and Britton-Robinson buffer.*

Электрохимическое окисление сульфит-ионов ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) и диоксида серы ( $\text{SO}_2(\text{aq})$ ) интенсивно изучается в связи с промышленными возможностями этого процесса [1]. Особый интерес вызывает окисление этих соединений на электродах из благородных металлов, т.к. эти металлы проявляют высокую каталитическую активность. Исследования на золотых электродах выполнялись в работах [2-4]. Результаты исследований показывают, что для этой системы характерна сложная комбинация нескольких процессов: окисление указанных соединений S(IV) и образование оксидных пленок золота. Кислотность раствора является одним из факторов, которые влияют на процесс формирования оксидной пленки на золотом электроде [5]. В растворах с разными значениями pH не одинаковы как область потенциалов образования оксидов, так и их состав. Кислотность раствора оказывает влияние не только на процессы образования оксидов на поверхности золотого электрода, но также и на количественный и качественный состав реагентов в объеме раствора, который содержит сульфит натрия.

Вольтамперометрией на обновляемом золотом электроде исследован процесс окисления сульфита при изменении pH раствора в интервале от 2 до 14. Результаты показывают, что в растворах с величинами pH в области примерно от 2 до 11 измеренные вольтамперограммы одинаковы (рис.1), т.е. скорость процесса не зависит от кислотности и парциального состава сульфитных частиц в растворе. Этот результат согласуется с реакцией димеризации ионов сульфита:

$2\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2e^-$  с образованием дитионата. В области рН от 11 до 14 (рис.2), по мере увеличения рН наблюдается смещение потенциала окисления сульфита и уменьшение величины тока. Этот результат согласуется с реакцией прямого переноса кислорода  $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$  с образованием сульфата. Изменение механизма реакции окисления сульфита происходит при изменении рН раствора в диапазоне от 11 до 12.5 (рис.2, пунктир), наблюдается в узкой области потенциалов (между 0.6 В и 0.8 В) и сопровождается аномально резкими изменениями измеряемого тока.

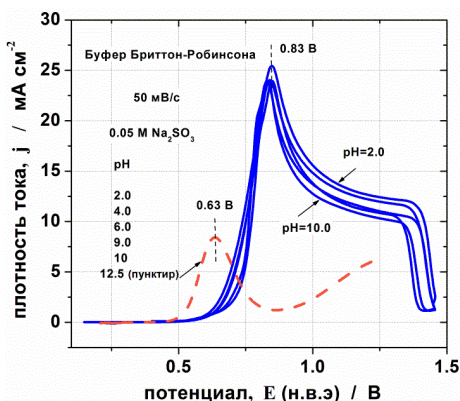


Рис.1 - Вольтамперограммы, измеренные в растворах 0.05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Величины рН изменяются в диапазоне  $2 \leq \text{pH} \leq 10$  (сплошная). Остальные условия измерений приведены на графике.

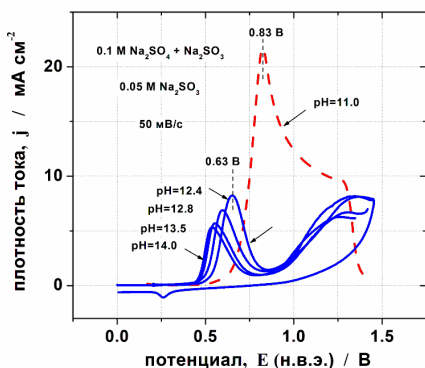


Рис. 2–Вольтамперограммы, измеренные в растворах 0.05 М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Величины рН изменяются в диапазоне  $12.4 \leq \text{pH} \leq 14$  (сплошная). Остальные условия измерений приведены на графике.

*Работа выполнена в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1\_20.*

Литература:

1. J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, S-E. Lindquist, The electrochemical oxidation of aqueous sulfur dioxide: A critical review of work with respect to the hybrid sulfur cycle, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 573-591.
2. E.T. Seo, D.T. Sawyer, Electrochemical oxidation of dissolved sulphur dioxide at platinum and gold electrodes, *Electrochimica Acta* 10 (1965) 239-252.
3. Z. Samec, J Weber, Study of the oxidation of SO<sub>2</sub> dissolved in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on a gold electrode—I stationary electrode, *Electrochimica Acta* 20 (1975) 403-412.
4. J.A. Allen, G. Rowe, J.T. Hinkley, S.W. Donne, Electrochemical aspects of the Hybrid Sulfur Cycle for large scale hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 11376-11389.
5. Michael J. Nicol, The Anodic Behaviour of Gold. Part I – Oxidation in acidic solution, *Gold Bulletin* 13 (1980) 46-55.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ СИСТЕМ Pd/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

**<sup>1</sup>Д.А. Овчинникова, <sup>2</sup>А. П. Коскин**

**<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет**

**<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН**

**г. Новосибирск, Darya\_nzl@mail.ru**

*В представленной работе синтезированы образцы Pd на графитоподобном нитриде углерода и протестированы их каталитические свойства в модельных реакциях восстановления пара-нитрофенола и окисления CO.*

*In present study we synthesized Pd samples over graphitic carbon nitride and tested their catalytic properties in model reactions of para-nitrophenol reduction and CO oxidation.*

В последние годы, благодаря уникальной электронной структуре активно исследуется графитоподобный нитрид углерода (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Этот углеродный наноматериал содержит высокую долю атомов азота, что делает g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> перспективным для синтеза нанесенных систем с содержанием металлов (Pt, Pd и др.). Образование прочных хелатных комплексов способствует равномерному распределению наночастиц

металлов на поверхности  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , высокой устойчивости материалов к процессам вымывания и агломерации металла на поверхности носителя. На настоящий момент, выделяют “bulk” и “exfoliated” (exf- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) разновидности нитрида углерода. Наибольший интерес представляет exf- $g\text{-C}_3\text{N}_4$  материал, поскольку характеризуется высокой удельной поверхностью ( $>80 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и может эффективно использоваться в каталитических задачах [1]. Предполагается, что благодаря высокой фотокаталитической активности, материалы на основе exf- $g\text{-C}_3\text{N}_4$  могут заменить широко используемые в этой области оксиды металлов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ).  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  материалы достаточно просты в получении и имеют низкую себестоимость.

В представленной работе материалы exf- $g\text{-C}_3\text{N}_4$  тестировались в качестве стабилизирующего носителя для систем Pd/exf- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Синтез носителя осуществлялся методами ультразвуковой обработки водных и спиртовых суспензий bulk- $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; использованием темплатных методик (синтез систем  $g\text{-C}_3\text{N}_4@\text{MgO}$ , с последующим, удалением оксида магния), а также термическая обработка цианурата меламина (сокристалльная методика). В последнем методе на первой стадии синтезируется сокристалл меламина и циануровой кислоты, который, далее, прокаливается при температурах ( $300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 часа) [2].

Синтез нанесенных систем был проведен двумя способами: адсорбция из раствора ионов  $\text{Pd}^{2+}$  и пропиткой образцов exf- $g\text{-C}_3\text{N}_4$  по влагоемкости. Активность полученных катализаторов проверялась в модельных каталитических реакциях восстановления пара-нитрофенола и окисления CO. Конверсию субстрата для первой реакции оценивали фотокolorиметрически по пропускной способности раствора. Процесс окисления CO исследовался на проточной установке окисления оксида углерода, в режиме форсированного термостарения (Рисунок 1).

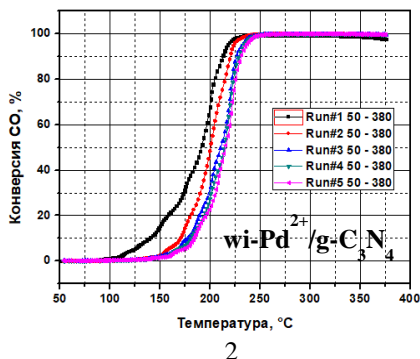
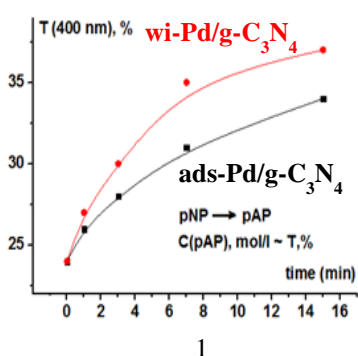


Рис. 1 – Зависимость пропускной способности паранитрофенола от времени (1) и зависимость степени конверсии CO 50% от температуры (2)



При синтезе исходного носителя наиболее перспективной оказалась сокристаллическая методика, так как позволила получить материал с наибольшей удельной поверхностью (85-121 м<sup>2</sup>/г, в зависимости от термической обработки). Согласно результатам модельных каталитических тестов, метод пропитки по влагоемкости оказался наиболее эффективным для синтеза систем Pd/exf-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. За счет высокого содержания атомов азота в исходном носителе, достигалась высокая дисперсность и прочное связывание нанесенного металла.

Литература:

1. Single Atom (Pd/Pt) Supported on Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for Visible-Light Reduction of Carbon Dioxide // Guoping Gao, Yan Jiao, Eric R. Waclawik, and Aijun D. // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – P. 6292-6297. doi: 10.1021/jacs.6b02692.

2. Dante, R. C., Martín-Ramos, P., Correa-Guimaraes, A., & Martín-Gil, J. (2011) // Synthesis of graphitic carbon nitride by reaction of melamine and uric acid // Materials Chemistry and Physics. – 130(3). – P. 1094–1102. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.08.041.

## **МОСVD СИНТЕЗ Pt, Ir – СОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ**

**<sup>1</sup>В.В. Петухова, <sup>2</sup>С.И. Доровских**

**<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет  
<sup>2</sup>Институт неорганической химии им А. В. Николаева СО РАН  
г. Новосибирск, doktor2015@mail.ru**

*Синтез Pt, Ir – покрытий, содержащих фазы твердых растворов Pt<sub>x</sub>Ir<sub>(1-x)</sub> методом химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) из Pt(acac)<sub>2</sub> и Ir(cod)(acac), acac-ацетилацетонато, cod-циклооктадиен. Исследовано влияние условий осаждения, состава покрытий на их микроструктуру.*

*Synthesis of Pt, Ir coatings containing solid solution phases Pt<sub>x</sub>Ir<sub>(1-x)</sub> by chemical vapor deposition (MOСVD) of Pt(acac)<sub>2</sub> and Ir(cod)(acac), acac-acetylacetonato, cod-cyclooctadiene. The influence of deposition conditions and the composition of coatings on their microstructure is studied.*

Высокая распространенность ССЗ (сердечно-сосудистых заболеваний) на протяжении последних десятилетий стимулирует активное развитие кардиологии, что требует улучшения характеристик, существующих и производства новых видов устройств, применяемых для диагностики и лечения. Имплантируемые медицинские электроды

(эндокардиальные электроды для электрокардиостимуляторов, электрофизиологические диагностические электроды, электроды для нейростимуляции и т.п.) широко используются при лечении и диагностике заболеваний сердца и сосудов головного мозга [1, 2].

Показано, что модификация поверхности электродов слоями с развитой (фрактальной структурой) позволяет в значительной степени улучшить функциональные характеристики электродов по детекции сигналов сердце. Платиносодержащие слои являются одними из наиболее востребованных материалов для медицинских устройств, поскольку сочетают в себе такие свойства как высокая биологическая совместимость, коррозионная стойкость при анодном и катодном потенциалах, рентгеноконтрастность, что позволяет врачу контролировать положение электрода во время операции по имплантации или диагностике, низкое омическое сопротивление, оптимальную теплопроводность, устойчивость к процедуре стерилизации.

Для получения платиносодержащих покрытий на медицинские электроды в настоящее время применяют методы электролитического осаждения, магнетронного напыления, физического осаждения из газовой фазы. Вышеперечисленные методы имеют ряд ограничений, в частности в качестве подложек в основном используют планарные электроды (выполненные в виде диска и т.п.), что в случае тенденции к миниатюризации электродов является критичным. Перспективной альтернативой является метод MOCVD, поскольку характеризуется возможностью получения однородных покрытий на объектах сложной геометрической формы (к которым относятся детали электродов), прецизионным многопараметрическим контролем, позволяющим управлять характеристиками получаемого покрытия, высоким коэффициентом использования прекурсора. Применение MOCVD и его комбинации дает возможность получать покрытия нужного состава и структуры при низких (до 250°C) температурах, что актуально для медицинских изделий, выполненных из полимерных материалов. Последние продемонстрировали возможность получения платиновых покрытий с развитой поверхностью на полюсных наконечниках эндокардиальных электродов методом MOCVD с использованием в качестве прекурсора  $Pt(acac)_2$  [3, 4].

Для получения Pt, Ir-содержащих покрытий методом MOCVD впервые была предложена комбинация экспериментально совместимых по термическим свойствам  $Pt(acac)_2$  и  $Ir(cod)(acac)$ . Из предложенной комбинации в окислительной атмосфере ( $O_2 = 1-2$  л/ч) при пониженном давлении (10 Торр) в интервале температур осаждения 310-340°C

получены Pt, Ir–содержащих покрытия с  $x = 0.1-0.85$ . Состав слоев экспериментально задавали как отношение парциальных давлений компонентов (парциальное давление компонентов регулировали изменением температур источников и скоростью подачи газа-носителя). Комплексом физико-химических методов исследовали состав, микроструктуру и анализировали влияние условий осаждения на данные параметры. Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что большинство образцов состоит из фаз твёрдых растворов  $Pt_xIr_{(1-x)}$  на основе ГЦК. В зависимости от условий процесса в качестве побочных фаз наблюдались  $IrO_2$ , Pt. Отношение компонентов в образцах определяли тремя независимыми методами (рентгеновская спектроскопия (РФЭС), волновой дисперсионной спектроскопией (ВДС) и методом РФА (закон Vegarda).

Методами спектроскопии показано, что в интервале составов  $x = 0.5-0.85$  структура  $Pt_xIr_{(1-x)}$  образцов покрытий образована столбами (форма «кинжал») (Рисунок 1а), характерными для слоев металлической платины. Необходимо отметить, что до настоящего времени платино-обогащённые материалы (сплавы и слои) широко используются в медицине.

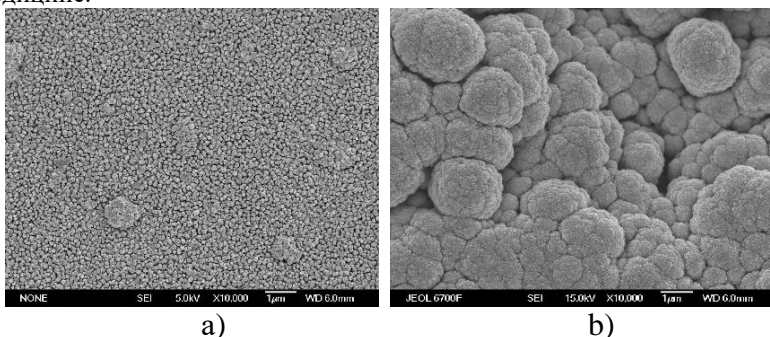


Рисунок 1 – SEM images of  $Pt_{0.7}Ir_{0.3}$ (a) and  $Pt_{0.3}Ir_{0.7}$ (b) samples

Вместе с тем недавние исследования [5] указывают на перспективу использования слоев состава  $Pt_xIr_{(1-x)}$ . В настоящей работе, учитывая данное предположение, были получены также образцы с  $x = 0.1$  до 0.5 и показано, что обогащение иридием приводит к формированию слоев с фрактальной структурой (Рисунок 1б). Данное структурное изменение сопровождается увеличением шероховатости иридий обогащённых покрытий в  $\sim 2$  раза. Увеличение площади поверхности приводит также к значительному росту величин емкости слоев 87 и 154 мКл/см<sup>2</sup> для  $Pt_{0.7}Ir_{0.3}$  и  $Pt_{0.3}Ir_{0.7}$ , соответственно.

Литература:

1. Selvaraj, R. J., Picton, P., Nanthakumar, K., Mak. Endocardial and epicardial repolarization alternans in human cardiomyopathy: evidence for spatiotemporal heterogeneity and correlation with body surface T-wave alternans// Journal of the American College of Cardiology. – 2007. – Vol. 3 N 49. – P. 338-346.
2. Norlin, A., Pan, J., & Leygraf, C. Investigation of electrochemical behavior of stimulation/sensing materials for pacemaker electrode applications II. Conducting oxide electrodes // Journal of The Electrochemical Society. – 2007. – Vol. 7 N 152. – P. 85-92.
3. Gelfond, N. V., Krisyuk, V. V., Dorovskikh, S. I., Kal'nyi, D. B., Maksimovskii, E. A., Shubin, Y. V., Trubin, S. V., Morozova, N. B. Structure of platinum coatings obtained by chemical vapor deposition // J. Struct.Chem. – 2015. – V. 56(6). – P. 1215-1219.
4. Патент 2630400, Российская Федерация. Способ получения покрытий на основе металлов платиновой группы на полюсных наконечниках эндокардиальных электродов / И. Ю. Ильин, С. И. Доровских, Т.В Басова, Н.В Гельфонд, Н.Б Морозова - № 2016117819; заявл. 2016.05.05; опубл. 2017.09.07.
5. Petrossians, A., Whalen III, J. J., Weiland, J. D., & Mansfeld, F. Electrodeposition and characterization of thin-film platinum-iridium alloys for biological interfaces // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – Vol. 5 N 158. – P. 269.

**ЗАМЕЩЕНИЕ ФТОРА В 4,5,6,7-ТЕТРАФТОР-2,1,3-  
БЕНЗОТИАДИАЗОЛЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ  
НУКЛЕОФИЛАМИ И С-НУКЛЕОФИЛОМ**

<sup>1</sup>А.С. Плотникова, <sup>2</sup>А.Ю. Макаров, <sup>1</sup>Э.А. Рейх

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии СО РАН

г. Новосибирск, a.sanzhara@gmail.com

*Нуклеофильным замещением атомов фтора в 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазоле синтезированы 4,11-дифторбензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-ff][2,1,3]бензотиадиазол (1), 10H-4,11-дифтор-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-b]феноксазин (2), 5-(2-аминофенокси)-4,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазол (3) и 2-(4,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазол-5-ил)-пропандинитрил (4). Реакции протекают высокорегииоселективно. Строение соединений 1, 3, 4 подтверждено рентгеноструктурным анализом.*

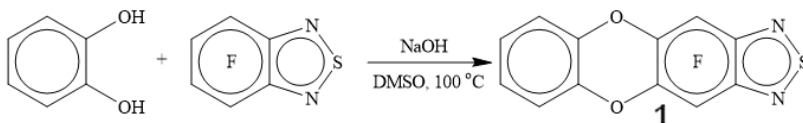
4,11-Difluorobenzo[5,6][1,4]dioxino[2,3-f][2,1,3]benzothiadiazole (**1**), 10H-4,11-difluoro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-b]phenoxazine (**2**), 5-(2-aminophenoxy)-4,6,7-tetrafluoro-2,1,3-benzothiadiazole (**3**) and 2-(4,6,7-tetrafluoro-2,1,3-benzothiadiazol-5-yl)-propanedinitrile (**4**) were synthesized by nucleophilic substitution of fluorine atoms in 4,5,6,7-tetrafluoro-2,1,3-benzothiadiazole. These reactions are highly regioselective. The structure of compounds **1**, **3**, **4** is confirmed by X-ray diffraction.

2,1,3-Бензотиадиазолы представляют интерес как компоненты и структурные блоки функциональных материалов для органической электроники [1; 2], исходные вещества для синтеза разнообразных азотистых гетероциклов, включая обладающие перспективной биологической активностью, в частности, противораковой [3-5]. Атомы фтора в молекуле 2,1,3-бензотиадиазола не только нередко улучшают их ценные свойства, но также дают широкие возможности для синтеза разнообразных производных путём нуклеофильного замещения. Тем не менее, исследование таких реакций фторированных 2,1,3-бензотиадиазолов началось лишь в последнее десятилетие, и до сих пор они изучены только для монофункциональных О- и N-нуклеофилов [3; 5].

В настоящей работе впервые исследованы реакции 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазола с бифункциональными нуклеофилами – пирокатехином и 2-аминофенолом, а также с С-нуклеофилом – анионом малононитрила.

Реакция с пирокатехином в ДМСО при 100 °С с NaOH в качестве основания приводит к 4,11-дифторбензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-f][2,1,3]бензотиадиазолу (**1**) (схема 1). В более мягких условиях (кипячение в ТГФ) также замещаются сразу два атома фтора с образованием соединения **1**, только гораздо медленнее.

Схема 1.



Структура полученного вещества подтверждена спектрами ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$ , а также при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

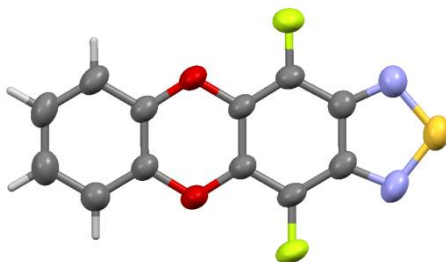
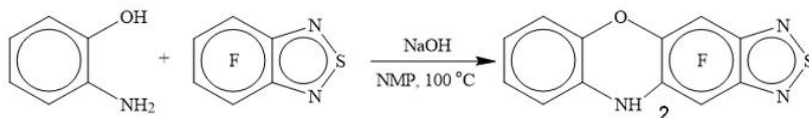


Рис. 1 – Строение 4,11-дифторбензо[5,6][1,4]диоксино[2,3-f][2,1,3]бензотиадиазола (1) по данным РСА

Аналогично, 2-аминофенол в N-метилпирролидоне при 100 °С даёт продукт циклизации 10Н-4,11-дифтор-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-b]феноксазин (2) (схема 2). Его строение было подтверждено спектрами ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$ .

Схема 2.



При кипячении в ТГФ реакция останавливается на стадии замещения одного атома фтора с образованием 5-(2-аминофенокси)-4,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазола (3) (схема 3), строение которого подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 2), а также с помощью ЯМР-спектроскопии ( $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), масс-спектрометрии и элементного анализа.

Схема 3.

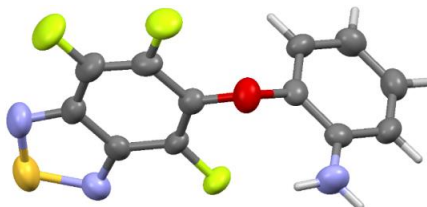
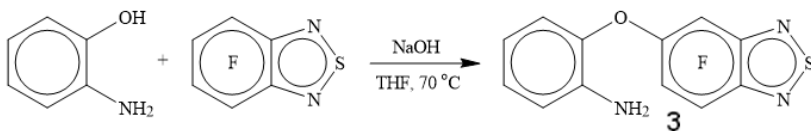
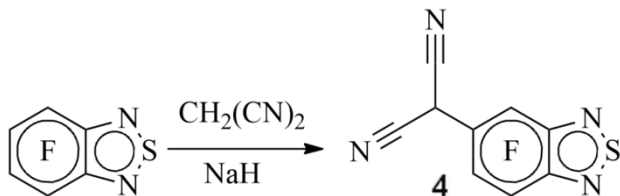


Рис. 2 – Строение 5-(2-аминофенокси)-4,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазола (3) по данным РСА

Реакция 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазола с карбанионом, генерированным из малонитрила действием NaH протекает при комнатной температуре в ТГФ и приводит к 2-(4,6,7-трифтор-2,1,3-бензотиадиазол-5-ил) пропандинитрилу (**4**) (схема 4), строение которого подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 3), а также спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ .

Схема 4.



Для соединения **4** наблюдается сольватохромия, обусловленная, очевидно, прототропной таутомерией: раствор в хлороформе бесцветный, в ацетоне – красный.

Региоселективность замещения фтора во всех случаях высокая, содержание минорных изомеров в реакционной смеси не превышает 6% (по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  и хроматомасс-спектрометрии).

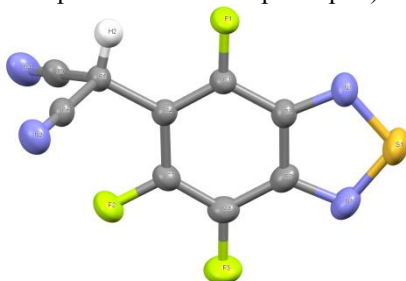


Рис. 3 – Строение 2-(4,6,7-трифторо-2,1,3-бензотиадиазол-5-ил)пропандинитрила (**4**) по данным РСА

#### Литература:

1. Князева Е.А., Ракитин О.А. Влияние структурных факторов на фотовольтаические свойства сенсibilизированных красителем солнечных ячеек // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 10. – С. 1146–1183.
2. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules / В.А.Д. Neto, А.А.М. Lapis, E. N. da Silva Júnior, J. Dupont // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – Vol. 2013, iss. 2. – P. 228–255.

3. Carbocyclic functionalization of quinoxalines, their chalcogen congeners 2,1,3-benzothia/selenadiazoles, and related 1,2-diaminobenzenes based on nucleophilic substitution of fluorine / Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Yu., Makarov A.Yu., Pritchina E.A., Bagryanskaya I.Yu., Vorontsova E.V., Ivanov I.D., Tikhova V.D., Gritsan N.P., Slizhov Yu.G., Zibarev A.V. // J. Fluorine Chem. – 2016. – Vol. 183. – P. 44–58.

4. Halogenated (F, Cl) 1,3-benzodiazoles, 1,2,3-benzotriazoles, 2,1,3-benzothia(selena)diazoles and 1,4-benzodiazines inducing Hep2 cell apoptosis / Prima D.O., Vorontsova E.V., Makarov A.G., Makarov A.Yu., Bagryanskaya I.Yu., Mikhailovskaya T.F., Slizhov Yu.G., Zibarev A.V. // Mendeleev Commun. – 2017. – Vol. 27, iss. 5. – P. 439–442.

5. Fluorine-Containing n-6 and Angular and Linear n-6-n' (n, n' = 5, 6, 7) Diaza-Heterocyclic Scaffolds Assembled on Benzene Core in Unified Way / Prima D.O., Makarov A.G., Bagryanskaya I.Yu., Kolesnikov A.E., Zargarova L.V., Baev D.S., Eliseeva T.F., Politanskaya L.V., Makarov A.Yu., Slizhov Yu.G., Zibarev A.V. // ChemistrySelect. – 2019. – Vol. 4. – P. 2383–2386.

## **К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ПРОЦЕССА СМЕШИВАНИЯ ТОНКО- И НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**А.А. Попова, Р.Э. Алиев, И.Н. Шубин**  
**Тамбовский государственный технический университет**  
**г. Тамбов, alyona.popova.93@list.ru**

*Одним из основных технологических процессов переработки дисперсных материалов является процесс смешивания, исследование которого ведется, как правило, по двум направлениям: определению качества смеси и моделированию процесса смешивания. В представленной работе авторы предприняли попытку систематизации процессов смешивания по принципу преобладающих механизмов движения применительно для тонко- и нанодисперсного материала. Был сделан ряд выводов об особенностях и закономерностях протекающих процессов смешивания дисперсных материалов.*

*One of the main technological processes for processing dispersed materials is the mixing process, the study of which is carried out, as a rule, in two directions: determining the quality of the mixture and modeling the mixing process. In the presented work, the authors made an attempt to systematize the mixing processes according to the principle of the prevailing mechanisms of motion in relation to fine and nanodispersed material. A number of conclusions were made about the features and patterns of the ongoing processes of mixture preparation of dispersed materials.*



Исследованию характеристик тонко- и нанодисперсных материалов, включая промышленные пыли и порошки посвящено большое количество работ, авторы которых отмечают полную аналогию в их поведении и свойствах. При этом одной из наиболее важных проблем, возникающих при переработке этих материалов является приготовление однородных по составу композиций. Это является стимулом к созданию математического описания механики потоков дисперсных материалов и процессов их смешивания, а также разработке и совершенствованию смесительного технологического оборудования, основанных на применении классических подходов в расчете и конструировании оборудования в том числе и для наноиндустрии, как наиболее динамично развивающееся области инновационных материалов и технологий [1-4].

При рассмотрении механизмов процесса смешивания существуют различные классификации и подходы. Классификация процессов смешивания возможна по принципу преобладающих механизмов движения потоков материалов в смесительном оборудовании и является эмпирической. В то время как классификация по систематическим или стохастическим процессам дает информацию о внутренних процессах смешивания дисперсных материалов. Теоретическое рассмотрение этих явлений приводит к количественным практическим результатам [3-6].

Процессы смешивания разного рода дисперсных сред относятся к числу основных технологических процессов. В условиях увеличения объемов и задач промышленного процесса смешивания, повышения требований к качеству продукции, рационализации и механизации процессов изучение процессов смешивания материалов, становится все более важным для сравнительной оценки смесительного оборудования. При этом следует выделить два основных направления исследования: 1) определение качества смешивания, т.е. характеристики изменения состояния смешиваемых материалов; 2) описание процессов смешивания, т.е. описание и объяснение изменения качества смешивания во времени [4-9].

Систематизация процессов смешивания возможна по принципу преобладающих механизмов движения внутри смесителей (Рисунок 1).

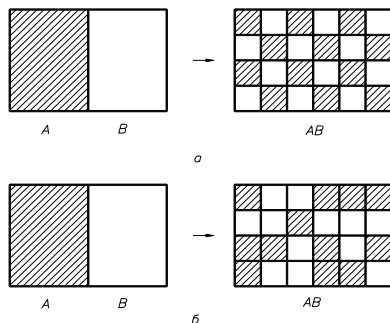


Рис. 1. Схема процесса перераспределения компонентов при приготовлении смеси: а) упорядоченное распределение (идеальная смесь); б) случайное распределение (реальная смесь)

*Смешивание в смеси.* При таком смесеприготовлении внутри материала создается движение, при котором частицы смешиваемых материалов взаимно перемещают друг друга. При этом движение смесительного оборудования или их смесительных, рабочих элементов обычно характеризуется невысокой скоростью вращения, например, в низкооборотных шнековых смесителях.

*Смешивание в центрифугах.* При смешивании в центрифугах из смеси вырываются некоторые количества смешиваемого материала, которые после некоторого перемещения в газовом пространстве смесителя снова падают на поверхность смеси. При этом могут оказывать воздействия либо сила тяжести, либо центробежная сила.

*Смешивание во взвешенном состоянии.* При сравнительно большой скорости вращения смесительных органов из смеси выбрасываются частицы смешиваемых материалов или же возможно всасывание воздуха. Затем сначала накладывается центрифугальное смешивание, смешивание в потоке смеси переходит затем в смешивание во взвешенном состоянии. Такой процесс смешивания присущ пневматическим смесителям.

*Смешивание в суспензированном состоянии.* При смешивании в суспензированном состоянии частицы твердого вещества полностью суспензированы в газовой среде. Эта суспензия может поддерживаться благодаря достаточно большой скорости газового потока или же за счет высокой скорости вращения рабочих лопастей смесителя.

*Смешивание в инерционном состоянии, смешивание в потоках материала.* В данном случае твердые компоненты, смешиваются в пересекающихся (часто многократно) потоках, двигаясь под действием инерционных сил. Эти потоки обычно являются свободно падающими.

*Систематическое смешивание.* Цель всех смесительных механизмов заключается в обеспечении такого распределения частиц смешиваемых компонентов, при котором частицы каждого из твердых компонентов смеси были максимально приближены к частицам другого компонента смеси. Это может происходить наряду с часто возникающими случайными процессами распределения, в систематических процессах. Такие систематические процессы смешивания эффективны в любом статическом смесительном оборудовании. В этом случае потоки смешиваемых материалов разделяются систематически, объединяются в новом сочетании, снова распределяются и т.д.

*Случайное смешивание.* Помимо выше названных систематических процессов смешивания, на качество смешивания положительно влияют и неупорядоченные движения внутри смеси. Такое неупорядоченное смесительное движение в рассмотренном здесь смысле отличается, в общем случае, тем, что взаиморасположение частиц смеси не задано заранее, а случайно. Причем эти случайные движения могут быть описаны на основе теории стохастических процессов.

Таким образом важное значение приобретает подход, предусматривающий рассмотрение поведения частицы (частиц) в потоке или многокомпонентной смеси, с построением, в последующем, математической модели для описания процесса смесеобразования, который для тонко- и нанодисперсных материалов в целом – механический, в результате которого первоначально отдельные компоненты равномерно распределяясь, образуют смесь [6-9].

Эффективность этого процесса будет определяться уровнем определенности поведения дисперсных компонентов от исходного отдельного нахождения до равномерного распределения в готовой смеси. Следовательно по уровню информативности и вероятности получения заданного качества смеси тонко- и нанодисперсных материалов абсолютное большинство процессов смешивания можно охарактеризовать как процессы стохастически – детерминированные. Особенность проектирования этих процессов – необходимость снижения стохастической составляющей влияния на качество смеси свойств исходных компонентов.

Литература:

1. Макаров Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов, М., Машиностроение, 1973. – 216 с.
2. Popova A.A., Tarov D.V., Shubin I.N. Modeling of Mixing Nanopowder Materials when Designing Process Equipment Advanced

materials and technologies. 2019. № 4(16). С. 66-75 doi: 10.17277/issn.2414-4606.

3. *Попова А.А., Шубин И.Н.* Анализ влияния свойств нанодисперсных систем на конструкции технологического оборудования // Известия высших учебных заведений. Машиностроение, 2020. – №7 (724) DOI 10.18698/0536-1044-2020-7

4. Техника и технологии переработки сыпучих материалов / Таров В.П., Пасько А.А., Блинов С.В., Шубин И.Н. // Тамбов, Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. – 86 с.

5. Диагностика физико-механических характеристик наноматериалов /Ткачев А.Г., Пасько А.А., Баранов А.А., Пасько Т.В., Меметов Н.Р. Шубин И.Н.//Ч 1. Тамбов, Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – 96 с.

6. *Пономарев Д.А.* Моделирование процессов смешивания сыпучих материалов в статических поворотных смесителях: дис...канд. техн. наук: 05.17.08, 05.13.01. Иваново, 2006. – 155 с.

7. *Баранцева Е.А., Мизонов В.Е., Хохлова Ю.В.* Процессы смешивания сыпучих материалов: моделирование, оптимизация, расчет // Иваново: ГОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина», 2008. – 116 с.

8. *Симбирцев Н.А.* Основы технологии подготовки дисперсных материалов при переработке энергетических конденсированных систем. В 2 ч. ч.1. Изучение свойств и подготовка дисперсных материалов, М., Эврика, 2006. – 191 с.

9. *Андреанов Е.И.* Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов, М., Химия, 1982. – 256 с.

## **НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ ШПИНЕЛЬ $Li_4Ti_5O_{12}$ : МОРФОЛОГИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПРЕКУРСОРОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

**<sup>1</sup>Е.В. Симоненко, <sup>1,2</sup>Т.М. Зима**

**<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет**

**<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН**

**г. Новосибирск, [liz.simonenko@vandex.ru](mailto:liz.simonenko@vandex.ru)**

*Литий титановую шпинель  $Li_4Ti_5O_{12}$  относят к одному из наиболее перспективных классов анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Этот материал имеет высокую теоретическую емкость, способен сохранять высокий рабочий потенциал в процессе интеркаляции/деинтеркаляции и ионов лития, обладает превосходной стабильностью в ходе циклирования.*

Среди основных недостатков  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  шпинели отмечают низкие значения электронной ( $10^{-13}$  См/см) и литий ионной проводимости. Однако согласно литературным данным, электрохимические свойства  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  шпинели во многом предопределяются методами синтеза, поэтому с целью улучшения проводимости образующегося материала в настоящее время используют различные подходы к её получению.

*Lithium titanium spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  belongs to one of the most promising classes of anode materials for lithium-ion batteries. This material has a high theoretical capacity, is able to maintain a high working potential during the intercalation / deintercalation of lithium ions, and has excellent stability during cycling. Among the main disadvantages of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinels are low values of electronic ( $10^{-13}$  S / cm) and lithium ionic conductivity. However, according to the literature data, the electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel are largely predetermined by synthesis methods; therefore, in order to improve the conductivity of the resulting material, various approaches to its preparation are currently used.*

В настоящей работе сообщается о результатах исследования процессов ионного обмена  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  и химического взаимодействия одномерных протяженных структур  $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$  с водными растворами  $\text{LiOH}$  при различном соотношении компонентов. Изучение процессов ионного обмена и химического взаимодействия проводилось при атмосферном давлении и в условиях гидротермальной обработки компонентов. При атмосферном давлении слоистые структуры выдерживались в течение различных промежутков времени в растворах  $\text{LiOH}$  с концентрацией от 0.5 до 2.5 М при комнатной температуре и при кипячении. Гидротермальная обработка компонентов проводилась при 160 °С в течение 4; 6 и 24 часов. Высушенные порошки прокаливались на воздухе при  $T \leq 1000$  °С.

Результаты проведенных исследований показали, что после обработки полититанатных наноструктур  $\text{Na}_y\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$  при атмосферном давлении полного замещения  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  не происходит. Фазовый состав продуктов гидротермальной обработки зависит от концентрации щелочи и времени термостатирования. В результате гидротермальной обработки структур образуется фаза  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (JCPDS, № 3-1024), прокаливание которой при  $T \geq 500$  °С приводит к образованию шпинели  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Морфология продуктов гидротермального синтеза представлена индивидуальными частицами размером до 250 нм и протяженными структурами длиной до нескольких десятков микрометров. После прокаливания при  $T \leq 800$  °С морфология продуктов сохраняется.

Работа выполнена в рамках тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1\_20.

Литература:

1. Wen S., Li G., Ren R., Li C. Preparation of spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials by spray drying // Mater. Lett. – 2015. – V. 148. – P. 130–133.
2. Леонидов И.А., Леонидова О.Н., Переляева Л.А., Самигуллина Р.Ф., Ковязина С.А., Патракеев М.В. Структура, ионная проводимость и фазовые превращения титаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  // Физика твердого тела. – 2003. – Т.45, №11. – с. 2079 – 2084.
3. Ходяшев Н.Б. Ионообменные свойства и структурные характеристики наноразмерной литийсодержащей фазы катионов на основе диоксида титана // Химия и химич. технология. – 2007. – Т. 50, №12. – с. 112 – 115.
4. Sinha A., Nair S., Sinha P. Single step of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  powder // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – V. 399. – P. 162 – 166.

## ТЕРМОЛИЗ ЦИТРАТА МАГНИЯ КАК ПРЕКУРСОРА ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{MgO}$

<sup>1,2</sup>Ю. Е. Синельникова, <sup>1,2</sup>Н.Ф. Уваров

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

г. Новосибирск, e-mail:yulya.sinelnikova.96@bk.ru

*Нанокристаллический  $\text{MgO}$  является перспективным материалом, применяемым в качестве твердого темплата для создания пористых материалов. В данной работе исследован процесс термоллиза цитрата магния с образованием нанокристаллического  $\text{MgO}$ . На основании данных термогравиметрического, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии выделены стадии термоллиза цитрата магния в атмосфере воздуха и инертного газа.*

*Nanocrystalline  $\text{MgO}$  is a promising material used as a solid template for creating porous materials. In this paper, the process of thermolysis of magnesium citrate with the formation of monocrystalline  $\text{MgO}$  is studied. based on data from thermogravimetric, x-ray diffraction analysis and IR spectroscopy, the stages of thermolysis of magnesium citrate in an atmosphere of air and an inert gas are identified.*

Одним из наиболее перспективных методом синтеза мезопористых углеродных материалов является темплатный метод. Размер пор, толщину стенки и топологическую структуру можно контролировать, изменяя тип темплатного агента [1]. В последние годы было показано, что для темплатного синтеза можно успешно применять твердые темплаты. В качестве твердого темплатного агента можно использовать

MgO, соединение обладающее структурной, композиционной и термической стабильностью. После синтеза MgO легко удалится обработкой кислотами. В работе М. Inagaki и др. [2] было показано, что применение MgO в качестве темплата позволяет получить с помощью простой методики активированный уголь с высокой удельной поверхностью и однородной пористой структурой, причем наночастицы, образованные в результате пиролиза прекурсора, определяли структуру пор получаемых пористых материалов. Темплатный агент MgO можно получать непосредственно в процессе синтеза углеродного материала, вводя в реакционную систему прекурсоры, образующие MgO при термоллизе.

В данной работе в качестве прекурсора, образующего MgO, был использован цитрат магния, полученный при взаимодействии оксида магния и лимонной кислоты. Продукт взаимодействия представлял собой гидрат  $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot xH_2O$ . Для установления точного состава цитрата магния, а именно, содержания воды в нем, был проведен термогравиметрический анализ. В результате анализа по потере массы было установлено количество молекул воды в кристаллогидрате, равное  $x=14$ , что согласуется данными работы [3]. Состав и характеристики продуктов, полученных в результате термоллиза цитрата магния, были изучены с помощью рентгенофазового анализа (Рисунок 1 и 2) и ИК-спектроскопии (Рисунок 3). Согласно этим данным, цитрат магния разлагается в 3 стадии. На первых двух стадиях в области температур 100 - 350 °С происходит полное удаление гидратной воды с образованием аморфных промежуточных продуктов.

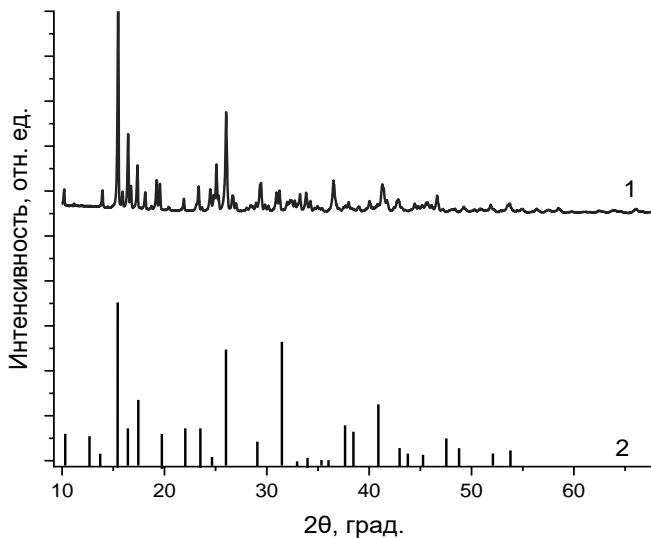


Рисунок 1 – Дифрактограммы исходного образца цитрата магния (1) в сравнении с теоретическими дифрактограммами гидрата  $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 14H_2O$  (файл PDF2 № 1-18) (2)

По данным ИК-спектроскопии (Рисунок 3), образующийся продукт является аконитатом магния  $Mg_3(C_6H_3O_6)_2$ , на что указывает присутствие пиков относящихся к колебаниям карбоксильных групп при  $1420$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ . На последней стадии выше  $400\text{ °C}$  происходит термолит аконитата магния с образованием сначала карбоната магния, а затем нанокристаллического  $MgO$ . Полученные результаты согласуются с ранее полученными данными [3, 4].



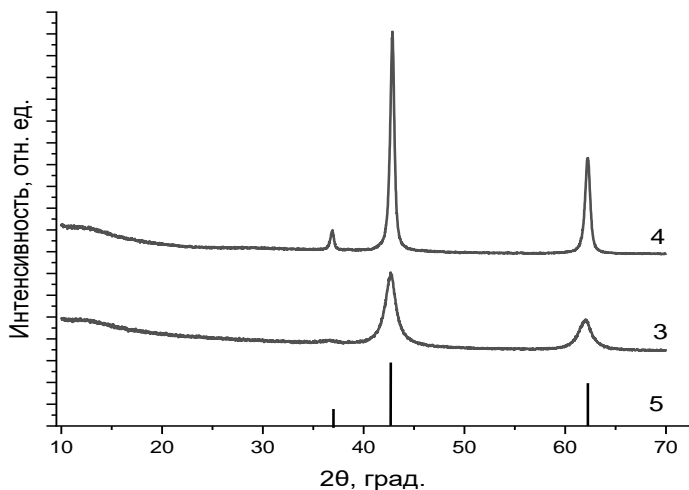


Рисунок 2 – Дифрактограммы цитрата магния прогретого при температурах 450 °С (3) и 550 °С (4) в сравнении с теоретической дифрактограммой для MgO построенной по данным базы данных PDF2 (№ 1-257) (5)

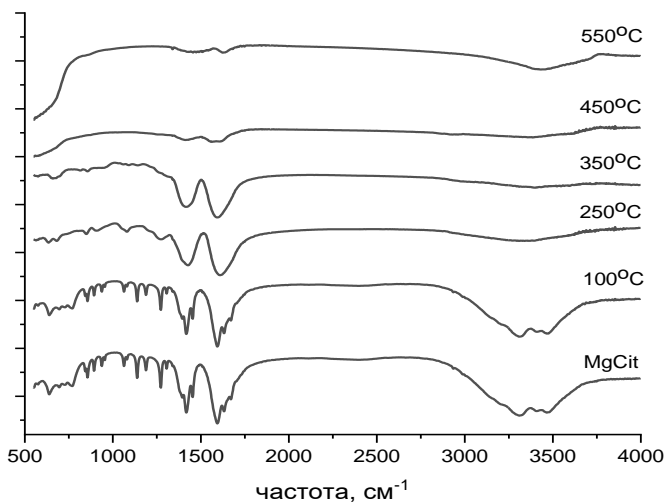


Рисунок 3 – ИК-спектры цитрата магния, а также после его прогрева при 100, 250, 350, 450 и 550 °С.

Полученный оксид магния является нанокристаллическим с размерами частиц около 10 нм. Предварительные исследования показали, что образцы углеродных материалов, синтезированных

пиролизом фенол-формальдегидной смолы в присутствии твердого темлатного агента MgO, полученного in-situ из цитрата магния, обладают высокими значениями удельной поверхности.

*Работа проведена в рамках Тематического плана НГТУ, проект ТП-ХХТ-1\_20.*

Литература:

1. Soft-to-hard templating to well-dispersed N-doped mesoporous carbon nanospheres via one-pot carbon/silica source copolymerization / Q. Kong, L. Zhang, M. Wang, M. Li, H. Yao, J. Shi // Sci. Bull.. 2016. – Vol. 61, iss. 15. – pp. 1195–1201.
2. Templated mesoporous carbons: synthesis and applications / M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, S. Tsujimura, T. Morishita // Carbon. 2016. – Vol. 107. – P. 448–473.
3. Seham A.A. Mansour Thermal decomposition of magnesium citrate 14-hydrate / Thermochemica Acta. 1994. – Vol. 233. – pp. 231 – 242.
4. The nature of MgO precursor decomposition and pore-forming in hard-templating of porous carbon derived from cotton / W. Chen, Y. Zong, Y. Zhou, W. Lu, Y. Zhang, J. Qian // Colloids and Surfaces A. 2019. – Vol. 571. – pp. 160–16.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ ЛОПАСТИ ПРЯМОТОЧНОГО ЦИКЛОНА**

**В.С. Топталов, О.М. Флисюк, О.В. Муратов**  
**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)**  
**г. Санкт-Петербург, ixumuk@mail.ru**

*Предложен подход для расчета профиля лопасти завихрителя прямоточного циклона. Лопасть имеет нулевую кривизну на входе и выходе газового потока и обеспечивает безударный вход и выход газа. С использованием полученного профиля лопасти разработан новый завихритель для прямоточного циклона. Исследовано гидравлическое сопротивление прямоточного циклона и определена эффективность улавливания для пылей дисперсностью 15-40 мкм.*

*An approach for calculating the profile of the swirler blade of the pre-separation cyclone has been proposed. The blade has zero curvature at the inlet and outlet of the gas flow and provides shock-free gas inlet and outlet. Using the obtained blade profile, a new swirler for the pre-separation cyclone is developed. The hydraulic resistance of the pre-separation cyclone is investigated and the trapping efficiency for dust with a dispersion of 15-40 microns is determined.*

Для создания безотходных технологий в первую очередь необходимо добиться снижения количества образующихся отходов. Поэтому для наиболее полного извлечения мелкодисперсных примесей из воздушных и газовых потоков необходимо применение наиболее совершенных конструкций пылеулавливающего оборудования. Особенно актуально это для очистки больших потоков газовых выбросов. Поэтому разработка высокоэффективных пылеуловителей, обладающих эксплуатационной надежностью, большой пропускной способностью и малой энергоемкостью является важной задачей [1].

В связи с этим все больший интерес находят циклоны, особенно прямоточные, из-за существенно низких габаритных размеров, по сравнению с противоточными, но, как правило, проигрывающие им в эффективности очистки. Поэтому важной задачей является разработка новых конструкций прямоточных циклонов, обеспечивающих низкое гидравлическое сопротивление, при достаточно высокой эффективности разделения.

Целью нашей работы являлось получение уравнения профиля лопасти завихрителя прямоточного циклона, минимизирующее как завихрения, так и гидравлическое сопротивление. Обязательным требованием к форме лопасти служил безударный вход потока в межлопастное пространство и выход из него. Под безударным входом и выходом мы понимаем следующее:

1. Касательная к лопасти в точке входа и выхода совпадает с направлением потока;
2. Кривизна лопасти в точке входа и выхода равна нулю.

Первое условие на наш взгляд очевидно. Поясним требование равенства нулю кривизны лопасти в точке входа. До контакта с лопастью набегающий поток движется прямолинейно с постоянной скоростью, следовательно, его ускорение равно нулю. Если кривизна лопасти в точке контакта с ней потока не равна нулю, то скачкообразно возникает центростремительное ускорение, и как следствие, на поток мгновенно действует сила (удар), что приводит к дополнительным затратам энергии и возникновению завихрений потока. Аналогичная ситуация и при сходе потока с лопасти.

Пусть  $y(x)$  – профиль лопасти. Будем искать функцию  $y(x)$  в виде полинома. Искомый полином будет иметь вид:

$$y(x) = \sum_{i=1}^5 a_i x^i$$

Из соображений симметрии дополнительно потребуем, чтобы максимум кривизны профиля лопасти достигался на половине длины профиля лопасти.

При рассмотрении нескольких вариантов построения профиля лопасти, можно остановиться на системе из четырех уравнений. При решении этой системы мы получаем коэффициенты  $a_3$ ,  $a_4$  и  $a_5$  для полинома  $y(x)$ , который является функцией профиля лопасти. Этот профиль имеет наименьшую длину и, следовательно, наименьшие потери на трение. Но при этом его кривизна оказывается наибольшей.

Для прикладного изучения полученного профиля лопаток нами был разработан прямоточный циклон новой конструкции [2]. Циклон состоит из соосно расположенных патрубков для входа и выхода газа. Во входном патрубке установлен лопастной завихритель с профилированными лопатками. Экспериментальные исследования проводились на установке, схема которой приведена на рисунке 1. С помощью центробежного вентилятора 7 запылённый воздух засасывается в верхнюю часть аппарата. После чего он проходит завихритель 1, который образует закрученный поток. За счет возникшей центробежной силы частицы пыли относят к стенкам циклона, где они замедляются и затем попадают в емкость для сбора пыли. Гидравлическое сопротивление всего аппарата измерялось дифманометром 4. Расход воздуха измерялся с помощью диафрагмы 5 и присоединенного к ней дифманометра, регулировался вентилем 6 в пределах от 270 до 900 м<sup>3</sup>/ч.

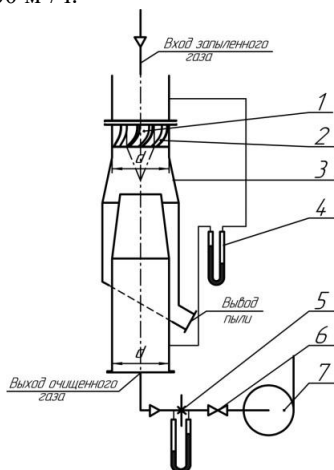


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки

- 1 – завихритель типа «розетка»; 2 – лопасть завихрителя;
- 3 – корпус прямоточного циклона; 4 – дифманометр;
- 5 – диафрагма с присоединенным к ней дифманометром;
- 6 – регулирующий вентиль; 7 – центробежный вентилятор.

Полученные результаты исследований показали, что даже при достаточно высоких скоростях газового потока в таком циклоне, гидравлическое сопротивление аппарата остается небольшим 80 -100 Па, а эффективность пылеулавливания достигает 90%, даже на материалах тонкодисперсного фракционного состава – 15-20 мкм.

Литература:

1. Богословский В.Н., Новожилов В.И., Симаков Б.Д., Титов В.П. Отопление и вентиляция: В двух частях. Вентиляция. / Под ред. д.т.н. В.Н. Богословского. – Москва.: Стройиздат, 1976. - 439 с.

2. Прямоточный циклон: патент 134665 Российская Федерация: МПК<sup>51</sup> В04С 3/00/ О.М. Флисюк, В.С. Топталов Н.А. Марцулевич, О.В. Муратов; заявитель и патентообладатель ООО «ИНТЕХПРОЕКТ». – № 2019136768; заявл. 15.11.2019; опубл. 03.02.2020, Бюл. № 4.

## **МОДЕЛЬ ТРУБЧАТОЙ ПИРОЛИЗНОЙ ПЕЧИ БУТАНА**

**С.Р. Трунов, В.А. Реутов**

**Дальневосточный федеральный университет**

**г. Владивосток, trunov.sr@students.dvfu.ru**

*Создана кинетическая модель трубчатой пиролизной печи бутана в среде UniSim Design в виде каскада реакторов идеального вытеснения, описывающих последовательно конвективную, радиантную и закалочную секции. Дополнительное разбиение радиантной секции на два реактора позволяет описать корректный температурный профиль трубчатой печи.*

*A kinetic model of tube pyrolysis furnace of n-butane in the UniSim Design environment has been created in the form of a cascade of plug flow reactors describing successively convective, radiant, and quenching sections. The additional division of the radiant section into two reactors allows to describe the correct temperature profile of the tube furnace.*

Ранее нами [1] была описана модель печи пиролиза бутана в пакете сетевого лицензионного программного обеспечения "Unisim Design Suite R440", основанная на молекулярном механизме реакций без учета элементарных стадий радикального типа.

Однако трубчатая печь пиролиза – это сложная технологическая установка, оборудованная змеевиком, по которому движется сырье, и камерой сгорания топлива. Традиционно в трубчатых печах пиролиза выделяют две секции: конвективную и радиантную. Конвективная секция – секция печи, расположенная в газоходе и обогреваемая

движущимся потоком горячих дымовых газов. В конвективной секции происходит предварительный нагрев сырья. Радиантная секция – секция печи, в которой происходит непосредственное сгорание топлива и воздействие на подогреваемый объект лучистым теплом, выделяемым факелом. В радиантной секции происходит окончательный нагрев сырья до нужной температуры и протекание реакций. Время нахождения реакционной среды в реакторе обычно составляет 0,05-0,50 с.

Для предотвращения протекания побочных реакций олефинов пирогаз, выходящий из печи, направляется в закалочно-испарительный аппарат (ЗИА), где происходит резкое охлаждение (закалка) пирогаза, которое и приводит к торможению реакций. Данная закалка необходима, так как после выхода из реактора количественный состав пирогаза при высокой температуре может сильно измениться.

Ранее предложенная модель печи [1] была представлена в виде единичного изотермического реактора идеального вытеснения, что очевидно не соответствует реальному положению дел в двухсекционной трубчатой печи. Учитывая тот факт, что температура оказывает существенное влияние на процесс, задание корректного градиента температуры в реакторе может приблизить предложенную модель к реальным процессам.

Модифицированная модель печи пиролиза включает в себя раздельное описание зон предварительного нагрева сырья, поддержания потока при постоянной температуре, а также зоны охлаждения выходящего пирогаза. Для задания наиболее точного градиента температуры радиантная секция в модели разделена на две зоны: зону окончательного нагрева и зону протекания реакций. ЗИА выделили в качестве отдельной секции после печи. Таким образом предложенная модель (рисунок 1) состоит из четырех секций: конвективной (Conv), радиантной нагрева (Rad-1), радиантной реакционной (Rad-2) и ЗИА (TLE).

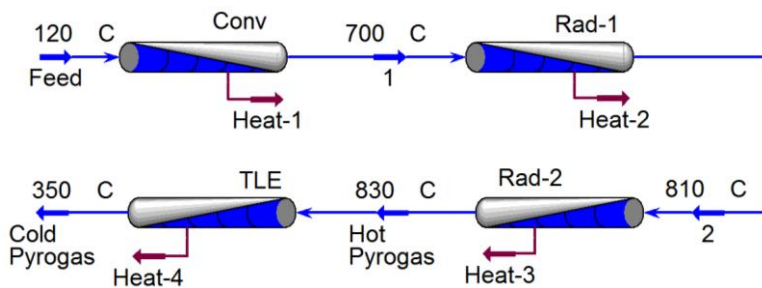


Рис. 1 - Схема смоделированной печи пиролиза

Температурные интервалы в секциях были подобраны основываясь на [2, 3]. В работах описано, что в конвективной секции сырье нагревается от 120 до 700 °С, а затем, в зоне подогрева радиантной секции до необходимой температуры процесса, которая далее поддерживается практически на одном уровне. Однако возможен некоторый перегрев смеси в пределах 20-30 °С.

Отношение объемов конвективной и радиантной секций согласно [4] составило 0,37. Из анализа температурного профиля змеевика радиантной зоны, описанного в работе [3], отношение объемов секции нагрева к секции реакции принято равным 0,29. Для ЗИА объем секции был подобран таким образом, чтобы время пребывания в нем составляло менее 0,10 с, согласно [5]. Значения параметров секций приведено в таблице 1.

**Таблица 1 – Значения параметров секций**

Параметр	Аппарат			
	Conv	Rad-1	Rad-2	TLE
Температура на входе, °С	120	700	810	830
Температура на выходе, °С	700	810	830	350
Давление на входе, кПа	300,0	246,0	213,2	100,0
Давление на выходе, кПа	246,0	213,2	100,0	100,0
Объем, м <sup>3</sup>	118,4	71,9	248,0	100,0
Время пребывания, с	0,602	0,161	0,202	0,060

**Таблица 2 – Составы потоков пирогаза**

Вещество	Поток				
	Pyrogas [1]	Hot pyrogas		Cold pyrogas	
	Масс. доля	Масс. доля	Δ	Масс. доля	Δ
Бутан	0,0269	0,0269	0,0000	0,0252	-0,0017
Пропилен	0,2734	0,2795	0,0061	0,2782	0,0048
Метан	0,1528	0,1564	0,0036	0,1569	0,0041
Этилен	0,4451	0,4348	-0,0103	0,4372	-0,0079
Этан	0,0336	0,0339	0,0003	0,0334	-0,0002
Бутен	0,0271	0,0275	0,0004	0,0274	0,0003
Водород	0,0140	0,0136	-0,0004	0,0137	-0,0003
Пропан	0,0010	0,0011	0,0001	0,0011	0,0001
Ацетилен	0,0206	0,0212	0,0006	0,0217	0,0011
Бутадиен	0,0054	0,0051	-0,0003	0,0052	-0,0002
Бензол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Толуол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Этилбензол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Стирол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Варьируя значения объемов секций, достигли аналогичной базовому опыту [1] степени конверсии бутана. Составы пирогаза до и после ЗИА вместе с отклонениями от состава пирогаза базового опыта, приведены в таблице 2.

Полученные значения массового содержания компонентов пирогаза после печи оказались аналогичны результатам базового опыта [1]. После прохождения через ЗИА количественный состав пирогаза изменился незначительно, что соответствует представлениям о реальных процессах.

Литература:

1. Трунов С.Р., Ануфриев А.В., Реутов В.А. Модель печи пиролиза бутана // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр. в 9 ч. Часть 3. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2019. – С. 146-150.

2. Андреева М.М. Профиль температур печи пиролиза этана // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 4. – С. 80-86.

3. Андреева М.М., Чигвинцева И.Р. Контроль температурного профиля мезевика радиантной секции печи пиролиза // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 19. – С. 57-62.

4. Al-Haj Ibrahim H., Al-Qassimi M. Simulation of heat transfer in the convection section of fired process heaters // Chemical Engineering Journal. – 2010. – Vol. 54, N 1. – P. 33-40. – doi: 10.3311/pp.ch.2010-1.05.

5. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаиш С.Е., Меньщиков В.А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. – М.: Химия, 1987. – 240 с.

## МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ

<sup>1</sup>К.М. Хасенова, <sup>2</sup>С.В. Восмериков

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

г. Новосибирск, kmkhassenova@gmail.com

*В данной работе изучено влияние разных режимов механической активации (МА) на формирование структуры композитов в системах Fe – SiC, Fe – B<sub>4</sub>C, Fe – TiC. Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и мёссбауэровской спектроскопии исследованы механокомпозиты Fe/SiC, Fe/B<sub>4</sub>C и Fe/TiC. Полученные соединения могут применяться в составе многослойных композиционных материалов, используемых при защите от ионизирующего излучения.*



*The influence of different mechanical activation (MA) modes on structure formation of composites in Fe – SiC, Fe – B<sub>4</sub>C, Fe – TiC systems was studied in this paper. Mechanocomposites Fe/SiC, Fe/B<sub>4</sub>C and Fe/TiC were analyzed by x-ray diffraction, electron microscopy and Mössbauer spectroscopy. Obtained compounds can be used as a part of multilayered compositional materials for ionizing emission protection.*

При защите от ионизирующих излучений, образованных совокупностью потоков частиц различной природы: нейтронов, электронов,  $\gamma$ - и рентгеновского излучения традиционно применяются многослойные композиционные материалы.

Для замедления быстрых нейтронов до тепловых применяют вещества с малым атомным номером. Наиболее эффективными материалами являются водородсодержащие вещества: вода, жирные карбоновые кислоты (парафин), полимеры. После того, как быстрые нейтроны замедлились, они могут быть поглощены. Для этой цели применяют материалы с большим сечением поглощения: бор, карбид бора и другие борсодержащие вещества. Для поглощения тепловых нейтронов используются элементы с существенно большей атомной массой и большими сечениями захвата (барн): тантал (21), вольфрам (19), марганец (13.3), титан (6.1), железо (2.5). Сечения рассеяния (барн) тепловых нейтронов для некоторых элементов составляют: никель – 17.5, железо – 11.0, цирконий - 8.0, медь – 7.2, вольфрам и тантал – 5.0. В ядерной энергетике в настоящее время широкое применение нашли карбиды и бориды тяжелых металлов, таких как вольфрам, тантал, гафний, железо, титан и механокомпозиты на их основе [1].

Одним из современных методов получения таких композитов является интенсивная механическая обработка материалов в высокоэнергетических шаровых мельницах, в результате которой формируются порошки с большой контактной поверхностью [2].

Целью работы было изучение влияния режимов механической активации (МА) в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице [3] на формирование структуры композиционных частиц железо/карбид кремния, железо/карбид бора и железо/карбид титана.

Дифракционные исследования показали, что при 10 мин совместной МА фрагментация частиц карбида кремния происходит менее существенно, чем железа, что обусловлено его более высокими прочностными свойствами, и достигает уровня  $L_{SiC} \sim 120$  нм, в то время как  $L_{Fe} \sim 40$  нм.

Методами рентгенофазового анализа и СЭМ исследована эволюция микроструктуры композиционных частиц Fe/SiC (Рисунок 1). Так, при МА в течение 5-10 мин в смеси присутствуют как композиционные частицы Fe/SiC, так и отдельные частицы железа и SiC. Формируемые композиционные частицы Fe/SiC, в которых измельченные разноразмерные (от 1 до 8 мкм) твердые частицы SiC расположены в матрице менее

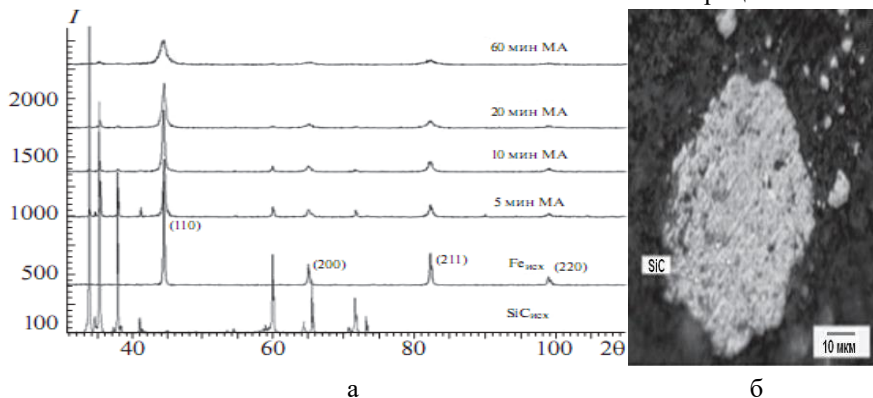


Рис. 1 – (а) Дифрактограммы продуктов механической активации смеси Fe+SiC с различной длительностью обработки; I – интенсивность, отн. ед.;  $2\theta$  – угол Брэгга, град. (б) СЭМ изображение композиционных частиц, полученных при МА в течение 60 мин

твердого компонента железа, имеют широкий размерный диапазон от 8 до 250 мкм. Увеличение длительности МА до 20 мин приводит к полному расходованию железа на образование композиционных частиц размером 8–110 мкм, содержащих включения SiC размером 0.6–5.0 мкм.

Таким образом, процесс формирования композита Fe/SiC проходит следующие стадии: измельчение исходных компонентов с частичным образованием композиционных частиц в широком размерном диапазоне, увеличение количества композиционных частиц с уменьшением их размерных характеристик и измельчением субструктурных компонентов, формирование композиционных частиц в узком размерном диапазоне с гомогенным распределением компонентов по фазовому и размерному составу.

Методом РФА исследовано механохимическое получение композитов Fe/V<sub>4</sub>C. С увеличением времени механической активации существенно уменьшается интенсивность и увеличивается ширина дифракционных пиков  $\alpha$ -железа. Уширенная форма рентгеновских

отражений для  $\alpha$ -Fe свидетельствует как об уменьшении размеров кристаллитов, так и о росте внутренних микронапряжений.

Интенсивность дифракционных пиков  $V_4C$  также значительно уменьшается при МА, и после 40 мин они почти не превышают фон (Рисунок 2). На начальном этапе механической обработки (до 20 мин) смеси Fe +  $V_4C$  скорость разрушения кристаллитов частиц карбида бора выше, чем у железа. Средний размер кристаллитов  $L_{V_4C}$  достигает 150

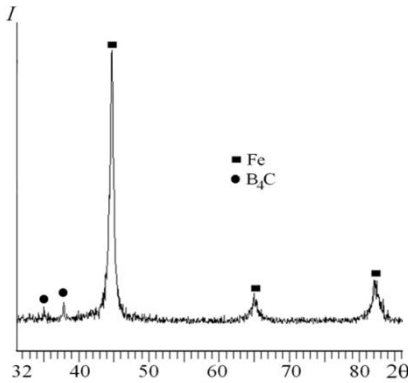


Рис. 2 – Дифрактограмма композита Fe/ $V_4C$ , полученного в результате МА смеси Fe+ $V_4C$  в течение 40 мин.; I – интенсивность, отн. ед.;  $2\theta$  – угол Брэгга, град.

нм при МА в течение 40 мин. Профили дифракционных пиков фазы железа после механической обработки смеси Fe +  $V_4C$  остаются неизменными для МА в течение  $\leq 20$  мин. При МА свыше 20 мин наблюдаются изменения рентгеноструктурных профилей фазы  $\alpha$ -железа, являющиеся результатом межфазного взаимодействия железа с  $V_4C$ . Параметры решетки  $\alpha$ -железа в исследуемой смеси изменяются незначительно.

Механокомпозит Fe с TiC был синтезирован в две стадии: на первой активировали смесь Ti+C в стехиометрическом

соотношении в расчете на формирование устойчивого соединения TiC. После механической активации в течение 4 мин происходит химическое взаимодействие с формированием соответствующего карбида.

По данным рентгенофазового анализа добавление порошка железа к карбиду титана и дальнейшая совместная механическая активация в течение 2 мин приводит к формированию композита Fe/TiC. Наблюдается увеличение параметра решетки железа и уменьшение параметра карбида титана. Средний размер кристаллитов железа составляет  $L_{Fe} \sim 29$  нм. Повышение уровня микронапряжений может свидетельствовать о значительной концентрации дефектов, в то время как уменьшение параметра решетки карбида титана  $a_{TiC}$  обусловлено малым размером кристаллитов  $L_{TiC} \sim 4.6$  нм. В результате механохимического синтеза образуются многокомпонентные композиционные частицы, в которых топологический и композиционный ближний порядок во многом определяет их свойства.

Анализ мёссбауэровского спектра композита Fe/TiC спектра выявил наличие двух фаз:  $\alpha$ -TiFeC и твердый раствор Ti(Fe).

Таким образом, методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и мёссбауэровской спектроскопии изучены механокомпозиты Fe/SiC, Fe/W<sub>4</sub>C и Fe/TiC, синтез которых осуществляли в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. В композиционных частицах Fe/SiC с размерами 8–110 мкм гомогенно распределены включения SiC размером 0.6–5.0 мкм. В системе Fe - W<sub>4</sub>C в ходе механической активации происходит межфазное взаимодействие железа с W<sub>4</sub>C. Композит Fe/TiC получен методом двухстадийного механохимического синтеза. Высокодисперсные порошки карбида титана, образующиеся на первом этапе синтеза при активации высокоэнергетической системы титан-углерод, механохимически сплавляются во втором этапе с частицами порошка железа. Синтез TiC завершается на течение 4 мин механической активации с образованием частиц размером 0.1–0.5 мкм, формирование композита Fe/TiC происходит на течение 2 мин механической обработки карбида титана с железом.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А17-117030310277-6).

#### Литература:

1. *Гульбин В.Н.* Разработка композиционных материалов, модифицированных нанопорошками, для радиационной защиты в атомной энергетике // *Ядерная физика и инжиниринг.* – 2011. – Т.2, №3. – С. 272-286.
2. *Анчаров А.И. и др.* Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. – 424 с.
3. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1986. – 302 с.

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТИОЦИОНАТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д.А. Худяков, Е.М. Турло

Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, GigaDan4ik1999@yandex.ru

*В работе рассматривается технологическая проблема очистки сточных вод от тиоцианатов. Ведущей технологией очистки является не прямое электрохимическое окисление. На электродах генерируется пероксид водорода и его производные интермедиаты. Доказана высокая экономическая и технологическая эффективность процесса.*

*The paper deals with the technological problem of wastewater treatment from thiocyanates. The leading cleaning technology is indirect electrochemical oxidation. Hydrogen peroxide and its derivatives are generated on the electrodes. High economic and technological efficiency of the process has been proven.*

Процесс цианирования золотосодержащего сырья, несмотря на высокую токсичность цианистого натрия, продолжает оставаться основным способом извлечения благородных металлов. Образующиеся при этом сточные и оборотные воды, содержащие простые и комплексные цианиды и тиоцианаты, перед сбросом или повторным использованием необходимо подвергать глубокой очистке от высокотоксичных компонентов.

Применение электрохимического окисления цианидсодержащих стоков позволяет одновременно уменьшить концентрацию вредных веществ и снизить расходы на обеззараживание за счет регенерации реагентов на основе цианистых соединений. В основе способа лежит реакция электроокисления тиоцианат-ионов до цианид- и сульфат-ионов. При низкой концентрации  $\text{SCN}^-$ , превышающей ПДК, но недостаточной для извлечения  $\text{CN}^-$  с целью возврата его в технологию, окисление можно проводить до менее токсичных веществ. Однако недостатком прямого окисления цианидов и тиоцианатов является его сравнительно низкая производительность, ограниченная поверхностью контакта поверхность электрода-раствор. Известно, что деструктивное окисление цианидов и тиоцианатов пероксидом водорода позволяет перевести процесс окисления в гомогенную систему и достигнуть значительного экологического эффекта. Таким образом, сточные и оборотные воды золотодобывающей промышленности являются весьма благоприятным объектом для использования метода непрямого электрохимического окисления активными формами кислорода, генерируемыми на электроде  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , как с целью регенерации

тиоцианата до цианида и его повторного использования в технологии, так и с целью их деструктивного разрушения или перевода в менее токсичные соединения в ячейках с кислородным газодиффузионным катодом и анодами из диоксидов свинца, марганца, олова и платины.

Окисление тиоцианатов проводится с использованием Pt-анода и газодиффузионного катода, генерирующего пероксид водорода из кислорода, в электролитических ячейках. Видимая площадь поверхности газодиффузионного сажевого электрода составляет  $5 \text{ см}^2$ . Выбор щелочной среды обусловлен тем, что технологические растворы после извлечения из них благородных металлов имеют  $\text{pH} \geq 11$ .

Электроокисление тиоцианатов проводится при постоянном токе электролиза 0.10, 0.25 и 0,50 А – в ячейке без мембраны. Объем раствора был 30 мл. Температура электролиза поддерживается в интервале 15-20°C. Эксперименты выполняются на модельных щелочных растворах с начальной концентрацией SCN около 1 г/л, NaOH - 20 г/л.

Известно, что эффективность окисления цианистых соединений пероксидом водорода зависит от ряда факторов, таких как концентрация окислителя и субстрата, pH, температура, наличие акцепторов окисльных радикалов и т. д., и продуктами окисления тиоцианатов могут быть цианаты, ионы аммония, сульфиты или сульфаты, карбонаты и вода[1].

При гомогенном окислении тиоцианатов в объеме католита скорость его окисления будет зависеть от плотности тока на катоде, которая определяет концентрацию пероксида водорода при его электросинтезе[2].

При проведении процесса, наряду с процессом окисления  $\text{SCN}^-$  пероксидом водорода, генерируемым в газодиффузионном электроде, возможно также его прямое окисление на Pt-аноде. Кроме того, на аноде возможно окисление получаемого  $\text{HO}_2^-$ , а также воды или гидроксил-ионов с образованием пергидроксил- и гидроксил-радикалов, которые обладают значительно большей реакционной способностью по сравнению с  $\text{HO}_2^-$ , - ионами.

Необходимо отметить, что при отсутствии в системе пероксида водорода окисление  $\text{SCN}^-$  может идти как на аноде, так и в прианодном слое с участием  $\text{HO}^\bullet$ -радикалов, образующихся по реакциям окисления воды и гидроксил-ионов. В случае, когда в систему вводится пероксид водорода, наиболее вероятно считать, что субстрат окисляется как  $\text{HO}^\bullet$ , так и  $\text{HO}_2^\bullet$ -радикалами, наряду с прямым окислением на аноде[3].

Для подтверждения существования химической реакции субстрата с гидроксильными радикалами проводятся сравнительные исследования

кинетики окисления тиоцианатов при наработке в газодиффузионном катоде  $\text{HO}_2^-$ , и в его отсутствие. В этом случае кислород в газодиффузионный электрод не подают. Электроокисление проводится при токе 0,10, 0,25 и 0,50 А. Результаты этих исследований и рассчитанные значения констант скорости и эффективности деструкции тиоцианатов свидетельствуют о том, что увеличение силы тока электролиза приводит к росту скорости деструкции тиоцианатов как при наличии в системе пероксид-ионов, так и в их отсутствие. Поскольку анализ кинетических кривых показывает первый порядок реакции, то скорость реакции может быть представлена как

$$v = (k_1[\text{HO}^\bullet] + k_2[\text{HO}_2^\bullet])[\text{SCN}^-] = k[\text{SCN}^-],$$

где  $k$ -константа скорости анодного разложения  $\text{SCN}^-$  функцией концентраций  $\text{HO}^\bullet$  и  $\text{HO}_2^\bullet$ . Естественно, что при увеличении тока концентрация этих частиц увеличивается, вызывая повышение скорости окисления тиоцианатов[1].

Появление в системе дополнительного окисляющего агента в виде  $\text{HO}_2^\bullet$  приводит к увеличению как скорости, так и эффективности процесса окисления тиоцианатов. Например, за 30 мин электролиза при токе 0,50 А эффективность составляет 96 %, тогда как при анодном окислении в отсутствие пероксида водорода - 62 %. Скорость и эффективность процесса деструкции тиоцианатов заметно возрастают в присутствии пероксида водорода, генерированного из кислорода в газодиффузионном электроде.

При окислении тиоцианатов в кислой среде в ячейке с сажевым газодиффузионным катодом в присутствии Fe(II) и с платиновым анодом установлено, что скорость и эффективность окисления зависят от концентрации образующегося тиоцианатного комплекса железа и соотношения  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ . При этом начальная скорость окисления возрастает более чем в 3 раза, а эффективность окисления составляет 43 и 96 % для силы тока 0,25 и 0,50 А. Эксперименты выполняются на модельных растворах с исходной концентрацией  $\text{SCN}^-$  от  $1,7 \times 10^{-2}$  до  $7,8 \times 10^{-2}$  – моль/л в 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Работа проведена в рамках Тематического плана НГТУ, проект ТП-ХХТ-1\_20.*

Литература:

1. Корниенко В. Л., Колягин Г. А., Салтыков Ю. В. Электросинтез в гидрофобизированных электродах. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния Российской акад. наук, 2011. – 169 с.

2. Electrochemical detection of dopamine and tyrosine using metal oxide (MO, M=Cu and Ni) modified graphite electrode: A comparative study / Swamy B.K., Shiparth K., Venkata Ratnam K., Ramesh S., Babu K.S. // Biointerface Research in Applied Chemistry – 2020. – Vol. 10. iss. 5. – P. 6460-6473.

3. Toward Low-Cost All-Organic and Biodegradable Li-Ion Batteries / Delaporte N., Lajoie G., Collin-Martin S., Zaghbi K. // Scientific Reports -2020. –Vol.10. iss. 1. –P. 3812.

## **КАРТЫ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ИСПАРЕНИЯ И КИПЕНИЯ В ТОНКОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОМ СЛОЕ ЖИДКОСТИ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

**<sup>1</sup>Д.А. Швецов, <sup>1,2</sup>В.И. Жуков, <sup>1</sup>А.Н. Павленко, <sup>2</sup>А.Е. Брестер**

**<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН**

**<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет**

**г. Новосибирск, e-mail: shvetsov.kh301@ya.ru**

*В работе приводятся результаты исследования режимов испарения и кипения тонкого горизонтального слоя жидкости на модифицированной поверхности. Построены карты гидродинамических режимов испарения и кипения тонких слоев жидкости на модифицированной поверхности. На них в зависимости от давления и теплового потока обозначены области существования различных структур, наблюдавшихся в слое.*

*The paper reports the results of the study of evaporation and boiling regimes of a thin horizontal liquid layer on a modified surface. The paper presents maps of the hydrodynamic regimes of evaporation and boiling of thin liquid layers on a modified surface. The regions of existence of various structures observed in the layer are indicated depending on the pressure and heat flux.*

Горизонтальные тонкие пленки жидкости используются в системах охлаждения из-за возможности отвода высоких тепловых потоков при низких перегревах. В работе [1] представлены карты гидродинамических режимов кипения и испарения в тонком слое жидкости. Низкое рабочее давление позволяет уменьшить температуру насыщения рабочей жидкости и таким образом уменьшить температуру охлаждаемой поверхности.

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование теплообмена в широком диапазоне изменения толщины слоя и давлений на модифицированной поверхности. Измерения теплообменных характеристик проводились одновременно с визуальными



наблюдениями образующихся в слоях структур. На основе сопоставления результатов экспериментов с наблюдаемыми структурами представлены карты гидродинамических режимов. Исследование проводилось на экспериментальной установке, подробное описание которой приведено в [2]. Рабочая камера, где проводились эксперименты, конструктивно выполнена в виде термосифона. Капиллярно-пористое покрытие рабочей поверхности было изготовлено с помощью лазерного 3D-принтера, описание которого приведено в [3].

Полученные карты гидродинамических режимов испарения и кипения в тонком горизонтальном слое жидкости представлены на рисунках 1–2.

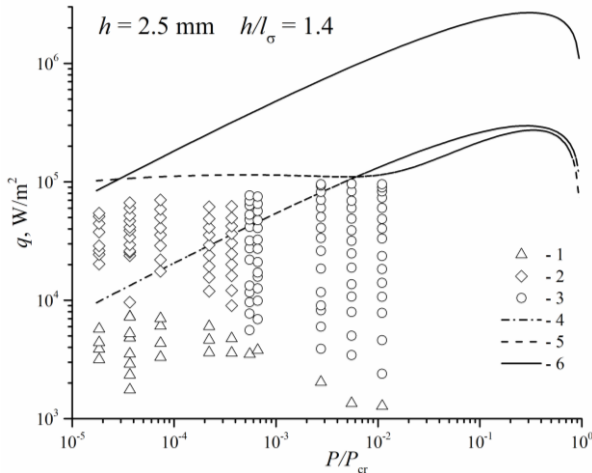


Рис. 1 – Карта гидродинамических режимов испарения и кипения слоя н-додекана высотой 2.5 мм на модифицированной поверхности: 1 – конвекция; 2 – «кратеры»; 3 – пузырьковые системы; 4,5,6 – расчеты критического теплового потока по формулам Кутателадзе [4], Ягова [5] и Ландау [6] соответственно

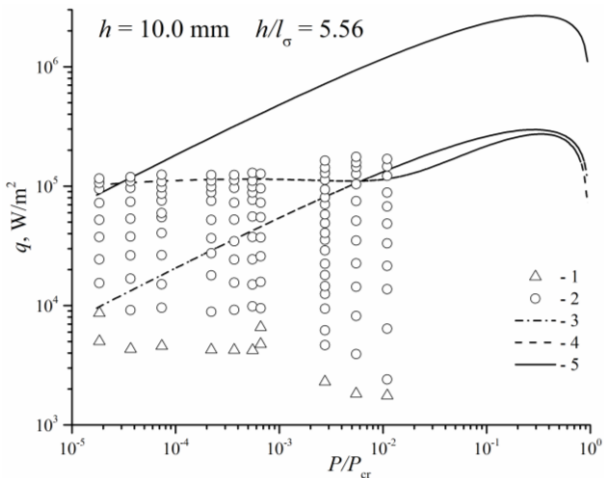


Рис. 2 – Карта гидродинамических режимов испарения и кипения слоя н-додекана высотой 10.0 мм на модифицированной поверхности: 1 – конвекция; 2 – пузырьковые системы; 3,4,5 – расчеты критического теплового потока по формулам Кутателадзе [4], Ягова [5] и Ландау [6] соответственно

При приведенных давлениях ниже 0.0005 в слое высотой 2.5 мм ( $h/l_\sigma = 1.4$ ) образовывались «кратеры». С увеличением давления в слое возникало пузырьковое кипение. В слое 10.0 мм ( $h/l_\sigma = 5.56$ ) пузырьковое кипение наблюдалось на всем диапазоне приведенных давлений. С уменьшением давления уменьшалось количество пузырей, возникающих в слое 10.0 мм, но существенно возрастал их размер. Также в слоях 2.5 и 10.0 мм при уменьшении давления увеличивается значение теплового потока, необходимого для перехода от режима конвекции к режимам «кратеров» или пузырей. Величина критического теплового потока сильно зависит от высоты слоя жидкости. Так, критические тепловые потоки, полученные в слое высотой 10.0 мм, выше значений, рассчитанных по известным зависимостям Кутателадзе [4] и Ягова [5]. Их величины ограничиваются сверху теоретической зависимостью Ландау [6].

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ проект № 18-08-00545.

Литература:

1. Zhukov V.I., Pavlenko A.N. Heat transfer and critical phenomena during evaporation and boiling in a thin horizontal liquid layer at low

pressures // International Journal Heat Mass Transfer. – 2018. – V. 117. – P. 978–990.

2. Жуков В.И., Павленко А.Н., Нагайцева Ю.В., Вайсс Д. Влияние высоты слоя на теплообмен и критический тепловой поток при испарении жидкости в условиях низких давлений // Теплофизика высоких температур. – 2015. – Т. 53, № 5. – С. 727–734.

3. V.P. Bessmeltsev, A.N. Pavlenko, V.I. Zhukov. Development of a technology for creating structured capillary-porous coatings by means of 3D printing for intensification of heat transfer during boiling // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2019. – V. 55, № 6. – P. 554–563.

4. Кутателадзе С.С. Гидромеханическая модель кризиса теплообмена в кипящей жидкости при свободной конвекции // ЖТФ. – 1950. – Т. 20, № 11. – С. 1389–1392.

5. V.V. Yagov. Is a crisis in pool boiling actually a hydrodynamic phenomenon? // International Journal Heat Mass Transfer. – 2014. – V. 73. – P. 265–273.

6. Ландау Л.Д. К теории медленного горения // ЖЭТФ. – 1944. – Т. 14. – С. 240–245.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК САЖЕНАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

**А.А. Шестаков, Н.И. Лапекин, А.Г. Баннов, А.Е. Брестер**  
Новосибирский Государственный Технический Университет  
г. Новосибирск, e-mail: [a.shestakov25@mail.ru](mailto:a.shestakov25@mail.ru)

*Получен набор эпоксидных композитов на основе технического углерода (ТУ) Alfa Aesar™ (0-0,5 масс.%). Получена зависимость крутящего момента на валу от частоты вращения в смесителе периодического действия с верхней мешалкой для системы эпоксидная смола/ТУ. Проанализированы зависимости диэлектрической проницаемости и удельной проводимости от частоты.*

*The set of epoxy composites based on Alfa Aesar™ carbon black (CB) (0-0.5 wt.%) has been prepared. Dependence of shaft torque on the rotation frequency in batch mixer with overhead stirrer for epoxy/CB system was obtained. The frequency dependences of the dielectric constant and specific conductivity were analyzed.*

Эпоксидные смолы нашли свое применение благодаря ряду особых характеристик, таких как хорошая адгезия, относительно низкая вязкость, хорошая химическая стабильность и механические свойства. Для улучшения характеристик эпоксидных композитов традиционно используются различные углеродные наполнители и армирующие

агенты, например, углеродные нанотрубки [1], углеродные волокна, углеродные нановолокна, терморасширенный графит, графен, эксфолированный графит [2] и др. Технический углерод (ТУ) – один из самых популярных наполнителей для терморезактивных смол и, в частности, эпоксидных смол. Композиты эпоксидная смола/ТУ могут использоваться в качестве адгезивов, защитных покрытий, экранов от электромагнитных помех и антистатических красок [3].

В данной работе проводилось исследование технологических характеристик системы эпоксидная смола/ТУ в зависимости от концентрации наполнителя. Были проанализированы электрофизические характеристики системы.

В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола DER-331 на основе бисфенола А (DOW Chemical, Германия) (с содержанием эпоксидных групп 5200–5500 моль/кг и средней молекулярной массой 340 г/моль).

Технический углерод (Alfa Aesar<sup>TM</sup>) использовался в качестве наполнителя. Использовали концентрации наполнителя в диапазоне от 0 до 0,5 масс.%. Можно отметить, что концентрация ТУ в композитах была относительно низкой, так как большинство композитов имеют содержание наполнителя более 10 масс.%. Поэтому ТУ в композиционном материале можно рассматривать в качестве добавки.

Технологические параметры смешения эпоксидной смолы с техническим углеродом измеряли с помощью устройства с механической мешалкой IKA Eurostar Power Control-Visc P7 для обработки высоковязких сред. Тип мешалки – якорная эмалированная, число лопастей – 2. Тип внутреннего устройства мешалки – одиночный цилиндр. Соотношение размеров  $h/d=20/15$ . Коэффициент сопротивления  $z=0,65$ . Диапазон вращающего момента составляет 8-290 об/мин. Максимальная вязкость, допустимая для перемешивания – 150000 мПа·с. Данные о крутящем моменте вала и частоте вращения были получены в процессе смешивания системы эпоксидная смола/ТУ при температурах 30-80°C.

На рисунке 1 представлена зависимость крутящего момента на валу от частоты вращения мешалки для смеси эпоксидная смола DER-331/ТУ.

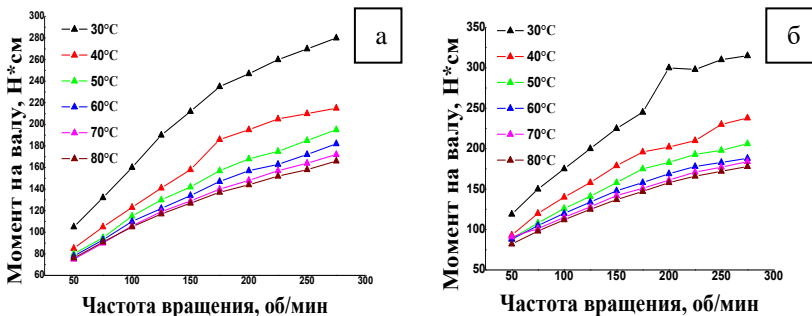


Рис. 1 – Зависимость крутящего момента вала от частоты вращения в смесителе периодического действия с верхней мешалкой для смеси эпоксидной смолы DER-331/TU: (а) чистая эпоксидная смола; (б) 0,5 масс.% TU

Видно, что крутящий момент на валу растет с увеличением частоты вращения. При 30-40°C наблюдается нелинейная зависимость, и дальнейшее повышение температуры выше 50°C приводит к изменению формы кривой на более линейную. Для чистой смолы при 175 об/мин и 40°C крутящий момент вала немного увеличивается. Резкий максимум наблюдался для композита эпоксидная смола/0,5 мас.% TU при 200 об/мин и 30°C. Как видно из полученных данных, повышенная вязкость смеси эпоксидная смола/TU наблюдалась при относительно низких температурах (30-40°C). Добавка 0,5 масс.% технического углерода привела к увеличению кажущейся вязкости композитной смеси только при 30°C, где зафиксировано увеличение максимального крутящего момента на валу (при 275 об/мин) с 280 Н·см до 315 Н·см.

Увеличение кажущейся зависимости вязкости композита эпоксидная смола/TU наблюдалось при относительно низких температурах (30-40°C). Дальнейшее повышение температуры не приводило к сильному изменению вязкости при увеличении содержания TU.

Полученные отвержденные образцы системы DER-331/TU были проанализированы на измерителе иммитанса E7-25 в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц.

На рисунке 2 представлена зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для смеси эпоксидная смола DER-331/TU. Видно, что диэлектрическая проницаемость чистой смолы DER-331 уменьшается от 174 до 19 с увеличением частоты. Диэлектрическая проницаемость системы смола DER-331/TU изменяется от 344 до 14. Чистая смола имеет более высокие показания диэлектрической

проницаемости, чем система эпоксидная смола DER-331/TU. При добавлении TU в эпоксидную смолу максимальная диэлектрическая проницаемость наблюдается при 50 Гц.

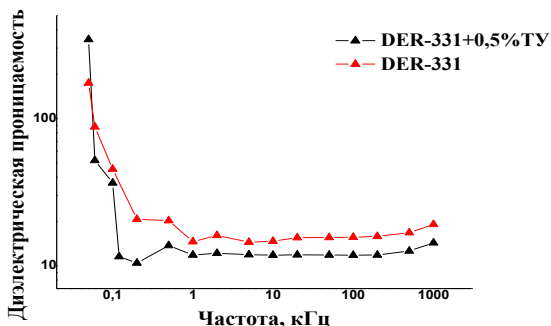


Рис. 2 – Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты

На рисунке 3 представлена зависимость удельной проводимости от частоты для смеси эпоксидная смола DER-331/TU. Видно, что удельная проводимость чистой смолы DER-331 увеличивается от  $1 \cdot 10^{-7}$  См/м до  $9 \cdot 10^{-5}$  См/м с увеличением частоты. Удельная проводимость для системы смолы DER-331/TU изменяется в пределах от  $1 \cdot 10^{-8}$  См/м до  $7 \cdot 10^{-5}$  См/м. Чистая смола имеет более высокие показания удельной проводимости, чем система эпоксидная смола DER-331/TU. При низких значениях частоты возникают проблемы измерения удельной проводимости, поскольку сопротивление образцов выше предела чувствительности прибора.

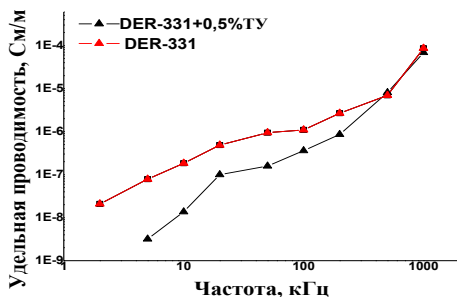


Рис. 3 – Зависимость удельной проводимости от частоты

Исследование новых закономерностей поведения технологических характеристик системы на базе эпоксидной смолы и технического углерода представляет собой особую ценность в силу масштабирования подходов к получению композиций определенной рецептуры. Стоит предположить, что исследования в данной области будут способствовать получению материалов нового класса с заданными характеристиками.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Литература:

1. Burganov, R. R., Mochalova, E. N., Galikhanov, M. F., Bannov, A. G., & Shibaev, A. A. (2017). Electret materials based on an epoxy oligomer and multi-walled carbon nanotubes (MWNT-1020) // *Mendeleev Communications*. 27(1). С. 38–40.
2. Debelak, B., & Lafdi, K. (2007). Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties // *Carbon*. 45(9). С. 1727–1734.
3. Macutkevic, J., Kuzhir, P., Paddubskaya, A., Maksimenko, S., Banys, J., Celzard, A., Fierro, V., Stefanutti, E., Cataldo, A., Micciulla, F., & Bellucci, S. (2013). Epoxy resin/carbon black composites below the percolation threshold // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 13(8). С. 434–439.

**СЕКЦИЯ АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ; НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
И ТЕХНОЛОГИИ**

**РАЗМЕР ЗЕРНА В СИНТЕЗИРОВАННОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ  
ИНТЕР-МЕТАЛЛИДЕ  $Ni_3Al$  В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВЕЛИЧИНЫ  
ДАВЛЕНИЯ НА ПОРОШКОВУЮ ПРЕССОВКУ ИСХОДНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ**

**Акимов К.О.<sup>1,2</sup>, Овчаренко В.Е.<sup>2</sup>**

**<sup>1</sup>Национальный исследовательский томский  
государственный университет, г. Томск**

**<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск  
kibaarg@mail.ru**

*Приведены результаты исследования размера зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде  $Ni_3Al$  в зависимости от величины давления на порошковую смесь исходных элементов (от плотности порошковой прессовки). Показано, что с увеличением величины предварительного давления на порошковую смесь происходит снижение размера зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде. Указанная зависимость меняется на обратную при увеличении давления на смесь до состояния перепрессовки смеси – размер зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде увеличивается.*

*The results of a study of the grain size in the  $Ni_3Al$  intermetallic synthesized under pressure as a function of the pressure on the powder mixture of the initial elements (on the density of the powder compact) are presented. It is shown that with an increase in the value of the preliminary pressure on the powder mixture, the grain size in the intermetallic synthesized under pressure decreases. This dependence is reversed when the pressure on the mixture is increased until the mixture is repressed - the grain size in the intermetallic compound synthesized under pressure increases.*

Никелевые суперсплавы в качестве жаропрочных конструкционных материалов занимают лидирующие позиции по масштабам производства и применения в химической промышленности, энергетике, авиастроении, космической технике и др. Основной упрочняющей фазой сплавов является интерметаллическое соединение  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ -фаза, упорядоченный твердый раствор), поведение которого под нагрузкой во многом определяет срок службы сплавов в целом. Поэтому интерметаллид  $Ni_3Al$  является предметом систематических исследований возможностей повышения прочности и пластичности при температурах до 1000 °С и выше. Основными направлениями указанных исследований являются влияние комплексное легирования [1,2] и измельчение зеренной структуры [3]. Проблемы перспектив указанных направлений заключа-



ются в том, что возможности комплексного легирования к настоящему времени практически исчерпаны, а повышение прочностных свойств интерметаллида измельчением его зеренной структуры известными методами пластической деформации чрезвычайно ограничены из-за склонности интерметаллида к межкристаллитному разрушению [3,4].

В то же время, в результате развития технологии высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения  $Ni_3Al$  под давлением, установлено, что размер зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде зависит от ряда технологических параметров подготовки порошковой смеси никеля с алюминием к синтезу интерметаллида, нагрева порошковой прессовки, времени приложения давления к продукту высокотемпературного синтеза [5,6]. Целью данной работы является исследование зависимости размера зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде  $Ni_3Al$  от условий подготовки исходной порошковой смеси к инициированию объемной экзотермической реакции образования интерметаллида в прессформе закрытого типа – от величины давления на порошковую смесь в прессформе

Образцы интерметаллического соединения  $Ni_3Al$  синтезировали в режиме теплового взрыва при нагреве до самовоспламенения прессовки из порошковой смеси никеля (ПНК-1Л6, размер частиц  $\sim 2,0$  мкм) с алюминием (АСД-4, размер частиц  $\sim 1,0$  мкм) стехиометрического состава в цилиндрической прессформе с диаметром внутренней полости 58 мм. Высокотемпературный синтез под давлением проводили на специализированном технологическом стенде, состоящим из гидравлического пресса и высокочастотного генератора для нагрева стальной прессформы с исходной порошковой смесью (рисунок 1). Стенд оснащен датчиками фиксации предварительной нагрузки на исходную порошковую смесь в прессформе и времени приложения давления продукта высокотемпературного синтеза.

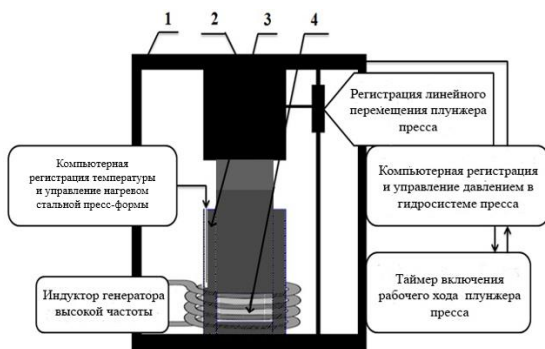


Рис. 1- Блок-схема экспериментального стенда высокотемпературного синтеза интерметаллида под давлением при непрерывном нагреве порошковой смеси исходных элементов в стальной пресс-форме:  
 1 - рабочее пространство гидравлического пресса, 2 - главный цилиндр пресса, 3 - стальная пресс-форма, 4 – порошковая смесь

Фазовый состав синтезированных образцов интерметаллида исследован методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в  $\text{CoK}\alpha$ -излучении при ускоряющем напряжении 35 кВ и токе 20 мА. Металлографические исследования зеренной структуры проводили на микроскопе Neophot 32. Металлографические шлифы получали механическим шлифованием. Зеренную структуру выявляли травлением ионами аргона при ускоряющем напряжении 0,6 кВ. Размер зерен определяли методом случайных секущих с усреднением по 150 измерениям.

Рентгенофазовый анализ образцов интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , синтезированных под давлением, показал соответствие фазового состава образцов заданной стехиометрии при приготовлении исходной порошковой смеси. На рисунке 2 представлены дифрактограммы эталонного образца интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и образцов из центральной и периферийной частей синтезированного под давлением интерметаллида.

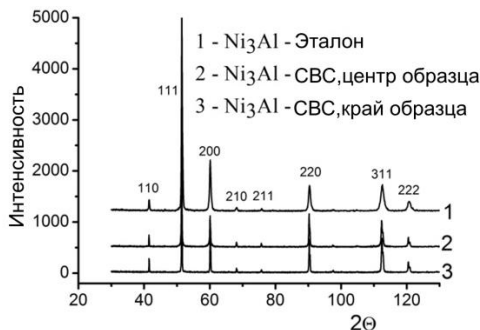


Рис. 2 - Дифрактограммы эталонного и синтезированных под давлением образцов интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al

На рисунке 3 представлены зависимость размера зерна в образцах интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, синтезированных при различных значениях величины предварительного давления на исходную порошковую смесь в прессформе и металлографические изображения зеренных структур, синтезированных под давлением образцов интерметаллида. Видно, с увеличением предварительного давления на порошковую смесь с 18 до 115 МПа происходит уменьшение размера зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде в ~3 раза, с 21.3 мкм до 7.5 мкм. В то же время дальнейшее увеличение предварительного давления до 136 МПа приводит к увеличению размера зерна в синтезированном интерметаллиде. Причиной увеличения размера зерна является перепрессовка исходной порошковой смеси, приводящая к неравномерному распределению плотности в исходной порошковой прессовке, образованию пор и увеличению времени синтеза в прессовке интерметаллического соединения с соответствующим увеличением размера зерна в синтезированном интерметаллиде. Тем не менее, по сравнению с размером зерна в полученном методом плавления интерметаллиде можно констатировать значительное уменьшение размера зерна практически в 3,5 раза.

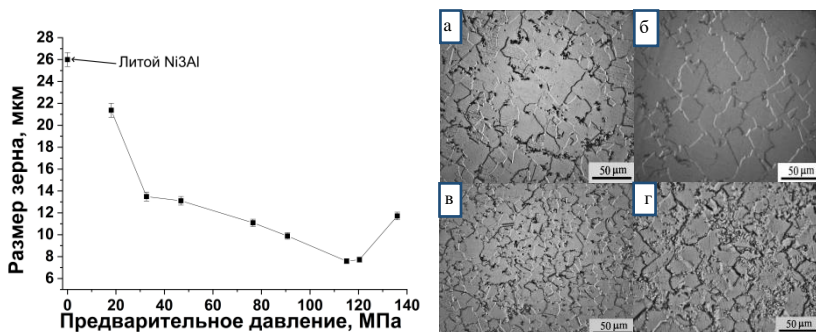


Рис. 3 - Зависимость среднего размера зерна литого и синтезированного при различном давлении интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и зёрненные структуры образцов интерметаллида, синтезированных при предварительных давлениях на исходную порошковую смесь:  
 (а) – 18,1 МПа, (б) – 46,8 МПа, (в) – 115,1 МПа, (г) – 136 МПа

### Заключение

В процессе высокотемпературного синтеза под давлением из исходной порошковой смеси ( $3\text{Ni}+\text{Al}$ ) образуется интерметаллическое соединения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  стехиометрического состава. При увеличении значения предварительного давления на исходную порошковую смесь вплоть от 18 до 115 МПа средний размер зерна в объеме синтезированного интерметаллида уменьшается в 3 раза, и в 3.5 раза по сравнению с литым  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Полученные результаты подтверждают перспективность технологии высокотемпературного синтеза интерметаллических сплавов под давление с деформацией продукта синтеза как инструмента уменьшения размера зерна в интерметаллическом соединении  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и сплавах на его основе и, соответственно, повышения их прочностных свойств. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90090

### Литература:

1. Advances in Processing of  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -Based Intermetallics and Applications / V. K. Sikka, S. C. Deevi, S. Visvanathan, R. W. Swindeman, and M. L. Santella// Intermetallics. – 2000. – №8 (9-11). – pp. 1329–1337.
2. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Review-Applications of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Based Intermetallic Alloys— Current Stage and Potential Perceptivities// Materials. – 2015. – №8. – pp. 2537–2568.

3. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation / R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zechetbauer & Y. T. Zhu // JOM. – 2006. – № 58. – pp. 33-36.

4. Effect of grain size on strength, ductility and fracture in recrystallized Ni<sub>3</sub>Al doped with boron / M. S. Kim, S. Hanada, S. Watanabe, and O. Izumi// Trans. Jap. Inst. Metals. – 1998. – №29(4). – pp. 274–283.

5. *Овчаренко В.Е., Лапшин О.В.* Эволюция зеренной структуры при экструзии интерметаллического соединения Ni<sub>3</sub>Al в процессе высокотемпературного синтеза под давлением. I. Математическая модель // Физика и химия обработки материалов. -2007. - №3. - С.76-83.

6. *Ovcharenko V.E.* Effect of plastic deformation on microstructure and phase composition of Ni<sub>3</sub>Al intermetallic synthesized under pressure // Rare Metals. – 2009. – №2. – pp. 250-253.

## **ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕННОГО ФАКТОРА НА РАЗМЕР ЗЕРНА В СИНТЕЗИРОВАННОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЕ Ni<sub>3</sub>Al**

**Акимов К.О.<sup>1,2</sup>, Овчаренко В.Е.<sup>2</sup>**

**<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский  
Государственный университет, г. Томск**

**<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
г. Томск, kibaarg@mail.ru**

*Приведены результаты оценки влияния времени задержки приложения давления после самовоспламенения исходной порошковой прессовки на формирование зеренной структуры в синтезированном под давлением интерметаллиде Ni<sub>3</sub>Al. Установлено, что увеличение времени задержки до 0.5 с приводит к резкому увеличению размера зерна в синтезированном интерметаллиде. При дальнейшем увеличении времени задержки до 2 с происходит постепенное уменьшение размера зерна.*

*The results of evaluating the influence of the time delay in the application of pressure after self-ignition of the initial powder compact on the formation of the grain structure in the Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound synthesized under pressure are presented. It was found that an increase in the delay time to 0.5 s leads to a sharp increase in the grain size in the synthesized intermetallic compound. With a further increase in the delay time to 2 s, a gradual decrease in the grain size occurs.*

Интерметаллическое соединение Ni<sub>3</sub>Al относится к сплавам со сверхструктурой L<sub>12</sub>, которые имеют аномальную температурную зависимость прочности и пластичности, высокие значения жаропрочности, высокую коррозионную стойкость, износостойкость и являются осно-

вой современных никелевых суперсплавов. В качестве основы жаропрочных сплавов интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Al}$  имеет широкий спектр применения: в авиастроении, в космической промышленности, в производстве инструментов и т. д. Его более широкому применению препятствует недостаточная пластичность и, соответственно, прочность при повышенных температурах [1]. Основное внимание при решении проблемы повышения прочности интерметаллических сплавов уделяется таким технологиям, как комплексное легирование и направленная кристаллизация. В то же время перспектива повышения прочности за счет измельчения зеренной структуры основного компонента сплавов - интерметаллической фазы, содержание которой в сплавах может достигать 0,89 остается практически незамеченной. Одним из возможных путей решения данной проблемы является измельчение зеренной структуры интерметаллида путем пластической деформации в условиях объемной экзотермической реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения в порошковой смеси исходных элементов [2]. Однако высокие скорости фазовых превращений в условиях объемной реакции высокотемпературного синтеза создают значительные трудности в управлении процессом формирования зеренной структуры в синтезированном интерметаллиде [3].

Создание контролируемых условий синхронизации объемной экзотермической реакции образования интерметаллида с процессом силового компактирования продукта высокотемпературного синтеза позволяет сократить время образования интерметаллида в исходной порошковой прессовке, уменьшить время кристаллизации интерметаллического расплава и образования зеренной структуры, уменьшить размер зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде.

Целью данной работы было исследование зависимости размера зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде от времени задержки приложения давления к продукту высокотемпературного синтеза.

Образцы интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  синтезировали в режиме теплового взрыва прессовки из порошковой смеси никеля (ПНК-1Л6) и алюминия (АСД-4) стехиометрического состава в цилиндрической прессформе с диаметром внутренней полости 58 мм. Высокотемпературный синтез под давлением образцов интерметаллида проводили на специализированном технологическом стенде, оборудованном гидравлическим прессом и высокочастотным генератором для нагрева стальной прессформы (рисунок 1).



Рис. 1- Блок-схема экспериментального стенда высокотемпературного синтеза интерметаллида под давлением при непрерывном нагреве порошковой смеси исходных элементов в стальной пресс-форме: рабочее пространство гидравлического пресса, 2 - главный цилиндр пресса, 3 - стальная прессформа, 4 – гидравлический пресс

Стенд оснащен датчиками величины предварительной нагрузки на исходную порошковую смесь в прессформе и контроля времени приложения давления к продукту синтеза относительно времени воспламенения порошковой прессовки в прессформе.

Исследования зеренной структуры синтезированных образцов интерметаллида проводили на микроскопе Neophot 32. Металлографические шлифы получали механическим шлифованием с постепенным уменьшением размера алмазного абразива до 0.5 мкм. Зеренную структуру выявляли травлением ионами аргона при ускоряющем напряжении 0,6 кВ. Размер зерна определяли методом случайных секущих с усреднением по 150 измерениям.

На рисунке 2 приведена диаграмма “давление-время”, описывающая зависимость величины давления -первоначально на исходную порошковую смесь –  $P_0$  и  $P_2$  на стадии приложения давления к продукту синтеза после завершения времени задержки приложения давления к продукту высокотемпературного синтеза.



Рис. 2 – диаграмма “давление-время” процесса высокотемпературного синтеза интерметаллида  $Ni_3Al$  под давлением, где  $P_0$  – величина предварительного давления,  $t_{\text{задерж.}}$  – время задержки включения рабочего хода плунжера пресса после самовоспламенения исходной порошковой прессовки,  $t_{\text{крист.}}$  – время кристаллизации продукта синтеза,  $P_2$  – давление на продукт высокотемпературного синтеза

На рисунке 3 представлена зависимость размера зерна в образцах интерметаллида, синтезированных при различном времени задержки приложения давления к продукту синтеза и изображения зеренных структур синтезированных образцов. Видно, что увеличение времени задержки приложения давления к продукту синтеза до 0.5 секунды приводит к резкому увеличению размера зерна в синтезированном интерметаллиде (в 2.5 раза). Увеличение размера зерна связано с соответствием времени задержки 0,5 с минимальным значением нагрузки на образовавшийся в порошковой прессовке продукт синтеза, высокой доли расплава в продукте синтеза и высокой диффузионной активности компонентов продукта синтеза. С последующим увеличением времени задержки приложения давления к продукту синтеза до 1.0, 1.5 и 2.0 с происходит уменьшение размера зерна в 1.5 раза, обусловленное повышением доли твердой фазы в продукте синтеза и влиянием пластической деформации продукта синтеза.



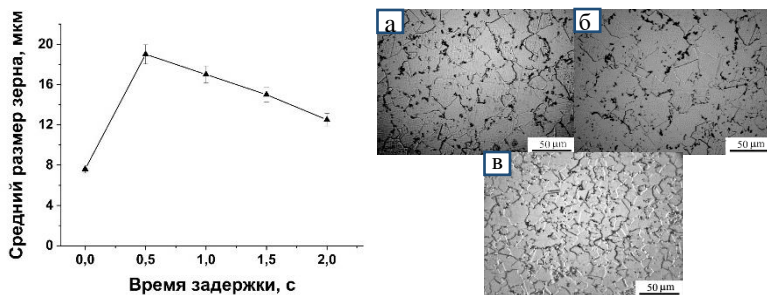


Рис. 3 - Зависимость среднего размера зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде от времени задержки приложения давления к продукту высокотемпературного синтеза и изображения зёренных структур синтезированных при различном времени задержки образцов интерметаллида: (а) – 1 с, (б) – 0.5 с, (в) – 0 с

Время задержки приложения давления к продукту синтеза после самовоспламенения порошковой прессовки исходных элементов значительно влияет на процесс формирования зеренной структуры в синтезированном под давлением интерметаллиде  $Ni_3Al$ . С увеличением времени задержки до 0.5 секунды происходит резкий рост среднего размера зерна интерметаллида, связанный с высоким содержанием интерметаллического расплава в продукте синтеза. Последующее увеличение времени задержки до 2.0 с приводит к уменьшению среднего размера зерна в 1.5 раза, что обусловлено образованием в продукте синтеза кристаллической составляющей и влиянием пластической деформации твердой фазы на рост зерна в синтезированном интерметаллиде. Полученные результаты показывают, что наибольший эффект уменьшения зерна в синтезированном под давлением интерметаллиде  $Ni_3Al$  наблюдается при нулевой задержке по времени приложения давления к продукту высокотемпературного синтеза.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90090*

#### Литература

1. Stoloff N. S., Liu C. T., Deevi S. C. Emerging Application of Intermetallics // Intermetallics. – 2008. – № 8. – pp.1313–1320.
2. Sheng L. Y., Zhang W., Guo J. T., Wang Z. S., Ovcharenko V. E., Zhou L. Z., Ye H. Q. Microstructure and Mechanical Properties of  $Ni_3Al$  Fabricated by Thermal Explosion and Hot Extrusion// Intermetallics. – 2009. - №17(7). – pp. 572–577.

3. Borovinskaya I., Gromov A., Levashov E., Maksimov Yu. Mukasyan A., Rogachev A. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – Elsevier Science, 2017. – 466p.

## **ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ СПЛАВЛЕНИЯ ПОРОШКА IN738 НА ТЕСТОВЫХ ОБРАЗЦАХ СОПЛОВЫХ АППАРАТОВ ГТД**

**В.П. Алексеев, В.В. Кокарева, А.В. Агаповичев**  
**Самарский национальный исследовательский университет имени**  
**академика С.П. Королева»**  
**(Самарский университет), г. Самара, alexeev\_v.p@mail.ru**

*Отработка режимов селективного лазерного сплавления (СЛС) для достижения механических свойств секций сопловых аппаратов была проведена для металлического порошка жаропрочного хромоникелевого сплава Inconel 738, производитель AMC Powders. Механические свойства синтезируемого материала зависят от расположения образцов относительно платформы построения. По результатам проведенных исследований определены рациональные технологические режимы селективного лазерного сплавления Inconel 738 для получения секций сопловых аппаратов ГТД, обеспечивающие требуемые механические свойства. На данных режимах изготовлена тестовая партия заготовок.*

*Selective laser melting (SLM) modes to achieve the mechanical properties of the nozzle sections were tested for the metal powder of the heat-resistant chromium-nickel alloy Inconel 738, manufactured by AMC Powders. The mechanical properties of the synthesized material depend on the location of the samples relative to the build platform. Based on the results of the studies carried out, rational technological modes of selective laser melting of Inconel 738 have been determined to obtain sections of GTE nozzles that provide the required mechanical properties. A test batch of blanks was made on these modes.*

Отработка режимов селективного лазерного сплавления (СЛС) для достижения требуемых механических свойств секций сопловых аппаратов была проведена для металлического порошка жаропрочного хромоникелевого сплава Inconel 738. Электронно-микроскопический анализ исходного материала показал, что частицы порошка имеют сферическую форму, характерную для метода получения диспергированием расплава. Химический состав порошка представлен в таблице 1.

**Таблица 1 – Химический состав порошка сплава Inconel 738**

Элемент	Ni	Cr	Co	W	Mo	Al	Si	Ti	Fe	Nb	Ta	Zr	Mn
Содержание, масс %	основа	15,60	8,57	2,15	1,92	4,06	0,91	3,06	0,07	0,82	1,64	0,38	0,05

В качестве экспериментальных режимов процесса СЛС были использованы параметры мощности лазера в диапазоне 275...325 Вт, скорость сканирования – 655...1032 мм/с, шаг сканирования – 0,09...0,12 мм и объемной плотности энергии (ОПЭ) – 60...80 Дж/мм<sup>3</sup>. Построение всех образцов было выполнено при толщине слоя 0,05 мм. Для отработки режимов сплавления порошка были использованы плоские образцы с размерами 97x20,5x3мм. Образцы были расположены на платформе построения с зазором 4 мм для построения материала поддержки (рисунок 1).

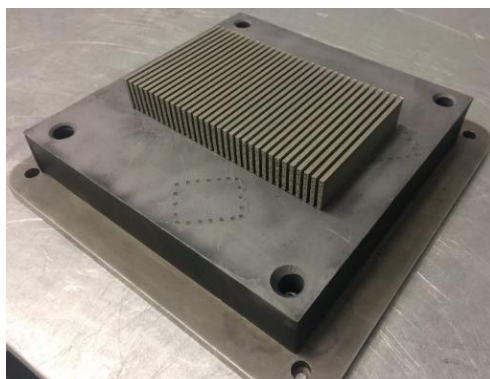


Рис. 1 – Изготовление образцов для подбора оптимального режима сплавления порошкового материала марки Inconel 738

В качестве варьируемых и управляемых параметров были выбраны: мощность лазерного излучения, шаг сканирования и плотность энергии. В качестве зависимых переменных были выбраны предел прочности и относительное удлинение образцов. Результаты испытаний пластинчатых образцов позволили определить рациональное соотношение параметров лазерной обработки (мощности лазерного излучения, шага сканирования и плотности энергии) при формировании высокопрочной структуры материала.

С увеличением мощности лазерного излучения и шага сканирования наблюдается рост предела прочности синтезируемого материала. С уменьшением шага сканирования наблюдается незначительное снижение механических свойств материала. Минимальные механические

свойства материала получены при мощности лазерного излучения 300 Вт. Увеличение до 325 Вт или снижение до 275 Вт мощности лазерного излучения приводит к значительному увеличению механических свойств материала.

Для определения механических свойств на растяжение по ГОСТ 1497-84 были изготовлены цилиндрические образцы тип VII номер 4 с диаметром и длиной рабочей зоны 6 мм и 30 мм соответственно. Для исследования анизотропии механических свойств материала, синтезированного методом СЛС, образцы были расположены под углами 0, 30, 45, 60 и 90° относительно платформы построения (рисунок 2).



Рис. 2 – Вид цилиндрических образцов на платформе построения

Механические свойства синтезируемого материала зависят от расположения образцов относительно платформы построения. Предел прочности образцов возрастает с увеличением угла  $\beta$  с 326,73 МПа при угле  $\beta$  0° до 991,80 МПа при угле  $\beta$  90° (рисунок 3).



Рис. 3 – Влияние угла  $\beta$  на механические свойства

По результатам проведенных исследований определены рациональные технологические режимы селективного лазерного сплавления Inconel 738 для получения секций сопловых аппаратов ГТД, обеспечи-

вающие требуемые механические свойства. На данных режимах изготовлена тестовая партия заготовок (рисунок 4). Наибольшее среднее значение шероховатости  $R_a$  4,48 мкм наблюдается на поверхности верхней площадки сегмента соплового аппарата,  $R_z$  40,5 мкм - на поверхности нижней площадки. Наименьшее среднее значение шероховатости  $R_a$  3,67 мкм наблюдается на поверхности лопатки 1 (Л1),  $R_z$  32,3 мкм - на поверхности лопатки 3 (Л3).

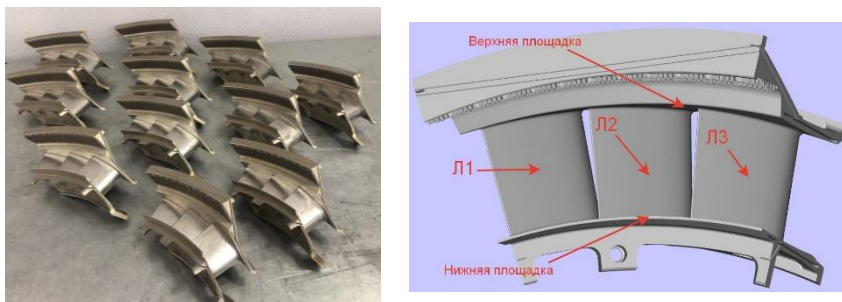


Рис. 4 – Тестовая партия заготовок секций соплового аппарата

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО $Al_2O_3$ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ИЗМЕНЕНИЮ СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ МАРКИ А0

А.А. Ахмадиева, Н.И. Кахидзе, И.А. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, nas99.9@yandex.ru

*Рассматривается изменение структуры и механических свойств технической чистого алюминия при добавлении в него наночастиц  $Al_2O_3$ . Рассчитан параметр SRS при изменении скорости деформации от 0,001 до 0,1  $c^{-1}$ .*

*The change in the structure and mechanical properties of technically pure aluminum upon the addition of  $Al_2O_3$  nanoparticles is considered. The SRS parameter is calculated when the strain rate changes from 0.001 to 0.1  $s^{-1}$ .*

Транспортостроительные компании нацелены на снижение общего веса машин, а также к использованию материалов, которые отличались бы высокими удельной прочностью, коррозионостойкостью и в то же время имели невысокую стоимость. Данным комплексом свойств обладают алюминиевые сплавы, а повысить их механические характеристи-

ки можно с помощью легирования цирконием или скандием [1]. Однако данные добавки приводят к существенному удорожанию сплавов, с чем вызван поиск более оптимальных схем повышения механических характеристик алюминиевых сплавов.

Один из перспективных методов, сочетающий в себе модификацию структуры и дисперсное упрочнение, – введение в расплав металла тугоплавких частиц, в том числе наноразмерных керамических [2]. В большинстве публикаций, посвященных исследованию влияния наночастиц на структуру и свойства алюминиевых сплавов, в качестве матрицы использовались сплавы со сложным химическим составом, что не позволяет полностью оценить вклад конкретно наночастиц на структуру и деформационное поведение матрицы. Цель данной работы: изучение влияния различных концентраций наночастиц оксида алюминия  $Al_2O_3$  на структуру и механические свойства технически чистого алюминия.

Исходным материалом исследования был алюминий технической чистоты марки А0 ( $Al \geq 99\%$ ). В качестве модификаторов – тугоплавкие наночастицы  $Al_2O_3$  со средним размером 50 нм (рисунок 1а), полученные путем электровзрыва проводника. Непосредственное ведение наночастиц в расплав сопряжено с проблемами агломерации и флотации, в связи с чем наночастицы  $Al_2O_3$  (5 мас. %) предварительно деагломерировались в микроразмерном порошке алюминия (95 мас. %), после чего полученная смесь компактировалась ударно-волновым методом. Для получения отливок технически чистого алюминия, содержащего 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2 мас. % наночастиц  $Al_2O_3$ , в расплав алюминия при температуре 730 °С, были введены лигатуры в зону воздействия механического смесителя с последующей ультразвуковой обработкой [3] в течение 2-х минут. Расплав был разлит в стальной кокиль, установленный на вибростол. Отливки без частиц и с частицами, но без обработки ультразвуком, были получены в аналогичных условиях. Перед проведением исследований полученные образцы были подвержены отжигу при температуре 300 °С в течение 1-го часа.

На электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega II LMU методом EBSD были получены изображения микроструктуры исследуемых образцов, средний размер зерна посчитан методом случайных секущих. Испытания на одноосное растяжение проводились над плоскими образцами на сервогидравлическом стенде INSTRON 40/50-20 при скоростях деформации 0,001, 0,01, 0,1  $s^{-1}$ , на основании чего были получены параметры чувствительности к скорости деформации SRS.

По полученным изображениям микроструктуры (рисунок 1б, в) исследуемых сплавов был посчитан средний размер зерна. Для исходного

сплава А0 он составил 200 мкм, а сплавы, содержащие 0,5 и 1,0 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 112 и 69 мкм, соответственно.

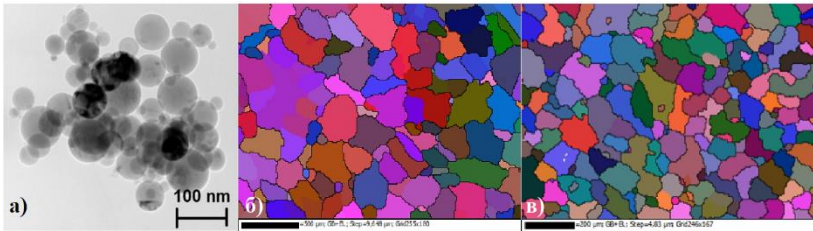


Рис. 1 – ПЭМ-изображение наночастиц оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а); Изобр. микроструктуры: исходный сплав А0 (б), А0 + 1 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в)

В результате испытаний на растяжение были получены кривые деформации (рисунок 2). Полученные после обработки деформационных кривых данные отражены в таблице 1. Получено, что с повышением скорости деформации при растяжении от 0.001 до 0.1  $\text{s}^{-1}$  сплавы демонстрируют заметное деформационное упрочнение. Сплавы, содержащие 0,1, 0,5 и 1 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , демонстрируют увеличение предела текучести с 19 до 33, с 20 до 24 и с 18 до 36 МПа, предела прочности с 70 до 73, 69 до 77 и с 66 до 84 МПа, соответственно. Данная тенденция сохраняется и для исходного сплава: для предела текучести 11→31 МПа и предела прочности 46→79 МПа. Однако, увеличению скорости деформации сопутствует неизбежное уменьшение значений максимальных деформаций. Наиболее выражено это у сплава, содержащего 0.1 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , показатель которого уменьшается с 48 до 38 %. Также следует заметить, что наибольшее увеличение характеристик достигается у исходного сплава без добавления наночастиц.

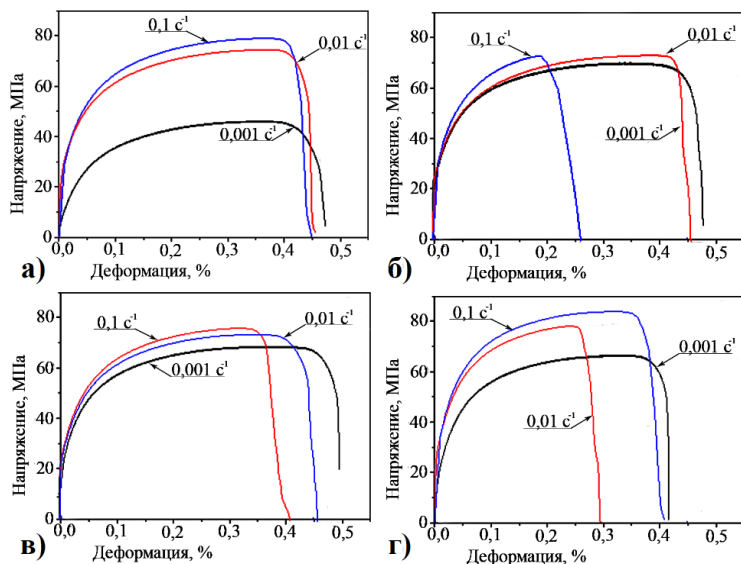


Рис. 2 – Кривые растяжения исследуемых сплавов при разных скоростях деформации: исходный сплав А0 (а); А0 + 0,1 масс. %  $Al_2O_3$  (б); А0 + 0,5 масс. %  $Al_2O_3$  (в); А0 + 1,0 масс. %  $Al_2O_3$  (г)

Таблица 1 – Характеристики полученных образцов

Концентрация $Al_2O_3$ , %	Скорость деф-ии, $c^{-1}$	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_{max}$ , %
0	0,001	11 ± 3	46 ± 9	47 ± 5
	0,01	24 ± 5	74 ± 11	45 ± 6
	0,1	31 ± 6	79 ± 12	43 ± 5
0,1	0,001	19 ± 5	70 ± 11	47 ± 5
	0,01	26 ± 5	72 ± 11	45 ± 5
	0,1	33 ± 6	73 ± 11	26 ± 4
0,5	0,001	20 ± 5	69 ± 11	48 ± 6
	0,01	26 ± 6	74 ± 11	46 ± 5
	0,1	24 ± 5	77 ± 13	38 ± 5
1	0,001	18 ± 4	66 ± 11	42 ± 6
	0,01	28 ± 6	78 ± 12	29 ± 5
	0,1	36 ± 6	84 ± 12	40 ± 5

Для полученных сплавов была определена чувствительность к скорости деформации SRS. Данный параметр позволяет определить возможное влияние внешних воздействий и нагрузок на материал. Матери-



алы с меньшим значением параметра более устойчивы к различным видам нагрузок. Значение чувствительной скорости определяется по формуле:

$$SRS = \frac{\partial \ln(YS)}{\partial \ln(SR)},$$

где  $YS$  – напряжение течения,  $SR$  – скорость деформации.

Параметр  $SRS$  представляет собой наклон аппроксимирующей зависимости экспериментальных данных пластического течения, соответствующих различным скоростям деформации в двойных логарифмических координатах. Значение  $SRS$  увеличивается при большей чувствительности к характеру нагружения. Так, у исходного сплава значение параметра достигает 0,223, когда у сплавов, содержащих наночастицы оксида алюминия, значение параметра колеблется в диапазоне 0,150 – 0,065. Следует отметить, что у алюминия, упрочнённого большими степенями пластической деформацией параметр  $SRS$  в районе 0,013.

Исследования, проведенные в данной работе, показали, что добавление наночастиц оксида алюминия способствует измельчению зеренной структуры чистого алюминия. Получено, что с повышением скорости деформации при растяжении от 0,001 до 0,1 с<sup>-1</sup> сплавы демонстрируют заметное деформационное упрочнение.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0028 и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-20081.

#### Литература:

1. Influence of Titanium Diboride Particle Size on Structure and Mechanical Properties of an Al-Mg Alloy / A. P. Khurstalyov, A. A. Kozulin, I. A. Zhukov, et al. // *Metals* (с). – 2019. – Iss. 9. – 1030. – doi: 10.3390/met9101030.

2. Исследование влияния диборида титана и эрбия на структуру и механические свойства алюминиевого сплава АМг5 / Кахидзе Н. И., Ахмадиева А. А., Гизатулина Н. Р. и др. // *Физика твердого тела: сб. мат. студ. конф.* – Томск: ООО «Издательство НТЛ», 2020. – С. 33–35.

3. Исследование влияния модификатора TiB<sub>2</sub> на структуру и физико-механические свойства сплава системы алюминий – магний / Н. И. Кахидзе, М. Г. Хмелева, А. П. Хрусталёв, И. А. Жуков // *Проблемы механики: тезисы докладов.* – Новосибирск, 2020. – С. 86–87.

# МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ СЛОЕВ GaP НА ВИЦИНАЛЬНЫХ ПОДЛОЖКАХ Si(001) ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ InAs/GaP

**Д.Б. Богомолов<sup>1</sup>, М.О. Петрушков<sup>2</sup>, Д.С. Абрамкин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет,

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского  
отделения Российской академии наук,  
г. Новосибирск, [diman.bogomolow@gmail.com](mailto:diman.bogomolow@gmail.com)

*Предложен модифицированный метод эпитаксии с повышенной миграцией для роста буферных слоев GaP/Si(001), предназначенных для формирования на них гетероструктур с квантовыми ямами (КЯ) InAs/GaP. Проведены исследования КЯ методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии стационарной фотолюминесценции. Обнаружено возникновение двух участков КЯ, отличающихся толщиной и составом. Возникновение такого явление объясняется в рамках предположения о перестройке поверхности под действием упругих деформаций при гетероэпитаксии InAs на террасированной поверхности GaP.*

*A modified method of migration-enhanced epitaxy migration is proposed for the growth of GaP / Si (001) buffer layers intended for the formation of InAs / GaP quantum well (QW) heterostructures on them. The QWs were investigated by transmission electron microscopy and stationary photoluminescence spectroscopy. The appearance of two QW regions, differing in thickness and composition, was found. The appearance of such a phenomenon is explained within the framework of the assumption of surface rearrangement under the action of elastic deformations during heteroepitaxy of InAs on the terraced GaP surface.*

Монолитная интеграция оптоэлектронных устройств, создаваемых на базе материалов A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, в кремниевые микросхемы позволит совершить качественный технологический скачок в области передачи и обработки информации [1]. Фосфид галлия является перспективным материалом для интеграции соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> в кремниевую технологию в связи с небольшим рассогласованием постоянных решеток GaP и Si. Кроме того, формирование гетероструктур из узкозонных материалов в широкозонной матрице GaP даёт преимущества сильной локализации носителей заряда, которая обеспечивает высокую температурную стабильность, а также возможность варьирования рабочей длины волны излучения.

Несмотря на небольшое рассогласование постоянных решеток (~ 0.37 %), выращивание слоев GaP на подложках Si с требуемыми характеристиками является непростой задачей. Для ее решения необходимо на начальных этапах роста обеспечить условия формирования совер-

шенного сплошного слоя GaP на поверхности Si. Требуемых условий возможно достичь, используя метод эпитаксии с повышенной миграцией (migration-enhanced epitaxy – MEE). Метод MEE представляет собой поочередное взаимодействие поверхности подложки с потоком молекул III и V групп. Временное отсутствие потока фосфора позволяет адсорбированным на поверхности атомам Ga более длительное время мигрировать по поверхности кристалла. Это позволяет формировать на поверхности Si сплошные пленки GaP без перехода в островковый режим роста. Однако, при переходе от MEE в обычный режим молекулярно-лучевой эпитаксии происходит постепенное развитие рельефа на поверхности. Чтобы этого избежать, толщина слоев, выращенных методом MEE, должна составлять не менее 100 нм. Получение эпитаксиальных слоев такой толщины методом MEE требует значительных временных затрат.

В данной работе предложен модифицированный метод MEE для роста буферных слоев GaP/Si(001), предназначенных для формирования на них гетероструктур с КЯ InAs/GaP. Главное отличие предложенного метода от MEE заключается в том, что на поверхность подложки поток молекул V группы подается постоянно, при этом отношение потоков V/III устанавливается меньше 1. Таким образом, обеспечиваются условия обогащения поверхности атомами III группы, что также, как и в методе MEE, способствует увеличению длины диффузии атомов Ga по поверхности. Чтобы избежать образования капель Ga, заслонка источника галлия периодически закрывалась и поверхность выдерживалась в потоке молекул фосфора до тех пор, пока весь избыточный Ga не встроится в кристалл. Таким образом, время роста слоя оказывается в несколько раз меньше, чем при MEE.

АСМ измерения показали, что морфология поверхности пленок GaP/Si, выращенных с использованием модифицированного метода, значительно лучше по сравнению с пленками GaP/Si, выращенными традиционным методом двухступенчатого роста: зарождение при низкой температуре методом MEE с последующим повышением температуры и ростом основной части пленки методом МЛЭ.

С использованием модифицированного метода были выращены буферные 500 нм слои GaP/Si(001) и гетероструктуры с КЯ InAs/GaP на аналогичных буферных слоях. Процедура роста буферного слоя GaP/Si подробно рассмотрена в [2]. Гетероструктуры выращивались путём осаждения 2 монослоев (МС) InAs со скоростью 0.2 МС/с при температуре подложки 520 °С. Сразу же после осаждения слоя InAs, доращивался 50 нм слой GaP при той же температуре.

Полученные гетероструктуры были исследованы методами атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии стационарной фотолюминесценции (ФЛ).

Обнаружено, что КЯ состоит из твердого раствора  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  и имеет два участка, существенно отличающихся толщиной и составом. Латеральные размеры участков КЯ составляют не менее 20 нм. Увеличение толщины КЯ сопровождается снижением содержания атомов In и As. В спектрах низкотемпературной ФЛ гетероструктуры с КЯ InAs/GaP, измеренных на участке структуры с латеральными размерами около 300 мкм, доминируют две полосы, с максимумами на энергиях 2.14 и 2.19 эВ и шириной 42 и 33 мэВ, отмеченные на рисунке цифрами «1» и «2» соответственно.

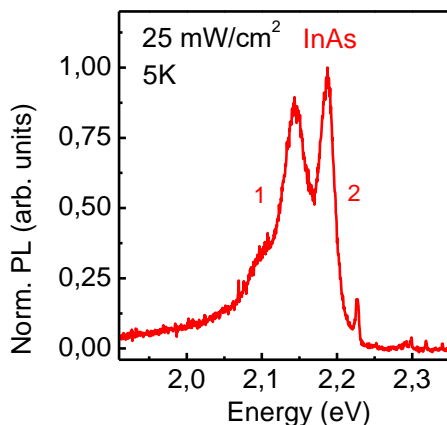


Рис.1 - Спектр стационарной низкотемпературной ФЛ гетероструктуры с InAs/GaP КЯ, измеренный при  $T = 5\text{K}$  и  $P_{\text{ex}} = 25\text{ мВт/см}^2$ .

Причин возникновения такой ситуации, когда квантовая яма имеет участки с различной толщиной и составом, может быть несколько. Одной из возможных причин является наличие полей упругих деформаций при росте напряженной плёнки на вицинальной поверхности [3]. Поля упругих деформаций оказывают влияние на скорость движения монослойных ступеней, приводя к формированию двух типов участков слоя осаждённого вещества с различной толщиной. Также в процессе зарастивания сформировавшегося слоя InAs слоем GaP происходят процессы сегрегации атомов III группы и замещения P/As, образуя твердый раствор. В работе [4] говорится, что при росте твердого раствора на вицинальных поверхностях возникают локальные деформации, которые

оказывают влияние на эффективность встраивание атомов различных видов в кристаллическую решетку, приводя к формированию двух типов областей структуры с различным составом. Таким образом, у нас есть основания предполагать, что наблюдаемое разделение КЯ на участки двух типов (различной толщины и состава) вызвано процессами перестройки поверхности в ходе гетероэпитаксии InAs на террасированной поверхности GaP.

#### Заключение

Предложен модифицированный метод эпитаксии с повышенной миграцией для роста GaP/Si(001), способствующий снижению шероховатости поверхности.

Отработана методика получения буферных слоев GaP/Si(001), пригодных для формирования на них светоизлучающих гетероструктур с КЯ InAs/GaP.

Полученная КЯ InAs/GaP характеризуется наличием двух типов участков с различной толщиной и составом, которым соответствуют различные полосы низкотемпературной стационарной ФЛ. Изменение параметров КЯ объясняется в рамках предположения о перестройке поверхности под действием упругих деформаций при гетероэпитаксии InAs на террасированной поверхности GaP.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Министерство науки и инновационной политики Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-42-543009. ПЭМ исследования проводились на оборудовании ЦКП "Наноструктуры" при поддержке РФФИ (проект № 19-72-30023).

#### Литература:

1. Single-chip microprocessor that communicates directly using light / Ch. Sun, M.T. Wade, Y. Lee, J.S. Orcutt, L. Alloatti, M.S. Georgas, A.S. Waterman, J.M. Shainline, R.R. Avizienis, S. Lin, B.R. Moss, R. Kumar, F. Pavanello, A.H. Atabaki, H.M. Cook, A.J. Ou, J.C. Leu, Y.-H. Chen, K. Asanovic, R.J. Ram, M.A. Popovic, V.M. Stojanovic // Nature (c). – 2015. – N 528, P. 534-538.
2. Гетероструктуры GaAs/GaP-квантовыми ямами, выращенными на Si-подложках / Д.С. Абрамкин, М.О. Петрушков, М.А. Путятю, Б.Р. Семягин, Е.А. Емельянов, В.В. Преображенский, А.К. Гутаковский, Т.С. Шамирзаев // ФТП, 2019, Т. 53, №9, С. 1167-1171.
3. Ch. Teichert. Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy // Physics Reports. – 2002. – Vol 365. Is. 5-6. P. 335 - 432.

4. Self-organized growth of alloy superlattices / P. Venezuela, P. Venezuela, J. Tersoff, J. A. Floro, E. Chason, D. M. Follstaedt, Feng Liu, M. G. Lagally // Nature(c) – 1999. – Vol. 397. P. 678 – 681.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПЛАСТИН СЕРЕБРА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ПОЛИОЛАМИ ЕГО СОЛЕЙ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

**Т.А. Борисенко, А.И. Титков**

**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск**

*Исследован процесс восстановления нитрата серебра в полиолах в присутствии оксигидрированной карбоновой кислоты в качестве стабилизатора. Методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены зависимости структурных характеристик полученных частиц от условий проведения синтеза, в том числе от температуры, времени восстановления, концентрации соли серебра и стабилизатора, а также количества добавленной щелочи. Показано, что в присутствии NaOH скорость процесса восстановления ионов серебра.*

*The reduction of silver nitrate in polyols in the presence of hydroxyethylated carboxylic acid as a stabilizer was investigated. The effect of synthesis conditions, in particular temperature, synthesis time, concentrations of silver salt, stabilizer, and sodium hydroxide, on the structural characteristics of the synthesized particles was studied by means of electron microscopy and X-ray diffraction. It was shown that the rate of silver ion reduction increases significantly in the presence of NaOH.*

Наночастицы серебра являются объектом интенсивных исследований в последние несколько десятилетий ввиду их уникальных физико-химических свойств таких, как поверхностный плазмонный резонанс, который зависит от формы и размеров частиц, гигантское комбинационное рассеяние, гашение или усиление флуоресценции, что позволяет широко использовать их в электронике, оптике, химическом катализе и медицине [1-3]. Существует множество различных физических и химических методов синтеза наночастиц благородных металлов и материалов на их основе, которые подробно рассмотрены в работах [3,4]. Среди данных методов широко используется и активно развивается полиольный метод синтеза наночастиц серебра, где в качестве восстановителя и одновременно растворителя используются многоатомные спирты, чаще всего этиленгликоль (ЭГ), пропиленгликоль (ПГ) и диэтиленгликоль [3–5]. Чаще всего в полиольном синтезе наночастиц серебра используют

поливинилпирролидон (ПВП), поскольку он играет не только роль стабилизатора, но и важную роль в формировании в процессе синтеза анизотропных частиц – нанопластин, нанокубиков [3-6]. Среди различных форм наночастиц пластины вызывают особый интерес исследователей, поскольку, ввиду наличия анизотропии формы, они имеют уникальный спектр плазмонного резонанса, и считается, что они наиболее перспективны как материал в электронике [7]. Так, серебряные пленки, полученные нанесением чернил на пластиковые подложки с последующим отжигом, получают более однородные, имеют меньшее электрическое сопротивление и улучшенные механические свойства, по сравнению с аналогичными пленками, полученными из сферических частиц.

В данной работе методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и оптической спектроскопии исследован процесс восстановления нитрата серебра в присутствии оксидированной карбоновой кислоты (2-[2-(2-Метоксиэтокси)уксусная кислота - 2МЭУК] этиленгликолем, пропиленгликолем и триэтиленгликолем с образованием нано- и микропластин серебра. Данная кислота представляет собой окисленный метиловый эфир полиэтиленгликоля (ПЭГ) с концевой карбоксильной группой. Изучены зависимости структурных характеристик частиц серебра от таких условий проведения синтеза, как температура, время восстановления, концентрация соли серебра и стабилизатора, а также количества добавленной щелочи для увеличения восстановительной активности полиолов. Концентрации серебра варьировались в пределах 0.05 - 0.5 моль/л. Температура восстановления варьировалась в интервале 20 – 170 °С. Время восстановления при определенной температуре варьировалось от 5 мин до 4 ч. Мольное соотношение кислоты к серебру варьировалось в интервале от 0.5:1 до 3:1.

Установлено, что нитрат серебра в исследованном диапазоне концентраций полностью растворяется в полиолах и взаимодействует с натриевой формой 2МЭУК с образованием растворимых комплексов, и реакция их восстановления с образованием наночастиц происходит в растворе. Установлено, что в зависимости от условий продукт восстановления представляет собой серебряные нано- и микропластины. На начальных стадиях образуются зародыши серебра 2-5 нм, затем идет их рост с образованием пластин. При мольном соотношении 2МЭУК к серебру 2:1, после 1 ч продукт реакции представляет собой нанопластины размерами от 50 до 400 нм при 80 °С, 100-600 нм при 100 °С (Рисунок 1а), 200-800 нм при 120°С и крупные агрегаты неопределенной формы при 150 °С. При этом с увеличением количества стабилизатора размер частиц и полидисперсность уменьшаются.

В ходе добавления дополнительной щелочи установлено, что повышение количества щелочи приводит к увеличению восстановительной активности полиола. С увеличением концентрации щелочи диаметр наночастиц серебра уменьшается, а при мольном соотношении  $\text{AgNO}_3$ :  $\text{NaOH}$  более 1:8 происходит агрегация частиц.

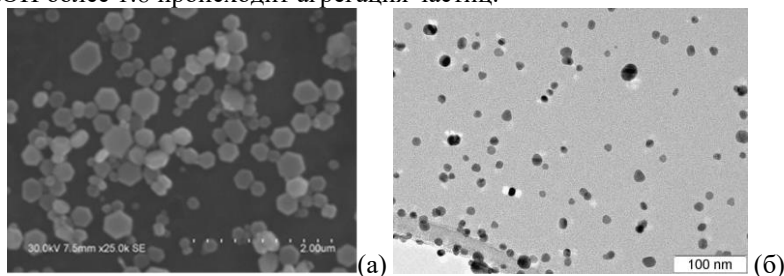


Рис.1 - Микроснимки nano- и микропластин серебра, полученных в результате восстановления нитрата серебра 0.5 моль/л в присутствии натриевой формы 2-[2-(2-Метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты при ее мольном отношении к серебру 2:1 в ЭГ при 100 °С и 1 ч (а) и при 25 °С и 3 ч в ПГ в присутствии 0.5 моль/л  $\text{NaOH}$  (б).

В ходе ряда экспериментов по восстановлению наночастиц серебра, в которых вместо ЭГ были использованы пропиленгликоль (ПГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ) установлено, что в данных полиолах восстановление идет медленнее, чем в ЭГ, массовое соотношение соли серебра к ПГ и ТЭГ, равное 1:20. При этом размер и форма полученных частиц практически не отличались от синтезированных в этиленгликоле (Рисунок 2). Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что доля пластин в ПГ выше, чем в остальных случаях.

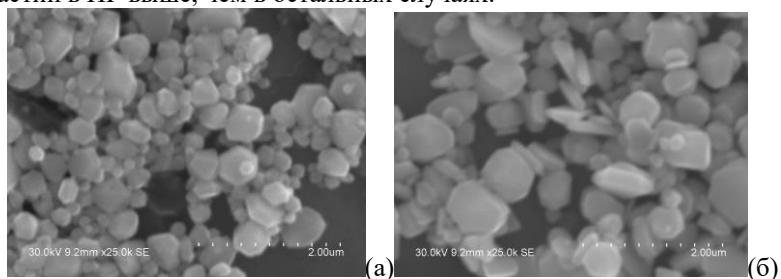


Рис. 2– Микроснимки nano- и микропластин серебра, полученных в результате восстановления триэтиленгликолем (а), пропиленгликолем (б.), нитрата серебра 0.5 моль/л в присутствии натриевой формы 2-[2-(2-Метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты при ее мольном отношении к серебру 3:1 при 120 °С, времени проведения 1 час.



Таким образом показано, что в отличие от немодифицированного ПЭГ в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты (2МЭУК) варьируя условия полиольного синтеза можно получать при высоких концентрациях прекурсора серебра (до 0.5-1 моль/л) нано- и микропластины размерами от 5-10 нм до 1мкм.

Литература:

1. *Khelbtsov N.G., Dykman L.A.* Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer.* – 2010. Vol. 111 (1). P.1–35.
2. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. – Москва: ООО Азбука–2000, 2006. – С. 156.
3. *Murphy C.J., Jana N.R.* Controlling the aspect ratio of inorganic nanorods and nanowires // *Adv. Mater.* – 2002. Vol. 14. N. 1. P. 80–82.
4. *Yener D.O., Sindel J., Randall C.A., Adair J.H.* Synthesis of nanosized silver platelets in octylamine-water bilayer systems // *Langmuir.* – 2002. Vol. 18. N. 22. P. 8692–8699.
5. *Cao G.* Seedless, surfactantless photoreduction synthesis of silver nanoplates // *Mater. Lett.* – 2006. Vol. 60. N. 6. P. 828–830.
6. *Silvert P.Y., Herrera–Urbina R., Duvauchelle N., Vijayakrishnan V., Tekaia–Elhsissen K.* Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1 – Synthesis and characterization // *J. Mater. Chem.* – 1996. – Vol. 6. – P. 573–577.
7. *Sun Y., Xia Y.* Shape–controlled synthesis of gold and silver nanoparticles // *Science.* – 2002. – Vol. 298. – P. 2176–2179.

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ПОЛУЧЕННОГО ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ**

**А.Н. Буданцева, Д.А. Немолочнов, Л.И. Шевцова**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [nastya\\_budantseva@mail.ru](mailto:nastya_budantseva@mail.ru)

*В настоящей работе в качестве исходного материала была использована смесь порошков, состоящая из 87,9 масс. % Ni, 12 масс. % Al и 0,1 масс. % В. Спекание порошков проводилось методом SPS. Порошковые смеси предварительно готовили двумя способами: смешиванием исходных порошков в ступке (М1) и механической активацией (М2). Микроструктуру образцов исследовали с*

использованием методов оптической микроскопии. Добавление бора к исходной порошковой смеси в малом количестве повышает плотность спеченного интерметаллида  $Ni_3Al$  (98,8%). Результаты испытаний на трехточечный изгиб показали, что прочность на изгиб образца, полученного предварительной механической активацией с последующим спеканием SPS, составляет 2200 МПа. Полученное значение почти в 8 раз больше, чем у образца, полученного без механической активации.

*In the present study, a powder mixture consisting of 87.9 wt. % Ni, 12 wt. % Al and 0.1 wt. % B. Sintering of powders was carried out by the SPS method. Powder mixtures were previously prepared in two ways: by mixing the initial powders in a mortar (M1) and mechanical activation (M2). The microstructure of the samples was investigated using optical microscopy methods. The addition of boron to the initial powder mixture in a small amount improves the density of the sintered  $Ni_3Al$  intermetallic compound (98.8%). The results of three-point bending tests showed that the bending strength of the sample obtained by previously mechanical activation followed by SPS sintering is 2200 MPa. The obtained value is almost 8 times higher than that of the sample obtained without mechanical activation.*

При разработке и использовании новых материалов для авиа- и ракетостроения, химического машиностроения и энергетики предъявляют высокие требования. Применяемые материалы должны обладать высокими физико-химическими и механическими свойствами. Интерметаллид  $Ni_3Al$  является перспективным материалом, так как сочетает в себе: высокие прочностные характеристики, относительно низкую плотность ( $7,5 \text{ г/см}^3$ ), высокую стойкость к окислению и коррозии, высокую жаропрочность и высокую температуру плавления ( $1395 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Однако существуют недостатки, которые ограничивают их широкое применение в промышленности. К недостаткам относят низкий уровень пластичности и трещиностойкости при низких температурах [1].

Для получения компактированных изделий из интерметаллида  $Ni_3Al$  одним из эффективных методов является электроискровое плазменное спекание (SPS). Благодаря минимальным затратам времени на процесс спекания материалы получают с мелкозернистой структурой и с плотностью близкой к теоретическому значению, в отличие от традиционных методов (горячее прессование, свободное спекание).

В последнее время вырос интерес к изучению свойств материалов, которые получают совмещением процессов предварительной механической активации порошковых материалов с последующим электроискровым плазменным спеканием. Это обусловлено тем, что механическая активация повышает качество спеченных материалов [2, 3].

Целью исследования является определение влияния предварительной механической активации с последующим электроискровым плаз-

менным спеканием (SPS) на структуру и свойства интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

В качестве исходного материала был взят порошок карбонильного никеля ПНК УТЗ (99,85 % Ni) и алюминия ПА-4 (98 % Al). Размер частиц в среднем составлял 10 мкм и 60 мкм соответственно. В качестве легирующего элемента использовался аморфный бор. Порошки брали в следующем соотношении: Ni – 12 Al – 0,1 В (мас.%). Порошковые смеси были изготовлены двумя методами: М1 – смешивание порошков в ступке; М2 – предварительная механическая активация порошков.

Предварительная механическая активация исходной порошковой смеси была проведена в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в атмосфере аргона. Центробежное ускорение шаров составляло  $400 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$ , объем барабана –  $160 \text{ см}^3$ , диаметр мелющих шаров – 8 мм, масса шаров в барабане – 200 г, время измельчения – 180 с. Анализ экспериментов и литературных данных выявили оптимальное время (3 минуты) механической активации, обеспечивающее образование однофазного интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при последующем спекании этой смеси [2].

Электроискровое плазменное спекание порошковых смесей проводилось на установке SPS Labox-1575 (Япония). Порошковую смесь спекали при  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении 5 минут в графитовой пресс-форме диаметром 30 мм. Давление прессования составляло 40 МПа. Размер образцов для испытаний на трехточечный изгиб составлял  $3 \times 4 \times 30 \text{ мм}^3$ .

Рентгенофазовый анализ спеченных материалов, приготовленных двумя методами, указывает на образование только фазы  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что предварительная механическая активация с последующим электроискровым плазменным спеканием обеспечивают образование однофазного интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . В связи с тем, что бор имеет аморфную структуру и легирование бором было в небольшом количестве (до 0,1 мас. %), рефлексов, которые соответствуют соединениям бора, не было обнаружено.

На рисунке 1 представлена микроструктура материала из интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , изготовленного методами М1 (а) и М2 (б), с дальнейшим спеканием. По результатам оптической микроскопии видно, что структура материала полученной методом М1 имеет неоднородную структуру. Это объясняется неравномерным перемешиванием исходных порошков. На рисунке 1а наблюдаются, небольшое количество дефектов (пор) и области, содержащие полосчатый узор, который объясняется резким охлаждением в областях с содержанием никеля более 64 масс. % (происходит мартенситное превращение).

Структура материалов, полученных методом М2 имеет преимущественно однородную структуру. Из рисунка 1б видно, что спеченные образцы наследуют исходную слоистую структуру механокомпозитов, которая образовалась в результате предварительной механической активации.

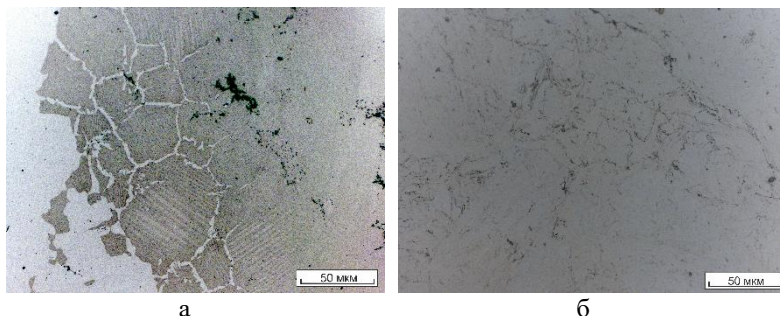


Рис. 1 – Микроструктура материалов из интерметаллида  $Ni_3Al$ , спеченных по технологии SPS методами М1 (а) и М2 (б)

В таблице 1 приведены значения плотности, относительной плотности и микротвердости полученных материалов. Из таблицы видно, что относительная плотность спеченного материала составляет около 99 %, что является хорошим результатом для достижения высоких прочностных свойств.

**Таблица 1 – Плотность, относительная плотность и микротвердость материалов, спеченных методом SPS**

Материалы	Плотность	Относительная плотность	Микротвердость
$Ni_3Al + 0,1 \% B$ (M1)	7,41	98,8	3950
$Ni_3Al + 0,1 \% B$ (M2)	7,41	98,8	5440

Исходя из полученных значений можно сделать вывод, что предварительная механическая активация оказывает положительное влияние на свойства спеченных образцов. Механические свойства материалов, полученных при испытании на трехточечный изгиб, показаны в таблице 2.

**Таблица 2 – Прочность Ni<sub>3</sub>Al, подготовленного методами М1 и М2**

Материал	Прочность на изгиб, МПа
Ni <sub>3</sub> Al + 0,1 % В (М1)	1400
Ni <sub>3</sub> Al + 0,1 % В (М2)	2200
Ni <sub>3</sub> Al (М1)	300

По результатам испытаний можно сделать вывод, что предварительная механическая активация оказывает положительное влияние на свойства спеченных образцов. Образец, полученный вторым методом (М2), имеет однородную структуру с относительной плотностью 98,8 %. Предварительная 3-х минутная механическая активация способствует формированию однородной мелкозернистой структуры материала, что приводит к дальнейшему увеличению прочности на изгиб до 2200 МПа. Полученное значение почти в 8 раз превышает прочность интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, полученного методом SPS.

Литература:

1. Синельникова В.С. Алюминиды / В.С. Синельникова, В.А. Подергин, В.Н. Речкин; ред. Г.В. Самсонов. – Киев: Наукова думка, 1965. – 244 с.

2. Шевцова Л.И., Самейщикова Т.С., Мункуева Д.Д. Структура и механические свойства интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, полученного по технологии искрового плазменного спекания механически активированной порошковой смеси «Ni – Al» // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2014. – № 3. – С. 13-19.

3. Шевцова Л.И. Структура и механические свойства материалов на основе алюминида никеля, полученных по технологии искрового плазменного спекания порошковых смесей: дис. канд. техн. наук. – Новосибирск, 2015. – 200 с.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛО-МАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИИ, УПРОЧНЁННОГО БАЗАЛЬТОВЫМИ ВОЛОКНАМИ**

**В.Д. Валихов, Н.И. Кахидзе, А.Б. Ворожцов**

**Национальный исследовательский Томский государственный  
университет, г. Томск, valihov.snobls@gmail.com**

*В данной работе было исследовано влияние базальтовых волокон на структуру и физико-механические свойства алюминиевого сплава АК9. В ходе рабо-*

ты были изучены химический состав базальтовых волокон, их структура, прочностные свойства полученного композиционного материала. Установлено, что введение базальтовых волокон увеличивает микротвёрдость, а также уменьшает средний размер зерна по сравнению с исходным сплавом.

*Abstract: In this work, the effect of basalt fibers on the structure and physical and mechanical properties of the AK9 aluminum alloy was investigated. In the course of the work, the composition of basalt fibers, their structure, strength properties of the obtained composite material were studied. It was found that the introduction of basalt fibers increases the microhardness and also reduces the average grain size in comparison with the original alloy.*

Металло-матричные композиционные материалы на основе алюминия с каждым годом становятся более востребованными в различных отраслях промышленности: автомобилестроении, авиа- и ракетостроении, строительстве, медицине и др. [1-6]. Такую широкую популярность композиционные материалы на основе алюминия приобрели благодаря своим свойствам: малый вес и высокая удельная прочность, электропроводность, износостойкость и трещиностойкость. Введение в алюминиевую матрицу керамических включений позволяет увеличить прочностные показатели, такие как предел упругости, предел прочности, твёрдость [7,8].

В данной работе композиционный материал был получен с использованием в качестве матрицы литого алюминиевого сплава АК9 (Al – 85.9-91.6%, Si – 8-11%, Mn – 0.2-0.5%, Mg – 0.2-0.4%). В расплав алюминия добавлялись базальтовые волокна со средней длиной от 49.6 до 83.4 мкм, а диаметр в среднем равен 12.773 мкм. Химический состав базальтовых волокон был исследован методом атомно-эмиссионного анализа два раза: до и после отжига в печи. Структура базальтовых волокон была исследована на растровом электронном микроскопе.

Для получения композиционного материала применялась стандартная технология литья в кокиль. Базальтовые волокна нагревались до 120°C, после чего вводились в струю расплава температурой 780°C в алюминиевой фольге с последующим механическим перемешиванием при кристаллизации. Время перемешивания расплава составляло 30 секунд. Содержание базальтовых волокон в полученном композиционном материале составило 1,5 масс. %.

Исследование микроструктуры полученного композиционного материала и исходных материалов проводилось с использованием методов оптической и электронной микроскопии. Для исследования полученного композиционного материала на твёрдость использовались методы Виккерса. Значение твёрдости были измерены по шкале Виккерса с нагрузкой на индентор, равной 30 кгс. На рисунке 1 представлены изоб-

ражение, полученные после измерений твёрдости: на отпечатках от индентора можно заметить следы, предположительно оставленные базальтовыми волокнами.

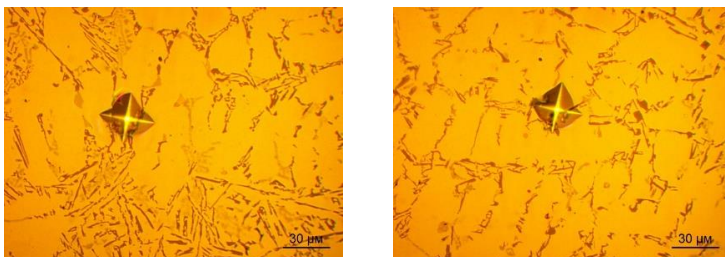


Рис. 1 Оптическое изображение поверхности композиционного материала АК9-1.5 масс.% базальтовых волокон после измерения твёрдости по Виккерсу

Из таблицы 1 видно, что введение 1,5 масс.% базальтовых волокон привело к увеличению значения микротвёрдости полученного композиционного материала на 20,5%.

**Таблица 1. Микротвёрдость сплавов АК9 (исходного и с базальтовыми волокнами)**

Образец	Микротвёрдость по шкале Виккерса
АК9	68
АК9+1,5% базальтовые волокна (образец 1)	82
АК9+1,5% базальтовые волокна (образец 2)	79

В результате проведения исследования было установлено, что введение базальтовых волокон увеличивает показатели микротвёрдости, а также снижает размер зерна полученного композиционного материала в сравнении с исходным сплавом. Также было установлено, что при выдержке в печи базальтовых волокон в течении короткого промежутка времени незначительно изменяется их химический состав.

Исследование было проведено при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК» (Договор № 14856ГУ/2019).

Литература:

1. *Poznak A., Freiberg D., Sanders P.* Automotive Wrought Aluminium Alloys //Fundamentals of Aluminium Metallurgy. – Woodhead Publishing, 2018. – С. 333-386.
2. *Rambabu P.* Aluminium alloys for aerospace applications //Aerospace materials and material technologies. – Springer, Singapore, 2017. – С. 29-52
3. *Wijesekara D. M.* Cost effective and speedy construction for high-rise buildings in Sri Lanka by using aluminium panel system formworks. – 2012. – С. 239-244.
4. *Joel I., Wang J., Oliver W. D.* An aluminium superinductor //Nature materials. – 2019. – Т. 18. – №. 8. – С. 775.
5. *Lin M. C.* An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery //Nature. – 2015. – Т. 520. – №. 7547. – С. 324-328.
6. *Wong H. M.* In vivo stimulation of bone formation by aluminum and oxygen plasma surface-modified magnesium implants //Biomaterials. – 2013. – Т. 34. – №. 38. – С. 9863-9876.
7. *Chelladurai S. J. S.* Investigation of mechanical properties and dry sliding wear behaviour of squeeze cast LM6 aluminium alloy reinforced with copper coated short steel fibers //Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2018. – Т. 71. – №. 4. – С. 813-822.
8. *Chen Y.* A method for introduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofiber into aluminum alloy //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – Т. 347. – №. 1. – С. 012050.

## **СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ (Sm,Ho)<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub> (x = 0; 2,4) И ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НИТРИДА НА ЕГО СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

**С.В. Веселова**

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Москва, sv\_veselova@mail.ru**

*Представлены результаты по синтезу и магнитным свойствам исходного соединения  $Sm_{1,2}Ho_{0,8}Fe_{17}$ , нитрида  $Sm_{1,2}Ho_{0,8}Fe_{17}N_{2,4}$  и его измельченных порошков. Установлено, что частичное замещение атомов самария (4,2 ат. % Ho) в  $Sm_2Fe_{17}$  в сочетании с эффектом внедрения атомов азота в кристаллическую решетку исходного соединения увеличивают такие магнитные характеристики, как удельная намагниченность насыщения и коэрцитивная сила. Высокоэнергетический шаровой помол порошков Sm-Ho-Fe-N (15, 30, 45 и 60 мин) способствует последующему повышению основных магнитных характеристик. Полученные результаты измельченных порошков Sm-Ho-Fe-N важны для разработки новых высококоэрцитивных магнитов на их основе.*



*The results on the synthesis and magnetic properties of the parent compound  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ , nitride  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}N_{2.4}$  and its crushed powders are presented. It was found that the substantial replacement of samarium by holmium atoms (4.2 at. %) in  $Sm_2Fe_{17}$  in combination with the effect of the introduction of nitrogen atoms into the crystal lattice of the initial compound increase such magnetic characteristics as the specific saturation magnetization and coercive force. High-energy ball grinding of Sm-Ho-Fe-N powders with (15, 30, 45, and 60 min) enhances the main magnetic characteristics. The results obtained crushed Sm-Ho-Fe-N powder materials are important for the development of new high-coercivity magnets based on them.*

Интерметаллические соединения (ИМС)  $R_2Fe_{17}$  являются привлекательными объектами исследования как с фундаментальной, так и с практической точек зрения из-за высокого содержания железа в них, обладая максимальным значением намагниченности насыщения среди всех бинарных R-T (T – переходный металл) интерметаллидов [1,2]. Многочисленные исследования показали, что они могут рассматриваться в качестве потенциальных кандидатов в производстве постоянных магнитов. Однако существуют лимитирующие факторы для непосредственного использования их в качестве магнитотвердых материалов: низкие температуры упорядочения и наличие магнитокристаллической анизотропии типа «легкая плоскость» у большинства соединений. Нитриды  $Sm_2Fe_{17}N_y$  демонстрируют высокие магнитные параметры среди всех соединений  $R_2Fe_{17}N_x$ . Замещение самария редкоземельным элементом, железа - немагнитными атомами или внедрение таких атомов как H, C, N в кристаллическую решетку исходного соединения способны модифицировать важнейшие магнитные характеристики исходных соединений [3]. Вместе с тем в отличии от хорошо изученных нитридов  $Sm_2Fe_{17}N_x$  сведения о нитридах на основе  $(Sm_{1-x}Ho_x)_2Fe_{17}$  на сегодняшний день в литературе отсутствуют.

Цель данной работы: синтез сплава  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ , нитрида на его основе, а также исследование структуры и магнитных гистерезисных свойств образца  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$ , после его азотирования и высокоэнергетического шарового помола.

Исходный сплав  $Sm_{1.2}Ho_{0.8}Fe_{17}$  приготовлен методом вакуумной индукционной плавки из исходных металлов высокой чистоты (Sm, Ho - 99.5 %, Fe - 99.9 %) в атмосфере аргона. Полученный образец подвергался гомогенизирующему отжигу при температуре 1273 К в течение 8 дней в вакууме. После выплавки литого сплава с целью контроля его химического состава проводился количественный анализ на рентген-флуоресцентном спектрометре PRIMUS II. Микроструктуру и химический состав фаз до и после гомогенизации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP» (СЭМ), обо-

рудованного приставкой для рентгеновского энергодисперсионного (ЭДС) анализа, в режиме вторичных электронов. Фазовый состав сплава, его нитрида изучался с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 в  $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Уточнение дифракционных профилей проводилось по методу Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000.

Синтез нитридов проводили прямой реакцией газа  $\text{N}_2$  с образцом (измельченный порошок сплава массой до 25 г). После предварительного цикла гидрирования-дегидрирования на неокисленную поверхность образца воздействовали газом  $\text{N}_2$  высокой чистоты под давлением до 35 МПа и при температуре  $450 \pm 5$  °С. Количество поглощенного водорода/азота определяли уравнением Ван-дер-Ваальса. Механоактивационная обработка нитрида была выполнена в высокоэнергетической планетарной мономельнице “Пульверизетте 6” (“Fritsch”, Германия) в течение 15, 30, 45 и 60 минут (скорость вращения –300 об/мин). Для диспергирования и деагломерации измельченных порошков их обрабатывали с помощью ультразвука. Размер частиц нитрида после серии помолов и последующего ультразвукового дробления (в течение 30 сек) и морфологию поверхности мелкодисперсных порошков определяли с помощью СЭМ.

Магнитные свойства исследуемых образцов исследованы при 2-300 К в статическом магнитном поле до 70 кЭ на вибрационном магнитометре VSM-250 с помощью установки измерения физических свойств материалов PPMS-9 (Quantum Design) и в импульсном магнитном поле до 600 кЭ в лаборатории сильных магнитных полей в Центре Гельмгольца (Дрезден-Россендорф, Германия).

По данным РФА и СЭМ, установлено, что после проведения высокотемпературной гомогенизации исходный образец состоит из основной фазы 2:17 на 92 масс. %, которая кристаллизуется в ромбоэдрической структуре типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ), и побочной магнитомягкой фазы  $\alpha$ -Fe (рис. 1, б). На рентгеновских спектрах после отжига отсутствуют рефлексы, соответствующие фазе  $(\text{Sm},\text{Ho})\text{Fe}_3$ .

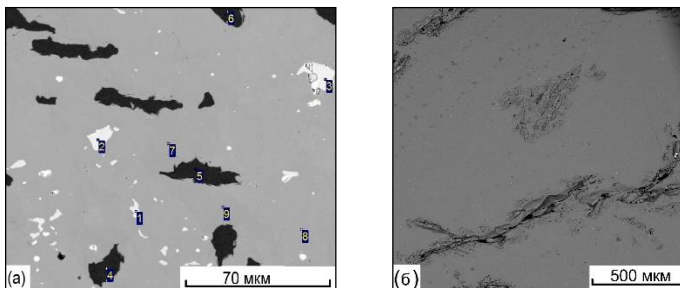


Рис. 1. Микрофотография сплава  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  в литом состоянии (а) и после гомогенизирующего отжига при 1273 К (б).

Анализ дифракционного спектра нитридной фазы показал, что внедрение азота в кристаллическую решетку  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  привело к сдвигу и заметному уширению дифракционных линий основной фазы типа 2-17 на низких углах, а также к увеличению параметров и объема кристаллической решетки интерметаллического соединения (до 6.5 %) без изменения ее структурного типа. Частичное замещение в совокупности с внедрением атомов азота слабо повлияли на абсорбционную способность исследуемого сплава относительно стехиометрического  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ . Сопоставляя структурные характеристики нитрида на основе интерметаллического соединения  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ , можно предположить, что замещение самария гольмием не препятствует растворению азота в фазе 2:17, а абсорбционная емкость такого сплава практически не уступает соединениям серии  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ .

Сравнительный анализ магнитных гистерезисных свойств порошков образцов, измеренных в магнитных полях напряженностью до 2 и 9 Тл при комнатной температуре, показал, что увеличение длительности измельчения порошков Sm-Нo-Fe-N с помощью высокоэнергетического помола способствует повышению основных магнитных характеристик (в частности, увеличивается коэрцитивная сила материалов) и появлению агломератов [4].

Впервые проведены исследования образцов  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.4}$  при  $T = 4.2$  К в сильных магнитных полях до 60 Тл. Измерение полевых зависимостей намагниченности в сильных магнитных полях позволило выявить, что переход отсутствует в исходном соединении  $\text{Sm}_{1.2}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{17}$  до полей 60 Тл, но в гидриде критическое поле перехода составляет 55 Тл, в то время как в нитриде он начинается в поле 43 Тл. Рост намагниченности в нитриде начинается в меньших полях, чем в исходном соединении. Проведены также исследования

свойств порошков  $\text{Sm}_{1,2}\text{Ho}_{0,8}\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,4}$ , имеющих различную дисперсность в результате различного времени помола в шаровой мельнице. Обнаружено, что она не оказывает заметного влияния на индуцированный полем спин-переориентационный фазовый переход и на обменное взаимодействие R-Fe в нитридах Sm-Ho-Fe-N. Функциональные характеристики, полученные для порошков Sm-Ho-Fe-N до и после их измельчения, являются важными для разработки на их основе новых высококоэрцитивных магнитов.

Литература:

1. Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press. – 2010. – P. 614.
2. Hiroswawa S., Nishino M., Miyashita S. Perspectives for high-performance permanent magnets: applications, coercivity, and new materials // J. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. – 2017. – Vol. 8, 013002 (12pp).
3. Isnard O., Miraglia S., Fruchart D. Interstitial insertion in  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ , volume effects and their correlation with the magnetic properties // J. Magn. Mat. – 1995. – V. 140-144. – P. 981-982.
4. Веселова С.В., Терёшина И.С., Вербецкий В.Н., Карпенков А.Ю., Савченко А.Г. Влияние режимов измельчения порошковых материалов  $(\text{Sm},\text{Ho})_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  ( $x = 0; 2.4$ ) на их структуру и магнитные свойства // ЖТФ. – 2020. – Вып. 7. С. – 1159-1167.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛИОЛЬНОГО СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

**А.М. Воробьёв, О.А. Логутенко, Т.Б. Борисенко**  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, voralexmih@mail.ru

*Наночастицы никеля различного размера и морфологии были синтезированы путем восстановления его формиата в среде полиола. Показано, что при восстановлении формиата никеля в этиленгликоле образуются нанопроволоки, а при восстановлении в пропиленгликоле – нанопластины. Установлено, что с ростом молекулярной массы полиакрилата натрия увеличивается степень агрегации частиц. Показано, что намагниченность и коэрцитивная сила наночастиц никеля являются размерно-зависимыми характеристиками.*

*Various size and morphology of nickel nanoparticles were synthesized by the reduction of nickel formate in polyols. It is shown that in the case of reduction of nickel formate in ethylene glycol, nickel nanowires are formed, and in the case of propylene glycol - nanoplates are produced. It was found, that with the growth of molecular*

*weight of sodium polyacrylate the degree of aggregation increase. It was shown that magnetization and coercivity are dimensionally dependent characteristics.*

В последние годы существенно возрос интерес к получению наночастиц никеля, что вызвано возможностью их применения в катализе, суперконденсаторах, биосенсорах, в магнитных и сверхпроводящих устройствах, а также в качестве композитов для солнечной энергетики [1-2]. Кроме того, никель значительно дешевле, чем серебро и золото, и это делает его более привлекательным металлом с экономической точки зрения.

Наиболее перспективным методом получения наночастиц никеля является полиольный синтез, в котором в качестве восстановителей используют алифатические полиолы, являющиеся не только реакционной средой, но и стабилизаторами, ограничивающих рост частиц и препятствующих их агрегации. Данный метод является относительно простым в применении, поскольку для его проведения не требуется сложного и дорогостоящего оборудования или специальных условий. Кроме того, он позволяет контролировать размер и морфологию образующихся наночастиц, а также степень их агрегации.

Также в данной работе исследована возможность их дополнительной стабилизации полиакрилатом натрия различной молекулярной массы. Исследовано влияние условий синтеза, таких как температура, тип полиола и молекулярная масса полиакрилата натрия на размер и морфологию наночастиц, образующихся при восстановлении формиата никеля гидразингидратом.

Ранее нами было показано [3-4], что при температуре ниже 120 °С восстановление формиата никеля гидразингидратом в этилен- и пропиленгликоле не происходит. В интервале температур от 120 до 140 °С продуктами восстановления формиата никеля в этиленгликоле являются нанокристаллические частицы никеля со средним размером около 100 нм в диаметре, которые образуют нанопроволоки длиной до 10 мкм (рисунки 1, а). При уменьшении концентрации никеля длина и диаметр нанопроволок уменьшаются. Дальнейшее увеличение температуры реакции приводит к образованию нерастворимого комплексного соединения формиата никеля и этиленгликоля. При восстановлении формиата никеля в пропиленгликоле в диапазоне температур от 130 до 140 °С образуются нанопластины никеля со средним диаметром 60 нм (рис. 1, б), причем их морфология не меняется при изменении условий реакции.

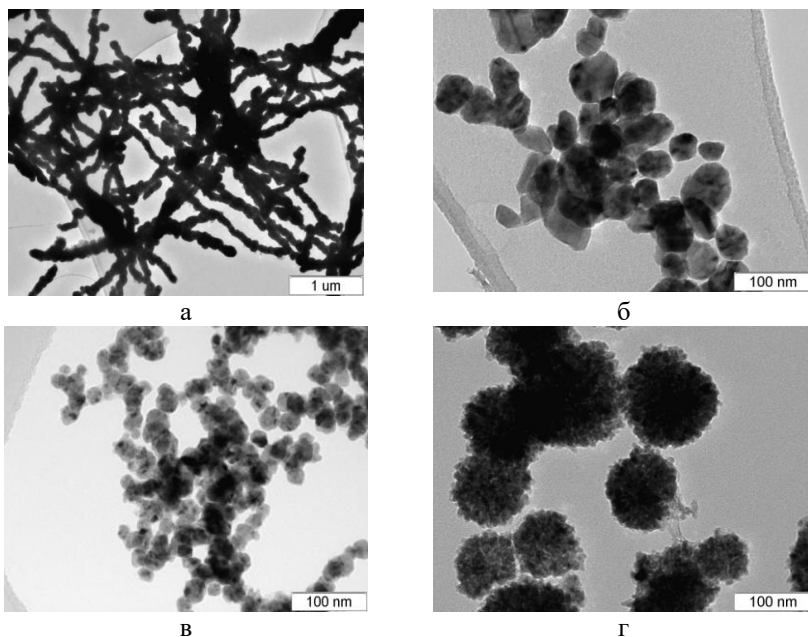


Рис. 1 – ПЭМ и СЭМ микрофотографии наночастиц, полученных при восстановлении формиата никеля в этиленгликоле(а), пропиленгликоле (б), стабилизированных полиакрилатом натрия-1200 (в) и 8000 (г).

При введении в систему дополнительного стабилизатора - полиакрилата натрия, морфология наночастиц меняется в зависимости от молекулярной массы полиакрилата. В данной работе были использованы полиакрилаты с молекулярными массами 1200 и 8000, восстановление проводили при температуре 130 °С. Показано, что, независимо от типа выбранного полиола, в присутствии 5-кратного избытка полиакрилата натрия с молекулярной массой 1200, вместо анизотропных наноструктур и нанопластинок, получаются сферические наночастицы никеля с диаметром 10-30 нм и довольно однородным распределением по размеру (рисунок 1, в). При введении в систему 5-кратного избытка полиакрилата натрия с молекулярной массой 8000, образуются агрегированные наночастицы со средним диаметром 200 нм (рисунок 1, г). Таким образом, чем больше молекулярная масса полимера, тем больше размер образующихся частиц [5].

Исследованы магнитные свойства наночастиц никеля с различной морфологией (рисунок 2). Как видно из рисунка, для всех образцов

наблюдается явление магнитного гистерезиса, что указывает на то, что полученные наночастицы являются ферромагнитными.

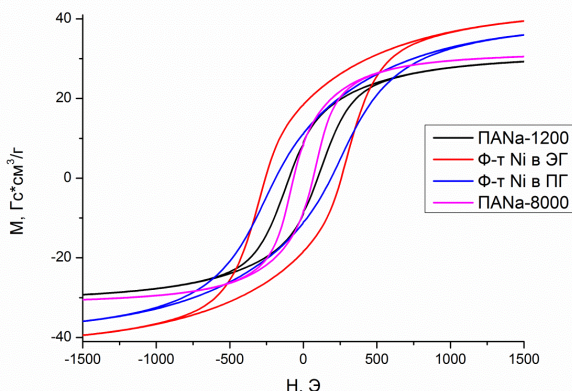


Рис. 2 - Кривые магнитного гистерезиса полученных наночастиц никеля

#### Литература

1. Губин С.П., Кокишаро Ю.А., Хомутов Г.Б., Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - № 6. - С. 539–574.

2. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физ. наук.- 1998.- Т. 168.- № 1.- 53–83.

3. Получение наночастиц никеля восстановлением его формиата в этиленгликоле / Логутенко О.А., Титков А.И., Воробьев А.М., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З. // Химия в интересах устойчивого развития. - 2016. - Т. 24. - № 5. - С. 619-626.

4. Characterization and growth mechanism of nickel nanowires resulting from reduction of nickel formate in polyol medium / Logutenko O.A., Titkov A.I., Vorob'yov A.M., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z. //, J. Nanomater. - 2016. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9058686>.

5. Effect of molecular weight of sodium polyacrylates on the size and morphology of nickel nanoparticles synthesized by the modified polyol method and their magnetic properties / O.A. Logutenko, A.I. Titkov, A.M. Vorob'yov, D.A. Balaev, K.A. Shaikhutdinov, S.V. Semenov, Y.M. Yukhin, N.Z. Lyakhov // European Polymer Journal. - 2018. - Vol. 99. - P. 102-110. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.017>

# СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ЦЕОЛИТА ZSM-5, УПАКОВАННЫХ В МАКРОПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ

Е.Е. Воробьева, Е.В. Пархомчук  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
г. Новосибирск, [catherina.vorobieva@gmail.com](mailto:catherina.vorobieva@gmail.com)

*В данной работе синтезированы две серии наноразмерных кристаллов цеолита ZSM-5 с применением супрамолекулярного темплата. Используемый темплат, полистирольные микросферы с размером частиц около 188 нм, выполняет роль матрицы, в которой происходит формирование нанокристаллов и их упаковка в макропористую структуру с развитой поверхностью. Проведены испытания обеих серий образцов в реакции крекинга n-гексана, и представлено сравнение каталитических свойств.*

*In this paper, two series of nanosized zeolite crystals ZSM-5 were synthesized using a high-molecular template. The used template, polystyrene microspheres with particle size about 188 nm, plays the role of a matrix. As a result, the obtained samples have a developed surface and intercrystalline macroporosity. Both series of specimens were tested in cracking of n-hexane. A comparison of catalytic properties of specimens is presented.*

Хорошо известно, что цеолитные добавки улучшают характеристики катализатора в ряде нефтехимических процессов за счет регулируемости их свойств: силы и количества кислотных центров и удельной поверхности [1]. Но микропористость цеолитов затрудняет превращение крупных углеводородных молекул из-за блокировки пор коксовыми отложениями. Считается, что уменьшение диффузионного пути за счет наноразмерности кристаллов или создания иерархии пор позволяет разрешить данную проблему [2]. Исследование цеолитов в реакции крекинга n-гексана позволяет достаточно точно прогнозировать активность катализатора при крекинге углеводородов и определять основные каталитические маршруты [3]. В данной работе синтезированы две серии наноразмерных цеолитов, упакованных в макропористую структуру, и все образцы катализаторов испытаны в данной реакции.

Цеолиты синтезированы в гидротермальных условиях в присутствии ТРАОН с различным содержанием воды. Мольные соотношения  $1\text{SiO}_2:x\text{Al}_2\text{O}_3:0.5\text{ТРАОН}:3.5\text{EtOH}:12\text{H}_2\text{O}$  для серии СТ-Si/Al и  $1\text{SiO}_2:x\text{Al}_2\text{O}_3:0.5\text{ТРАОН}:3.5\text{EtOH}$  для серии Т-Si/Al. В качестве источника кремния и алюминия использованы ТЭОС и  $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ , соответственно. Цеолиты приготовлены с использованием водной суспензии (Серия СТ) и порошка (Серия Т) полистирольных микросфер в качестве высокомолекулярного темплата. Старение приготовленного геля прово-



дилось при комнатной температуре при перемешивании в течение 24 ч. Гидротермальный синтез проводился в автоклаве с тефлоновым вкладышем при 90°C в течение 240 часов.

Полученные образцы цеолитов подробно охарактеризованы: размер кристаллов определен методом электронной микроскопии; фазовые, текстурные свойства и кислотность образцов были изучены методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота и ТПД аммиака, соответственно. Серия СТ имеет высокую степень кристалличности (более 95 %), кремниевый модуль Si/Al в диапазоне от 70 до 144, микромакропористую текстуру и кислотность в диапазоне от 0,13 до 0,36 ммоль/г (Таблица 1). Архитектура упаковки нанокристаллов в этой серии более однородна, частицы формируют стенки каналов размером около 200 нм (Рисунок 1). В свою очередь, серия Т имеет низкую степень кристалличности (менее 76 %), вызванную расслоением смеси предшественников из-за добавления темплата в сухом виде, кремниевый модуль Si/Al в диапазоне от 79 до 139, смешанную текстуру и кислотность в диапазоне от 0,14 до 0,27 ммоль/г (Таблица 1). Кристаллы в этой серии образуют каналы с различным размером – от сотен нанометров до нескольких микрон (Рисунок 1).

**Таблица 1 - Текстурные и кислотные свойства полученных образцов цеолита ZSM-5**

Образец	Первая серия			Вторая серия		
	СТ-100	СТ-200	СТ-300	Т-100	Т-200	Т-300
Кристалличность, %	97	100	99	76	58	76
Удельная поверхность по БЭТ	582	527	482	517	499	505
Внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	206	166	118	221	173	196
Объём микропор, см <sup>3</sup> /г	0,13	0,14	0,13	0,12	0,13	0,12
Объём мезопор, см <sup>3</sup> /г	0,1	0,07	0,04	0,2	0,18	0,21
Объём макропор, см <sup>3</sup> /г	0,36	0,29	0,25	0,42	0,35	0,29
a <sub>m</sub> (NH <sub>3</sub> ), ммоль/г	0,13	0,20	0,36	0,27	0,20	0,14

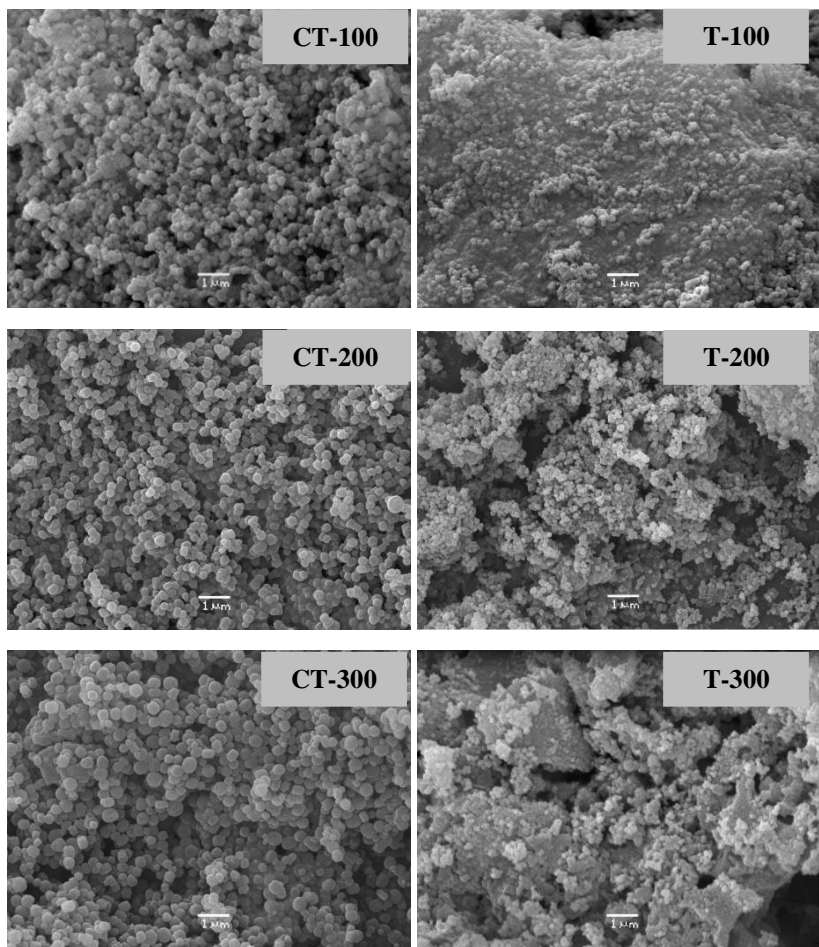


Рис. 1 — Снимки СЭМ двух серий образцов полученных цеолитов

В результате испытаний данных образцов в реакции крекинга н-гексана (Рисунок 2), обнаружено, что среди всех образцов максимальная степень превращения н-гексана 63,6 % наблюдается на образце СТ-200, 48,7 % – на образце Т-100. Высокая селективность образования олефинов 50,0 % и 46,0 % наблюдается на образцах СТ-100 и СТ-300, соответственно. Вклад гидридного переноса наименьший для образца СТ-100 с максимальным содержанием алюминия среди обеих серий образцов.

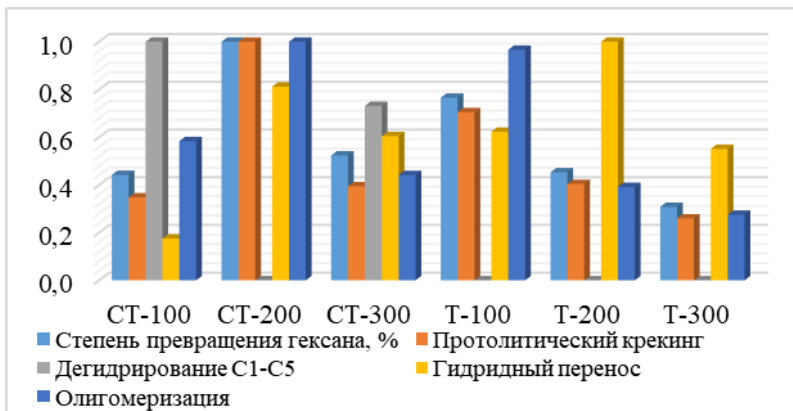


Рис. 2 Результаты каталитических испытаний синтезированных образцов (показаны в отн.ед.изм.)

Таким образом, показано, что протекание реакции крекинга н-гексана по маршруту, обеспечивающему высокий выход олефинов, на катализаторах, обладающих межкристаллической макропористостью, требует оптимального содержания алюминия, высокой степени кристалличности и упорядочивания и однородности дополнительных каналов. Так, наибольшая селективность по пропилену наблюдается в присутствии образца CT-100, имеющего однородную микромакропористую структуру со стенками из нанокристаллов размером 250-350 нм и максимальное содержание алюминия среди всех образцов обеих серий.

#### Литература:

1. *Rahimi N.* Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review// *Applied Catalysis A: General.* - 2011. - Vol. 398, N 1–2. - P. 1-17.
2. *Feliczak-Guzik A.* Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties // *Microporous Mesoporous Material.* - 2018. - Vol. 259. –P. 33-45.
3. *Parkhomchuk E.* Catalytic cracking of n-Hexane in the presence of zeolite ZSM-5 micro- and nanocrystals // *Pet. Chem.* - 2019. - Vol. 59, N 3. - P. 338 -348.

## СИНТЕЗ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ $\text{SiO}_2$ С ВНУТРЕННЕЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

**Д.А. Вывденко, Н.Н. Санькова, Е.В. Пархомчук**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова,  
Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет,  
г. Новосибирск, d.vyvdenko@g.nsu.ru

*В данной работе разработаны методики синтеза микро-, мезо- и макропористых сферических частиц  $\text{SiO}_2$  и исследовано влияние таких параметров, как: способ и скорость подачи ТЭОС (тетраэтоксисилан), тип темплата (поверхностно-активное вещество/ полимерные микросферы), мольные соотношения компонентов и температура, на свойства полученных продуктов. Полученные частицы исследованы методами динамического рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии. Текстурные характеристики исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Найдены оптимальные условия синтеза и соотношения реагентов для получения монодисперсных частиц в диапазоне размеров 0.08 – 2 мкм. Показано, что добавление ионогенных поверхностно-активных веществ ( $C_{\text{ПЛАВ}} < C_{\text{ККМ}}$ , ККМ – критическая концентрация мицеллообразования) приводит к образованию монодисперсных частиц.*

*In this paper methods for the synthesis of micro-, meso- and macroporous spherical  $\text{SiO}_2$  particles have been developed and the influence of such parameters, as: the way and the rate of supplying TEOS (tetraethoxysilane), nature of a template (surfactants/ polymer microspheres), molar ratio of components and temperature, on the properties of the synthesized samples has been investigated. The synthesized particles have been studied by dynamic light scattering, electron microscopy and optical microscopy. The textural characteristics have been studied by low-temperature nitrogen adsorption. The optimal synthesis conditions and the reagents ratio for obtaining monodisperse particles in size range 0.08 – 2  $\mu\text{m}$  have been determined. It has been shown that the addition of ionic surfactants ( $C_{\text{surf}} < C_{\text{CMC}}$ , CMC - critical concentration of micelle formation) leads to the formation of monodisperse particles.*

Синтез монодисперсных частиц аморфного диоксида кремния представляет интерес для фундаментальных исследований, касающихся образования нано- и микроструктур, а также для практических применений в качестве носителей для катализаторов, идентификаторов белков в иммуноанализе, эффективных анодных материалов и адсорбентов для очистки воды. Основным подходом к получению частиц монодисперсного сферического диоксида кремния является гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС). Гидролиз ТЭОС с последующей поликонденсацией, известный как метод Штобера – Финка – Бона или процесс Штобера, обычно проводят в спиртовом растворе в присутствии ионов аммония

[1]. Однако частицы, полученные таким методом, имеют низкую удельную площадь поверхности. Предварительное добавление поверхностно-активных (ПАВ), поверхностно-инактивных веществ (ПИВ) и полимерных микросфер с последующей промывкой и термической обработкой позволяет создать внутреннюю пористую структуру частиц.

Нами проводится разработка методов синтеза микро-, мезо- и макропористых монодисперсных сферических частиц диоксида кремния с заданным размером путём поиска мольных соотношений компонентов и оптимальных условий приготовления.

Использование непрерывной подачи ТЭОС, а также введение ПАВ таких, как бромид гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ) и додецилсульфат натрия (ДСН) в концентрациях меньших, чем критические концентрации мицеллообразования (ККМ), приводит к образованию частиц с наиболее узким распределением по размеру за счёт увеличения электрокинетического потенциала (рисунок 1).

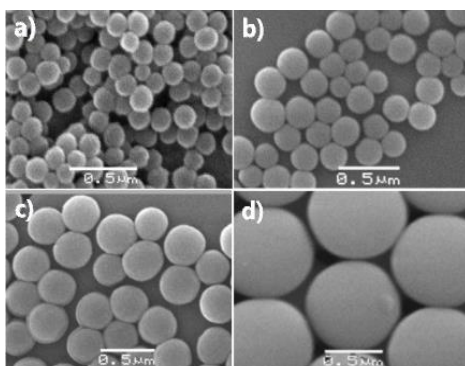


Рис. 1 – Снимки сканирующей электронной микроскопии сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , полученных а) с добавлением глицерина, б) без добавок в) с добавлением ЦТАБ, д) с добавлением ДСН

Было выяснено, что размеры частиц увеличиваются при использовании непрерывной подачи и уменьшении скорости подачи, при увеличении количества ДСН, а также при понижении температуры синтеза. Результаты, проиллюстрированные на диаграмме, были получены в синтезах с использованием идентичных мольных соотношений предшественника и растворителя (рисунок 2). Основываясь на механизме роста, такую зависимость можно объяснить тем, что при непрерывной подаче образуется меньше зародышей, после чего становится термодинамически более выгоден рост существующих зародышей, чем зарождение новых [2].

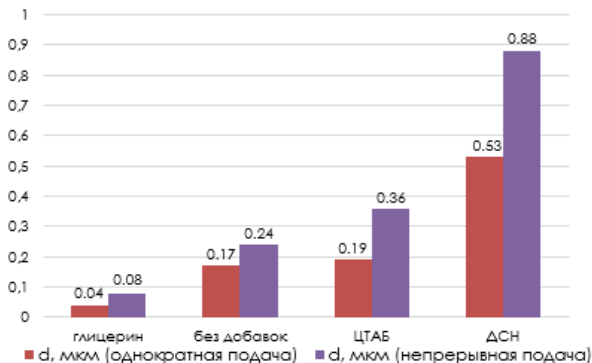


Рис. 2 – Зависимость размера полученных частиц  $\text{SiO}_2$  от способа подачи реагента и выбора добавляемого ПАВ/ПИВ

Добавление ПАВ в концентрациях, превышающих значение ККМ, с последующей термической обработкой полученных частиц приводит к образованию мезопористых частиц с высокими значениями удельной площади поверхности порядка  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  [3].

Введение микросфер полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) в реакцию с последующим удалением темплата позволяет получить полые микросферы  $\text{SiO}_2$ . Однако при избытке ТЭОС вместо «микросфер-каркасов» наблюдается образование макропористого диоксида кремния (рисунок 3а). При меньшем соотношении ТЭОС/полимерный темплат получен слоистый материал с иерархической пористой структурой (рисунок 3б).

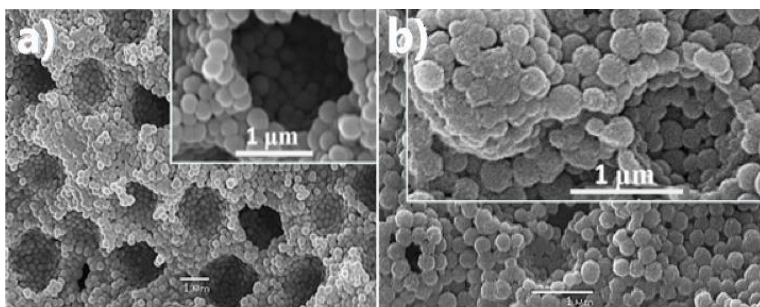


Рис. 3 – Снимки сканирующей электронной микроскопии сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , полученных с добавлением полистирольных микросфер в качестве темплата с соотношением  $V_{\text{БЮН}} : V_{\text{ТЭОС}}$  а) 40, б) 156

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН.

Литература:

1. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stober, A. Fink // J. Colloid Interface Sci. – 1967. – Vol. 26, iss. 1. – P. 62-69. – doi: 10.1016 / 0021-9797 (68) 90272-5.
2. Kinetics of alkoxy silanes and organoalkoxy silanes polymerization: A review / A.A. Issa, A.S. Luyt // J. Polymers (Basel). – 2019. – Vol. 11, iss. 3. – P. 30-41. – doi: 10.3390/polym11030537
3. Monodisperse spherical mesoporous silica particles: Fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films / E.Y. Trofimova // Nano-technology. - 2013. - Vol. 24. – iss. 15. – P. 1-11. – doi: 10.1088/0957-4484/24/15/155601

## **ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ**

**Т.А. Герасименко, К.И. Эмурлаев**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, gerasimenkotanya99@gmail.com**

*В работе рассматриваются особенности структурной эволюции аустенитной хромоникелевой стали 12Х18Н10Т в условиях холодной пластической деформации. Структурные изменения регистрировались методом дифракции синхротронного излучения. В результате анализа было зафиксировано формирование мартенсита деформации, которое сопровождается аккумуляцией дефектов кристаллической решетки.*

*In this paper the features of structural evolution of austenitic chromium-nickel steel AISI 321 under cold plastic deformation. Structural changes were evaluated using synchrotron X-ray diffraction analysis. The formation of strain-induced martensite was established as a result of the analysis. This phenomenon is also accompanied with the accumulation of crystals' lattice defects.*

Высокие эксплуатационные свойства различных конструкционных материалов, как правило, обеспечиваются за счет использования комплексного легирования и диффузионно-контролируемых фазовых превращений (прежде всего, распада пересыщенных твердых растворов), а также бездиффузионных мартенситных превращений, протекающих по деформационному механизму. Особый интерес исследователей направлен на изучение и разработку высокопрочных сталей и сплавов, метастабильных по отношению к мартенситному превращению, поскольку в таких материалах наблюдаются аномально большие значения пластиче-

ских характеристик. Исследование подобных преобразований открывает перспективу для создания одновременно высокопрочных, пластичных и вязких конструкционных материалов [1, 2].

Образцы, изготовленные из стали 12X18Н10Т предварительно отжигались при температуре 900 °С, выдержка составляла 1 час. Термическая обработка проводилась с целью исключить присутствие напряжений и минимизировать влияние текстуры на начальном этапе эксперимента. Деформация материалов производилась при комнатной температуре с использованием прокатного стана. Степень деформации ( $\epsilon$ ) рассчитывалась исходя из отношения размеров до и после испытания.

Анализ дифракционных картин показал, что в ходе деформации материал претерпевает фазовый переход аустенита ( $\gamma$ ) в  $\alpha'$ -мартенсит. Подтверждение представлено на рисунке 1. Также видно, что деформация ведет к изменению формы профилей. Уширение рефлексов свидетельствует об аккумуляции дефектов в кристаллическом строении материала [3]. Такой эффект очевидно связан как с измельчением зеренной структуры, так и развитием дислокационной структуры.

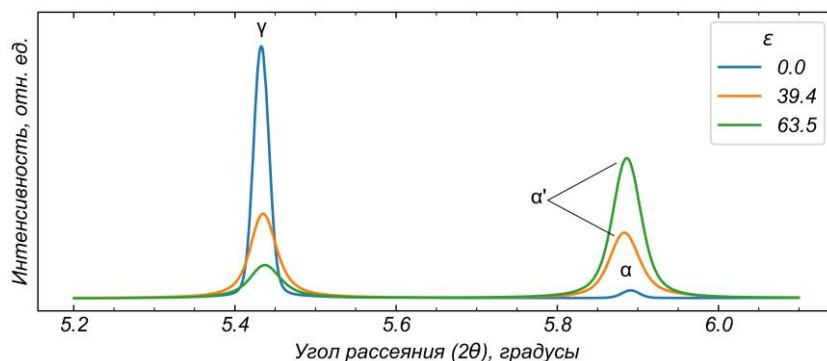


Рис. 1 – Дифракционные картины при различных степенях деформации

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых - кандидатов наук МК-2516.2019.8.

#### *Литература:*

1. High dislocation density–induced large ductility in deformed and partitioned steels / He B.B., Hu B., Yen H.W., Cheng G.J., Wang Z.K., Luo H.W., Huang M.X. // Science. – 2017. – Vol. 357. – P. 1029-1032. – doi: 10.1126/science.aan0177.

2. Comparing the deformation-induced martensitic transformation with the athermal martensitic transformation in Fe-Cr-Ni alloys / Tian Y., Borgen-



stam A., Hedström P. // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 766. – P. 131–139. – doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.326.

3. Ultrafine-grained microstructures evolving during severe plastic deformation / Ungár T., Alexandrov I.V., Zehetbauer M. // JOM. – 2012. – Vol. 52. – P. 34–36. – doi: 10.1007/s11837-000-0129-6.

## **ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИРИДИЯ НА РЕАКЦИЮ С КАРБИДОМ КРЕМНИЯ**

**М.А. Голосов, В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова**  
**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,**  
**г. Новосибирск, [m.a.golosov@gmail.com](mailto:m.a.golosov@gmail.com)**

*В работе изучены особенности фазообразования в системе Ir – SiC в большом температурном диапазоне (800 – 1900 °C). Все продукты реакции для системы Ir – SiC (Ir<sub>3</sub>Si, Ir<sub>2</sub>Si, Ir<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, IrSi и C) образуются в образцах с механически активированным иридием уже при 1200°C, тогда как последний по температуре продукт (IrSi) в образцах с исходным порошком иридия образуется только при 1400 °C.*

*The paper studies the features of phase formation in the Ir - SiC system in a large temperature range (800 – 1900 °C). All reaction products for the Ir - SiC system (Ir<sub>3</sub>Si, Ir<sub>2</sub>Si, Ir<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, IrSi, and C) are formed in samples with mechanically activated iridium already at 1200°C, while the last temperature product (IrSi) in samples with the initial iridium powder is formed only at 1400 °C.*

Карбид кремния обладает рядом уникальных свойств, что делает его одним из наиболее востребованных керамических материалов в современном материаловедении. Карбид кремния является наиболее реальным кандидатом для замены кремния в области высокотемпературной электроники, так как обладает полупроводниковой проводимостью, широкой запрещенной зоной, высокой твердостью, износостойкостью, а также высокой окислительной устойчивостью [1]. В последнее время большой интерес стали вызывать системы, состоящие из карбида кремния и металлов платиновой группы, например, палладия, платины, которые используются как барьер Шоттки.

В области ядерной энергетики карбид кремния рассматривается как альтернатива циркониевым сплавам для оболочек ядерного топлива нового поколения. Однако продукты деления ядерного топлива, в частности, палладий, приводят к деградации слоя карбида кремния [2], поэтому понимание механизма взаимодействия карбида кремния с металлами платиновой группы приобретает особое значение.

Другой областью, где понимание механизма взаимодействия карбида кремния с металлами платиновой группы и особенно с иридием приобрело особенную остроту, стало сверхвысокотемпературное материаловедение, а именно, разработка материалов, стабильно работающих в высокоэнтальпийных потоках газов при температурах 2000 °С и выше. Разработка нового подхода к созданию сверхвысокотемпературных материалов и покрытий привело к концепции, связанной с использованием иридия и иридийсодержащих соединений.

Действительно, иридий обладает рядом свойств, необходимых для функционирования в экстремальных условиях, например, высокой температурой плавления, высоким модулем упругости и высокой прочностью на растяжение, а также исключительно низкой скоростью рецессии в кислороде даже при высоких температурах [3, 4]. Для понимания процессов, протекающих при взаимодействии карбида кремния с иридием, необходимо изучить особенности фазообразования и механизмы реакций в этой системе. Литературные данные об этой системе весьма малочисленны и противоречивы.

Целью данной работы является исследование влияния предварительной механической обработки порошка иридия на его последующее взаимодействие с карбидом кремния в широком температурном диапазоне. Известно, что механическая обработка в планетарной мельнице позволяет получить активированный порошок металла со значительно меньшими по размеру частицами. Наличие накопленных микронапряжений и дефектов в структуре металлов в сочетании с малым размером частиц приводит к повышенной реакционной способности порошков, что позволяет значительно повысить выход получаемых продуктов и снизить температуру взаимодействия за счет ускорения твердофазной химической реакции.

Для достижения цели были приготовлены и обработаны при температурах от 800 до 1900 °С в течение 1 часа смеси исходного порошка иридия (D50 ~ 22 мкм) с порошком  $\alpha$  карбида кремния (D50 ~ 1 мкм) в различных мольных соотношениях, а также смеси с механически активированным порошком иридия (D50 ~ 7 мкм) и тем же порошком  $\alpha$ -SiC. Продукты были изучены комплексом физико-химических методов исследования (РФА, СЭМ/ЭДС, КР и ИК спектроскопия, гранулометрический анализ).

Из данных рентгенофазового анализа был определен фазовый состав продуктов реакции исходного и механически обработанного порошка иридия с SiC, а также диапазоны температур возникновения отдельных фаз силицидов иридия. Данные представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Температуры появления фаз в продуктах взаимодействия Ir с SiC по данным РФА**

Фазы	Исходный Ir – SiC	Механически обработанный Ir – SiC
Ir <sub>3</sub> Si	1000	1000
Ir <sub>2</sub> Si	1300	1200
Ir <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	1300	1200
IrSi	1400	1200

При температуре ниже 1000 °С продукты реакции не наблюдаются. При 1000 °С во всех образцах наблюдается появление фазы Ir<sub>3</sub>Si. Дальнейший нагрев до 1200 °С приводит к увеличению содержания данной фазы в образцах с крупным иридием, а в образцах с механически активированным порошком иридия, помимо Ir<sub>3</sub>Si, наблюдаются Ir<sub>2</sub>Si, Ir<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> и IrSi фазы. Стоит отметить, что фаза Ir<sub>2</sub>Si впервые обнаружена в системе Ir – SiC. В образцах с крупным иридием фазы Ir<sub>2</sub>Si и Ir<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> наблюдаются только при температуре 1300 °С. Фаза IrSi во всех образцах с крупным иридием наблюдается при нагреве до 1400 °С. Более раннее появление всех фаз у образцов с механически обработанным порошком иридия связано не только с малым размером частиц, но и с накоплением микронапряжений и дефектов в структуре иридия. Данные о параметрах решетки, областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений порошков иридия представлены в таблице 2.

**Таблица 2 - Значения параметров кристаллических решеток (а), ОКР и микронапряжений (ε) различных порошков иридия.**

Тип порошка иридия	а, нм	ОКР, нм	ε, %
Исходный	0,38399	196	Нет
Механически обработанный	0,38358	43	0,784 ± 0,006

Одной из интересных особенностей реакции иридия с карбидом кремния является смена типа взаимодействия с твердофазного при температурах от 1000 до 1400 °С на взаимодействие с участием жидкости различного состава при температурах выше 1500 °С [5]. В пользу этого утверждения свидетельствуют также морфологические особенности образцов, прогретых при температуре 1500 °С и выше (рисунок 1). На СЭМ снимках (рисунок 1) видно наличие крупных сферических зерен (застывших капель) продуктов реакции с пятнами различного контраста.

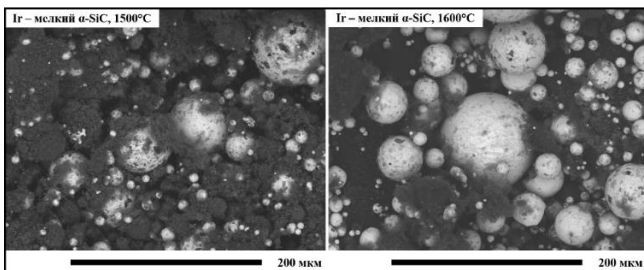


Рис.1 – СЭМ снимки продуктов, образующихся при взаимодействии Ir с SiC, при 1500 – 1600 °С.

В ходе взаимодействия иридия с карбидом кремния выделяется свободный углерод, который графитизируется с ростом температуры, что подтверждают данные КР спектроскопии.

Исходя из полученных данных можно заключить, что взаимодействия иридия с карбидом кремния начинается при  $T \geq 1000$  °С с образованием фаз  $\text{Ir}_3\text{Si}$  и С. Появление  $\text{Ir}_2\text{Si}$  и  $\text{Ir}_3\text{Si}_2$  в образцах с исходным (крупным) иридием наблюдается при 1300 °С, а  $\text{IrSi}$  появляется только при 1400 °С. В образцах, полученных с участием механически активированного иридия, все вышеперечисленные продукты реакции ( $\text{Ir}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ir}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{IrSi}$  и С) появляются уже при 1200 °С. Реакция ускоряется не только за счет малого размера частиц, но и за счет накопления дефектов и микронапряжений в структуре иридия после механической обработки. Фаза  $\text{Ir}_2\text{Si}$  впервые была обнаружена при взаимодействии иридия с карбидом кремния. Реакция с ходом температуры меняет тип взаимодействия с твердофазного при  $T \leq 1400$  °С на взаимодействие с участием жидкости различного состава, которая в ходе охлаждения кристаллизуется в  $\text{Ir}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ir}_3\text{Si}_2$  и  $\text{IrSi}$ . В ходе реакции выделяется свободный углерод, который графитизируется с ростом температуры. Тройных соединений при данных условиях в системе Ir – SiC обнаружить не удалось.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-17013).*

#### Литература:

1. *Caccia M., Narciso J.* SiC Manufacture Via Reactive Infiltration // Ceramic Transactions Series / ed. Singh J.P. et al. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. P. 15–25.
2. *Minato K., Ogawa T., Kashimura S., Fukuda K., Shimizu M., Tayama Y., Takahashi I.* Fission product palladium-silicon carbide interaction in htrg fuel particles // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 172, № 2. P. 184–196.

3. *Lamastra F.R., Cacciotti I., Bellucci A., Nanni F.*, Innovative Al–Ni–Ir alloy for bond coats: Microstructure, phase analysis and oxidation behaviour // *Intermetallics*. 2012. Vol. 22. P. 241–250.
4. *Jehn H., Volker R.*, Ismail M.I. Iridium Losses During Oxidation. 1978. P. 6.
5. *Okamoto H.* Ir-Si (Iridium-Silicon) // *J. Phase Equilibria Diffus.* 2007. Vol. 28, № 5. P. 495–495

## МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ Fe – Ga

<sup>1</sup>**В.Д. Григорьев**, <sup>2</sup>**С.В. Восмериков**

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

г. Новосибирск, Zebc98@mail.ru

*Методами рентгенографии, электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии изучено механохимическое взаимодействие Fe с жидким Ga. Показана стадийность процесса образования механокомпозита Fe<sub>3</sub>Ga/Fe(Ga)/Fe, который может служить основой магнитострикционных материалов.*

*Mechanochemical interaction of Fe with liquid Ga has been studied by radiography, electron microscopy and Messbauer spectrometry. The stage of formation of mechanocomposite Fe<sub>3</sub>Ga/Fe (Ga)/Fe, which can serve as the basis of magnetostrictive materials.*

Известно, что жидкие металлы хорошо смачивают твердые, величина контактной поверхности между ними, от которой напрямую зависит скорость гетерогенной химической реакции, становится близка к площади поверхности твердого компонента [1]. Работа диспергированного твердого металла в присутствии жидких понижается на несколько порядков. Проведенные исследования механохимического взаимодействия медного порошка с жидким галлием показали, что в процессе формирования твердых растворов галлия в меди первой стадией является образование интерметаллида с наибольшим содержанием жидкого компонента CuGa<sub>2</sub>. Скорость этой реакции на несколько порядков больше, чем без механической активации, и она идет до полного расходования галлия. Исследование процесса проводилось рентгенографическим методом, который позволил установить стадийность механохимического формирования твердого раствора галлия в меди, но локальные изменения в ходе перестройки фаз в этой системе не изучались [2,3].

В настоящей работе исследовалось механохимическое взаимодействие железа с галлием. Эти системы можно сравнивать, поскольку у них похожие равновесные диаграммы состояния и близкие теплоты смешения твердых растворов. Исследованы не только структурные и морфологические характеристики образующихся продуктов, но и локальные изменения в окружении железа в ходе фазообразования при механохимическом взаимодействии.

Сплавы Fe-Ga обладают высокими механическими и магнитными свойствами и представляют интерес для использования в магнитоэлектрических структурах датчиков и преобразователей магнитных полей, в виброгенераторах. Возрастающий интерес исследователей к изучению таких сплавов и методов их получения обусловлен также тем, что соединения обнаруживают гигантский магнитострикционный эффект.

Рентгенофазовый анализ продуктов механохимического взаимодействия Fe-Ga показал, что с самого начала механоактивации происходит интенсивное диспергирование твердого металла, при этом параметр решетки кристалла железа начинает меняться только к 20 мин механоактивации.

При анализе мессбауэровских данных, полученных от образца, механоактивированного в течение 1 минуты, видно, что на этой стадии серьезных изменений не происходит. Наблюдается слабое возрастание неупорядоченного состояния на поверхности частиц железа.

Анализ изображений, полученных методом электронной просвечивающей микроскопии, образца после 2 минутной механоактивации, показывает, что на этой стадии размола имеется распределение по размерам частиц. Присутствует фракция мелких частиц с размерами порядка 10-15 нм, а также довольно крупные частицы – до 2 мкм. Поверхность более крупных вытянутых частиц (200 нм) покрыта слоем другой фазы и имеется небольшое количество круглых включений (светлые пятна) величиной 5-20 нм. Анализ электронной дифракции полученной от этой фракции, показал наличие максимумов отражения монокристаллической структуре образца. Электронная дифракция наглядно демонстрирует существование в образце 2-х фаз:  $\alpha$ -Fe и FeGa<sub>3</sub>, образование которых наблюдается и рентгенографически (Рисунок 1а).

Изучение методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показало, что в начале из отдельных частиц формируются композиционные агрегаты, но уже после 1 минуты механоактивации эти агрегаты уплотняются, а после 4 мин они приобретают слоистую структуру. Т.е. согласно данным АСМ, сначала наблюдается измельчение железа и образование композиционных агрегатов из ультрадисперсных частиц (200 нм), затем идет их рост до 800 нм и формирование слоистых структур.

Увеличение времени механической активации смеси Fe + 20% Ga до 30 минут еще не вызывает значительных изменений в дифракционной картине, хотя в мессбаурэвских спектрах появляется компонента, характерная для фазы Fe<sub>3</sub>Ga. В то же время атомно-силовая микроскопия показывает появление частиц с кристаллографической огранкой со значительным количеством дефектов на гранях. Наблюдаются кристаллические агрегаты размером до 1,5 мкм.

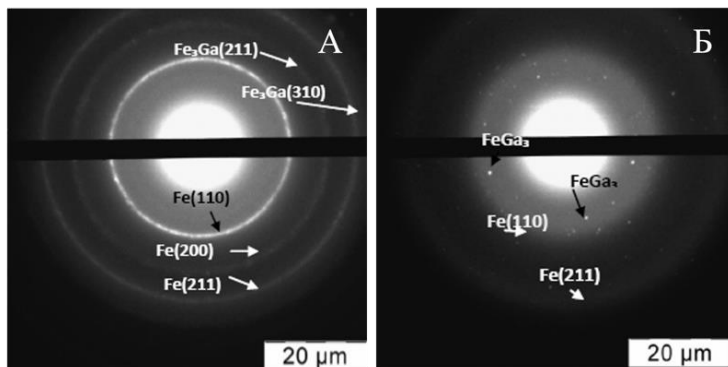


Рис.1- Электронограммы образцов смеси Fe -20 % Ga после 2 мин (а) и 120 минут (б) механоактивации.

Резкое изменение фазового состава реакционной смеси происходит после активации её в течение 60 минут. На рентгенограмме рефлексы фазы оцк  $\alpha$ -Fe уширяются и сдвигаются в сторону меньших углов. Наблюдается асимметрия этих максимумов, характерная для появления ряда твердых растворов разной концентрации, либо для суперпозиции с рефлексами фазы Fe<sub>3</sub>Ga неупорядоченной структуры.

По данным электронной просвечивающей микроскопии для образца, механоактивированного в течение 60 минут, происходит слабое уменьшение размеров частиц (150-200 нм).

Анализ микрофотографий образца после 120 минут механоактивации показывает, что в темнопольном изображении частица размером 200 нм практически полностью покрыта мелкими частицами величиной 3-5 нм.

После математической обработки мессбаурэвского спектра, можно предположить, что фаза включенная в частицу, это модификация Fe<sub>3</sub>Ga, находящаяся в матрице твердого раствора  $\alpha$ -Fe(Ga).

На электронной дифракции (Рисунок 1б) видны интенсивные поликристаллические кольца отражения от фаз  $\alpha$ -Fe(Ga) и Fe<sub>3</sub>Ga, а микроструктура частиц, представляет гомогенно распределенные моноразмерные частицы (интерметаллические включения).

Таким образом, проведенные исследования показали, что в системе Fe-Ga, как и в системе Cu-Ga, первым начинается образовываться интерметаллид с наибольшим содержанием легкоплавкого компонента - FeGa<sub>3</sub>, однако, далее существенные изменения фазового состава начинаются после 30 мин механоактивации, появляется интерметаллид Fe<sub>3</sub>Ga. До этого образцы представляют собой частицы железа (200 нм), покрытые слоем FeGa<sub>3</sub> (5-20 нм). Полностью FeGa<sub>3</sub> исчезает после 60 мин механоактивации. Через 120 мин формируется композит Fe<sub>3</sub>Ga /  $\alpha$ -Fe(Ga), однако и в этом образце сохраняется около 18% исходного железа (без галлия в ближайшем окружении), то есть можно говорить об образовании механокомпозита Fe<sub>3</sub>Ga /  $\alpha$ -Fe(Ga) / Fe.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № АААА-А17-117030310277-6).

Литература:

1. *Шукин Е.Д., Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* О распространении жидких металлов по поверхности металлов в связи с адсорбционным эффектом понижения прочности. - Коллоид. Журн. 1963.- Т. 25,- №2. -С. 253-259.
2. *Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика металлов.- М.: Изд-во АН СССР, 1962. -303 с.
3. *Перцов А.Е., Горюнов Ю.В., Перцев Н.В., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А.* О тонком измельчении металлов в присутствии сильно адсорбционно-активных металлических расплавов. -ДАН СССР. 1967. -Т. 172, - №5. -С. 1137-1140.

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДИК РАСЧЁТА ПАРАМЕТРОВ ТЕПЛОЙ СБОРКИ ПРЕССОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕТАЛЕЙ**

**С.А. Григорьев, Д.А. Карамнов, Н.А. Маслов**  
**Сибирский государственный университет путей сообщения,**  
**г. Новосибирск, [namaslov@mail.ru](mailto:namaslov@mail.ru)**

*В работе выполнен сравнительный анализ методик расчёта основных параметров тепловой сборки прессовых соединений деталей, применяемых в Рос-*



сией Федерации и в Германии. Приведены основные расчетные зависимости методик, разработаны программы расчета их реализующие, выполнены примеры расчета. Произведено сравнение результатов расчета, даны рекомендации по применению методик и программ.

*The work carried out a comparative analysis of methods for calculating the main parameters of the thermal assembly of press joints of parts used in the Russian Federation and Germany. The main calculation dependencies of the methods are given, calculation programs implementing them have been developed, calculation examples have been performed. The calculation results were compared, recommendations on the use of methods and programs were given.*

Прессовые соединения широко используются в области машиностроения в Российской Федерации и за рубежом [1-3]. При этом специалисты разных стран могут использовать свои уникальные технологии и методики их реализующие.

Целью работы является сравнительный анализ отечественного и зарубежного методического обеспечения технологии тепловой сборки прессовых соединений деталей.

Задачи работы:

- выполнить сравнение Российской и Германской (далее по тексту - отечественной и зарубежной) технологий тепловой сборки прессовых соединений деталей;
- выполнить сравнение отечественной и зарубежной методик расчёта основных параметров тепловой сборки прессовых соединений деталей по основным расчетным параметрам, условиям расчета и расчетным зависимостям;
- разработать программы расчета основных параметров тепловой сборки прессовых соединений деталей, реализующие отечественную и зарубежную методики; выполнить примеры расчета основных параметров тепловой сборки прессовых соединений деталей при одинаковых исходных данных и условиях расчета в разработанных программах; сравнить полученные результаты расчета, дать рекомендации по практическому применению методик и программ.

В прессовом соединении за счёт натяга  $N$ , созданного от разности размеров вала и отверстия осуществляется передача крутящего момента  $T$ , либо осевой нагрузки  $F_a$ , либо их комбинации. С помощью прессовых посадок с валом соединяют зубчатые колёса, шкивы, маховики, звёздочки и т.п. детали [4]. Например, в локомотивной колёсной паре нашло применение нескольких прессовых соединений: напрессовка зубчатого колеса на ступицу колёсного центра и колёсного центра на ось и посадки с нагревом локомотивного бандажа на центр и внутреннего кольца подшипника на шейку оси.

Исходные данные к расчёту: геометрические размеры деталей  $d = 50$  мм,  $d_1 = 0$ ,  $d_2 = 70$  мм,  $l = 80$  мм; материал деталей – сталь (модуль упругости  $E = 21,5 \cdot 10^4$  МПа, коэффициент Пуассона  $\mu = 0,3$  – см. Таблицу 1); вращающий момент на валу  $T = 240$  Н·м; осевая нагрузка на вал  $F_a = 800$  Н; сборка деталей - тепловая.

Расчётный натяг  $N$  в мкм в отечественной методике расчёта определяют по формуле Лямэ (1) [4]:

$$N = \frac{K \sqrt{F_a^2 + (2T/d)^2}}{\pi l f} \left( \frac{C_1}{E_1} + \frac{C_2}{E_2} \right), \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент запаса по сцеплению ( $K = 1,3 \dots 2$ );  $d$  – номинальный диаметр соединения;  $C_1$  и  $C_2$  – коэффициенты [4]:

$$C_1 = \frac{d^2 + d_1^2}{d^2 - d_1^2} - \mu_1, \quad (2) \text{ и } C_2 = \frac{d_2^2 + d^2}{d_2^2 - d^2} + \mu_2, \quad (3)$$

где  $d_1$  – внутренний диаметр вала (в соединении №1  $d_1=0$ );  $d_2$  – наружный диаметр втулки.

**Таблица 1 - Механические характеристики деталей прессового соединения [4]**

Материал втулки	Сталь	Чугун	Бронза
Модуль упругости $E$ , МПа	$(21 \dots 22) \cdot 10^4$	$(12 \dots 14) \cdot 10^4$	$(10 \dots 11) \cdot 10^4$
Коэффициент Пуассона $\mu$	0,3	0,25	0,33
Коэффициент трения $f$ при тепловой сборке	0,14...0,16	0,07...0,09	0,05...0,14

*Примечания:* 1. Охватываемая деталь из стали или чугуна. 2. При отсутствии смазки принимать верхнее значение коэффициентов  $f$ .

Температуру нагрева охватывающей, охлаждения охватываемой детали, необходимую для получения зазора  $h$  в соединении в отечественной методике расчёта определяют по формуле (4), [4]:

$$t = \frac{\Delta + h}{10^3 d \alpha_{2/1}} \pm t_0, \quad (4)$$

где  $\Delta$  – натяг в соединении;  $d$  – диаметр соединения;  $\alpha_{2/1}$  – коэффициент линейного расширения материала охватывающей и охватываемой деталей.

Расчётный натяг в зарубежной методике определяют по стандарту DIN 7190 [2,3]:

$$U_{erf} = \frac{p_{Ferf} D_F}{E} K + U_v, \quad (5)$$

где  $p_{Ferf}$  – контактное давление для передачи требуемого вращающего момента;  $D_F$  - номинальный диаметр соединения;  $E$ ,  $v$  – модуль упругости и коэффициент Пуассона (Таблица 2).

**Таблица 2 - Механические характеристики деталей  
прессового соединения по DIN 7190 [2,3]**

Werkstoff	$\nu$	$E$ N/mm <sup>2</sup>	$\alpha_A$ 10 <sup>-6</sup> /K	$\alpha_I$ 10 <sup>-6</sup> /K
Stahl, Stahlguss GS	0,3	≈210000	11	- 8,5
Grauguss EN-GJL-100	0,24	≈ 70000	10	- 8
EN-GJL-150	0,25	≈ 80000	10	- 8
EN-GJL-200	0,25	≈105000	10	- 8
EN-GJL-250 ... -300	0,28	≈130000	10	- 8
Gusseisen mit Kugelgraphit EN-GJS-500-7	0,28	≈175000	10	- 8
Temperguss EN-GJMB (GTS), EN-GJMW	0,25	≈ 95000	10	- 8
Aluminiumlegierungen AlMgSi, AlCuMg	0,33	≈ 70000	23	-18
Magnesiumlegierungen MgAlZn	0,3	≈ 42000	26	-21
Kupfer Cu	0,35	≈125000	16	-14
Kupfer- legierungen CuAl, CuPb, CuSn (Bronze)	0,35	≈ 80000	16	-14
CuZn (Messing)	0,35	≈ 80000	18	-16
CuSnZn (Rotguss)	0,35	≈ 80000	17	-15

Вспомогательные размеры  $K$ ,  $Q_A$ ,  $U_V$  по DIN 7190 [2,3]:

$$K = \frac{1+Q_A^2}{1-Q_A^2} + 1, \quad (6) \quad Q_A = D_F/D_{Aa}, \quad (7) \quad U_V = 0.8(R_{ZA} + R_{ZI}), \quad (8)$$

где  $D_{Aa}$  - наружный диаметр втулки;  $R_{ZA}$ ,  $R_{ZI}$  - шероховатости поверхности соединяемых деталей.

Контактное давление для передачи требуемого вращающего момента по DIN 7190 [2,3]:

$$p_{F_{eff}} = \frac{2M_t}{\nu \pi D_F^2 L_F} S_R, \quad (9)$$

где  $M_t$  - вращающий момент;  $L_F$  - длина втулки, мм.

Требуемая температура охватывающей детали при зазоре  $S_U=0,05$  мм по DIN 7190 [2,3]:

$$\vartheta_A = \frac{U_{eff} + S_u}{\alpha_A * D_F} + \vartheta_R, \quad (10)$$

где  $\vartheta_R$  - комнатная температура (+20°C),  $\alpha_A$  - коэффициент линейного расширения металла охватывающей;  $\alpha_I$  - охватываемой детали. Для случая охлаждения охватываемой детали по DIN 7190 [2,3]:

$$\vartheta_A = \frac{U_{eff} + S_u}{\alpha_I * D_F} - \vartheta_R. \quad (11)$$

В программе MS Exel разработаны программы расчета основных параметров тепловой сборки прессовых соединений деталей, реализующие отечественную и зарубежную методики. Результаты расчётов в разработанных программах приведены в Таблице 3.

**Таблица 3 – Результаты расчёта по отечественной и зарубежной методикам**

Расчётный натяг, мкм	Температура нагрева охватываемой детали, °С	Температура охлаждения охватываемой детали, °С
Результаты расчёта по отечественной методике		
10,9	68,2	- 135
Результаты расчёта по зарубежной методике		
16,0	49,2	- 57,8

Выводы:

1. В результате сравнения отечественной и зарубежной технологий тепловой сборки прессовых соединений деталей выявлено их соответствие друг другу.

2. В результате сравнения отечественной и зарубежной методик расчёта основных параметров тепловой сборки прессовых соединений деталей выявлены их отличия по расчетным зависимостям и получаемым по ним результатам (режимам тепловой сборки), т.к. зарубежная методика учитывает шероховатости и зазор, в то время как отечественная методика эти факторы учитывает, заменяя их коэффициентом трения, значения которого определены опытным путём.

3. Разработанные программы расчета основных параметров тепловой сборки прессовых соединений деталей, реализуют отечественную и зарубежную методики расчета с требуемой точностью.

4. Отечественные и зарубежные технологии и методики основных параметров тепловой сборки прессовых соединений деталей, разработанные программы расчета равноценно применимы на практике.

Литература:

- ГОСТ 23887-79. Сборка. Термины и определения = Assembling. Terms and definitions. – Введ. 1981–01–01. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 19с.
- DIN 7190-1-2017. Соединения прессовые. Часть 1. Расчет и правила проектирования цилиндрических прессфитингов с фиксацией положения = Interference fits - Part 1: Calculation and design rules for cylindrical self-locking pressfits. – Введ. 2017–02–01. – Германия, 2017. – 47с.
- DIN 7190-2-2017. Соединения прессовые. Часть 2. Расчет и правила проектирования конических прессфитингов с фиксацией положения = Interference fits - Part 2: Calculation and design rules for conical self-locking pressfits. – Введ. 2017–02–01. – Германия, 2017. – 34с.
- Глухов Б.В., Игнатюгин В.Ю. Детали машин и основы конструирования: Учеб. пособие. – Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2012. – 190с.

## ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ

А.А. Гумовская, А.Я. Пак

Томский Политехнический Университет, г.Томск, aag109@tpu.ru

*В работе представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на разработку метода получения кубического карбида титана в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока. При этом в качестве исходного источника углерода использовался древесный уголь. Получены данные рентгеновской дифрактометрии, по которым произведена оценка фазового состава продукта и определены параметры решетки синтезированной кубической фазы карбида титана.*

*The paper presents the results of experimental studies aimed at developing a method for producing cubic titanium carbide in atmospheric plasma of a DC arc discharge. In this case, charcoal was used as the initial source of carbon. X-ray diffraction data were obtained, according to which the phase composition of the product and the lattice parameters of the synthesized cubic titanium carbide phase were determined.*

Широко известны керамические материалы на основе карбидов титана и других металлов, в частности, благодаря их высокой температуре плавления (больше 3000 °С) [1]. Также карбид титана известен благодаря относительно низкой плотности, высокой твердости, хорошая износостойкость, термической стабильности [2]. Для синтеза карбидов металлов в качестве прекурсоров необходим материал содержащий металл, в данном случае титан, а также материал, содержащий углерод, в данном случае древесный уголь. Древесный уголь в данной работе был получен с помощью процесса пиролиза сосновых опилок. Древесный уголь в свою очередь сочетает в себе высокую прочность, жёсткость и вязкость при низкой плотности благодаря его уникальной микроструктуре [3]. Древесина является возобновляемым ресурсом для производства карбидов [4]. Биоморфные карбиды могут быть использованы для создания перспективных высокотемпературных фильтров [5]. В представленной работе описывается безвакуумный электродуговой метод синтеза карбида титана (TiC). Карбид титана может быть синтезирован различными методами, включая карботермическое восстановление [6], реакционное спекание с помощью искрового плазменного спекания (SPS), спекание без давления при высоких температурах, в ходе горячего прессования [7], самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механосинтез, магнетронное распыление [6, 8]. Одним из известных методов является электродуговой синтез [9], который сегодня

активно развивается в направлении применения атмосферной плазмы дугового разряда постоянного тока [10].

В данной работе представлены результаты серии экспериментов, в ходе которой показана возможность синтеза биоморфного карбида титана в плазме дугового разряда постоянного тока инициированного в безвакуумной среде с использованием древесного угля сосновых опилок. Основными компонентами экспериментального лабораторного стенда являются графитовые катод и анод, выполненные в форме вертикального тигля и сплошного стержня. На дно катода помещается исходная порошковая смесь углерода (древесного угля) и оксида титана при соотношении  $TiO_2:C=4:1$ . При соприкосновении электродов формируется дуговой разряд в разрядном промежутке величиной 0,5-1,0 мм, в котором происходит синтез карбида титана. Синтез карбидов в рассматриваемой системе возможен благодаря образованию газообразного облака из монооксида и диоксида углерода, которое экранирует объем реакции от внешней среды, предотвращая окисление продуктов. В рассматриваемой серии экспериментов продукт синтеза анализировался на дифрактометре Shimadzu XRD7000s (CuK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор CM 3121, максимальная мощность трубки 2 кВт, рабочие режимы трубки: 40 кВ, 30 мА).

На рисунке 1 представлена типичная рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза и эталонные дифрактограммы карбида титана, оксида титана и графита. В составе продукта синтеза однозначно можно идентифицировать три кристаллические фазы: графит и диоксид титана  $TiO_2$  (рутил) и кубическую фазу карбида титана. Фаза карбида титана характеризуется переменным составом с диапазоном параметров элементарной ячейки от  $a=4,28 \text{ \AA}$  до  $a=4,33 \text{ \AA}$ . Такой размер элементарной ячейки может соответствовать кубической фазе карбида титана со стехиометрией от  $TiC_{0,5}$  до  $TiC$  [5].

Углерод, который заключен в исходную смесь, и его морфология могут влиять на фазовый состав, а также морфологию продукта синтеза, в том числе и уникальная пористая структура дерева влияет на структуру продукта синтеза. Микроструктура полученных материалов будет изучена в наших следующих работах.

По совокупности представленных данных можно сделать вывод о возможности синтеза кубической фазы карбида титана в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока и использованием в качестве исходного источника углерода древесного угля сосновых опилок.

Работа выполнена в рамках программы «Госзадание ВУЗам», проект FSWW-0022-2020.

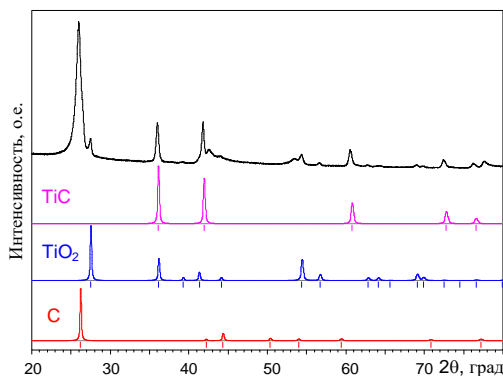


Рис.1 - Типичные картины рентгеновской дифракции: продукта электродугового синтеза, эталонные дифрактограммы карбида титана, диоксида титана, графита.

#### Литература:

1. *F. Li, et al.* Porous ultra-high temperature ceramics: preparation, Structure and properties *Ceram. Soc.*, 46 (12) (2018), pp. 1669-1684
2. Pierson HO. Handbook of refractory carbides and nitrides. Westwood and New Jersey: Noyes Publications; 1996
3. *Min Yu, Guo-jun Zhang* Theo Saunders. Wood-derived ultra-high temperature carbides and their composites: A review. *Ceramics International* Volume 46, Issue 5, 1 April 2020, Pages 5536-5547
4. *M. Luo, et al.* Biomorphic TiN/C ceramics prepared by reduction–nitridation of charcoal/titania composite. *J. Mater. Sci.*, 42 (11) (2007), pp. 3761-3766
5. *C. Zollfrank, H. Sieber.* Microstructure and phase morphology of wood derived biomorphous SiSiC-ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2) (2004), pp. 495-506
6. *Slawomir Dyjak.* A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 38 (2013) 87–91
7. *Chicardi E.* et al. Synthesis of all equiatomic five-transition metals High Entropy Carbides of the IVB (Ti, Zr, Hf) and VB (V, Nb, Ta) groups by a low temperature route. *Ceramics International*. – 2020
8. *De Bonis A. J.* *Colloid Interface Sci.* 2017. V. 489. P. 76–84.
9. *Y. SAITO, T. MATSUMOTO and K. NISHIKUBO* *Carbon* Vol. 35, No. 12, pp. 1757-1763. 1997
10. *Pak, A. Y.* A Vacuum-Free Method for Producing Cubic Titanium Carbide in the Plasma of Low-Voltage Direct-Current Arc Discharge. *Technical Physics Letters*, 44(12), 1192-1194

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА НА МОРФОЛОГИЮ ИЗБЫТОЧНОГО ЦЕМЕНТИТА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА БУЛАТ

С. В. Долгова, Н.В. Плотникова

Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, svetlanadolgova99@gmail.com

*В данной работе представлены результаты исследования микроструктуры высокоуглеродистых материалов типа булат, с содержанием углерода 1,9 %, 2,2 %, 2,4 %, 2,8 % с целью определения морфологии избыточного цементита в образцах. Для изучения структурных составляющих высокоуглеродистых материалов использовался оптический микроскоп «CarlZeiss AXIOVERT 40MAT».*

*High carbon materials with carbon content of 1.9%, 2.2%, 2.4%, 2.8% were prepared to study the morphology of excess cementite. The feature of these materials is a special heat treatment such as high-temperature annealing which makes it possible to obtain the damask structure. An optical microscope «CarlZeiss AXIOVERT 40MAT» was used for structural researches.*

Для производства любого вида изделия необходим определенный набор операций. Одной из таких является формообразование. Главным и наиболее используемым видом обработки является обработка резанием.

Данная обработка заключается в последовательном срезании металла с заготовки специальным режущим инструментом для получения определенной конфигурации детали, а также требуемого качества поверхности [1].

Одним из классов инструментальных материалов являются углеродистые стали. Они характеризуются высоким содержанием углерода, что гарантирует изделию высокие показатели прочности, твердости, а следовательно, износостойкости. Максимальное количество углерода в наиболее распространенных углеродистых материалах составляет 1,2 %.

Однако, существуют и другие высокоуглеродистые материалы, используемые в качестве режущих инструментов еще несколько сотен лет назад – булатные стали. Отличались данные материалы высокими показателями твердости и остротой режущей кромкой [2].

Так как большинство таких изделий являются историческими ценностями или же находятся в музеях и частных коллекциях, проведение исследований практически невозможно. Поэтому были изготовлены образцы четырех различных химических составов 1,9 %, 2,2 %, 2,4 %, 2,8 % углерода, а также был проведен высокотемпературный отжиг при



1145 °С с охлаждением в печи до 530 °С, для формирования булатной структуры в образцах [3].

Проведение структурных исследований позволяет предсказать, какие свойства будут присутствовать в том или ином изделии в процессе конкретной эксплуатации. Наиболее предпочтительной морфологией цементита для режущих инструментов является глобулярная, так как она способствует вязкому разрушению, а также обеспечивает материал высокими прочностными показателями [4,5].

Поэтому целью работы является исследование структурных особенностей высокоуглеродистых материалов типа булат.

Микроструктурные исследования высокоуглеродистых материалов были проведены с помощью оптического микроскопа *CarlZeiss AXIOVERT 40MAT*. Образцы были подготовлены по стандартной процедуре: изготвление микрошлифа, шлифование и полирование поверхности с последующим травлением поверхности 5% раствором азотной кислоты.

В процессе изотермического отжига в заэвтектоидной стали (1,9 % С) избыточный углерод преимущественно выделяется по границам бывшего аустенитного зерна в виде карбидной сетки и в перлитной матрице в виде мелких глобул цементита (рисунок 1). Однако при дальнейшем повышении количества углерода (образец 2,2 % С, рисунок 2) объемная доля избыточного цементита по границам зерен увеличивается, приводя к разрыву цементитной сетки.

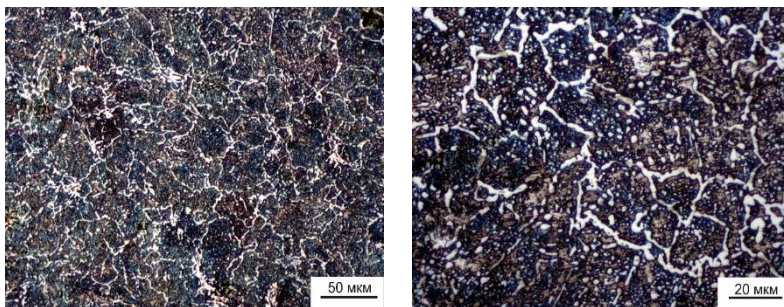


Рис. 1 – Микроструктура образца с содержанием 1,9 % углерода

При переходе в зону чугуновых образцов (2,4 % С, рисунок 3) избыточный углерод формируется в виде ледебуритных колоний. Однако, с дальнейшим повышением содержания углерода 2,8 % (рисунок 4) объемная доля ледебуритной фазы уменьшается, однако происходит увеличение объемной доли карбидной глобулярной фазы. Также ледебурит-

ная фаза неравномерно распределена в матрице, в отличие от образца 2,2 % С.

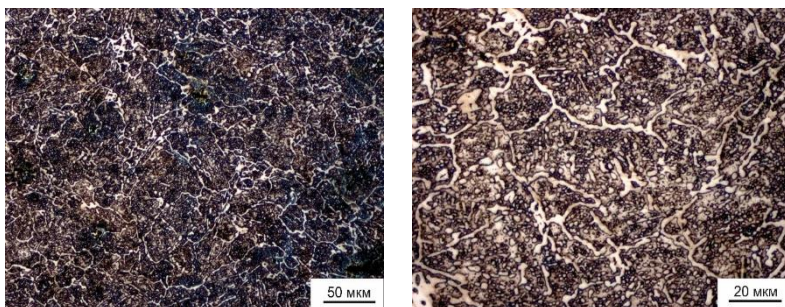


Рис. 2 – Микроструктура образца с содержанием 2,2 % углерода

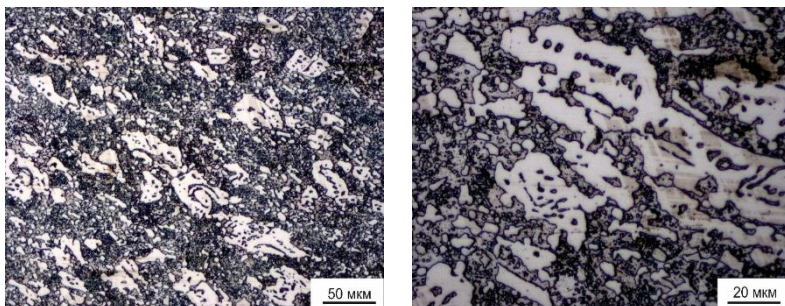


Рис. 3 – Микроструктура образца с содержанием 2,4% углерода

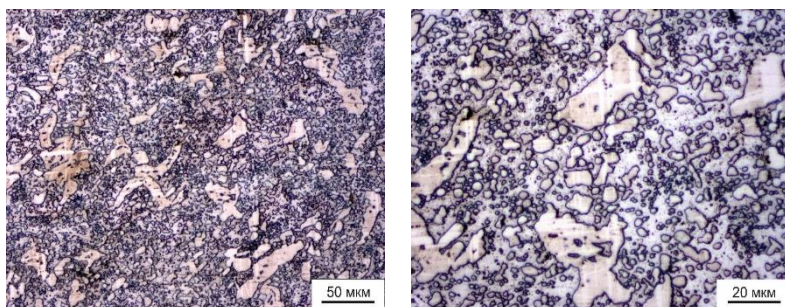


Рис. 4 – Микроструктура образца с содержанием 2,8 % углерода

Определение микроструктуры материалов является первостепенной задачей, так как, зная структуру образцов, можно спрогнозировать по-

ведение изделия в определенных исследованиях и условиях работы. В ходе исследования было выяснено, что избыточный цементит в высокоуглеродистых материалах выделяется в виде карбидной сетки по границам перлитных зерен, а также в виде глобул в перлитной фазе. Однако с повышением углерода в составе происходит разрыв цементитной сетки, с дальнейшим формированием ледебуритных колоний, а также увеличением объемной доли карбидных глобулярных фаз. При проведении дальнейших исследований будет оценен вклад морфологии избыточного цементита в механические свойства высокоуглеродистых материалов.

Литература:

1. Драгун А.П. Режущий инструмент. – Л.: Ленздат, 1986. – 271 с., ил. – (Для молодых рабочих).
2. Гуревич Ю.Г. Булат. Структура, свойства и секреты изготовления: Монография. – Курган: Изд-во курганского государственного университета. 2006. – 158 с.
3. Суханов Д.А., Архангельский Л. Б., Плотникова Н.В. Механизм образования эвтектических карбидов типа Fe<sub>2</sub>C в структуре булатной стали // *Металлург.* – 2018. – № 3. – С. 57-64.
4. Плотникова Н.В. Роль морфологии цементита в обеспечении конструктивной прочности углеродистых заэвтектоидных сталей: автореф. дис. канд. техн. наук. – Новосибирск, 2004. – 19 с
5. Sunada H. et al. Mechanical properties and microstructure of heat-treated ultrahigh carbon steels // *Materials Science and Engineering.* – 1979. – Т. 38. – №. 1. – С. 35-40.

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ДРЕВЕСИНЫ И СМЕСЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**К.В. Доме<sup>1,2</sup>, Е.М. Подгорбунских<sup>2</sup>, А.Л. Бычков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, domekarina@ya.ru

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, podgorbunskikh@solid.nsc.ru

*Строение и поверхностные свойства образцов древесины и механической смеси полимеров изучено с помощью ИК-спектроскопии и метода тепловой десорбции газов. Произведено сравнение значений удельной площади поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Теллера и в рамках приближения Грегга и Синга, а также теплот адсорбции реальных и модельного объектов при температуре десорбции 268 К.*

*The structure and surface properties of wood samples and a mechanical mixture of polymers were studied using IR-spectroscopy and the method of thermal gas desorption. A comparison of the specific surface area by the Brunauer-Emmett-Teller method, in the framework of the Gregg and Sing approximation, as well as the heats of adsorption of real and model objects at a desorption temperature of 268 K.*

Применение возобновляемого растительного сырья открывает ряд перспектив для развития химических технологий и материаловедения [1]. Получение молекул-платформ или производство новых материалов из растительного сырья всегда связано с повышением реакционной способности, которая в значительной мере зависит от адсорбции реагентов на поверхности [2-4].

Растительное сырье представляет собой сложноструктурированные композиты, состоящие из углеводной, полифенольной и неорганической компонент. Сочетание полимеров на поверхности частиц и их соотношение во многом определяют реакционную способность материала при гетерогенной переработке в полезные продукты, например, в компоненты биотоплива, сорбционных материалов, кормовых добавок и пищевых продуктов специального назначения.

Целью работы является исследование поверхностных свойств механической смеси растительных полимеров и образцов древесины методом тепловой десорбции газов.

Среди типичных представителей хвойной и лиственной древесины в качестве объектов исследования были выбраны образцы соснового и березового опила. В качестве переходного состояния между ранее рассмотренными полимерами [5], выделенных в индивидуальном состоянии, и реальными растительными объектами была создана моделирующая растительное сырье механическая смесь, состоящая из основных природных полимеров. Растительные полимеры в соотношениях близких к содержанию в растительном сырье были механически смешаны в агатовой ступке. Качественное сравнение полученной модельной смеси и растительного сырья, относящегося к “soft” и “hard wood”, производилось с помощью ИК-спектроскопии (Рисунок 1).

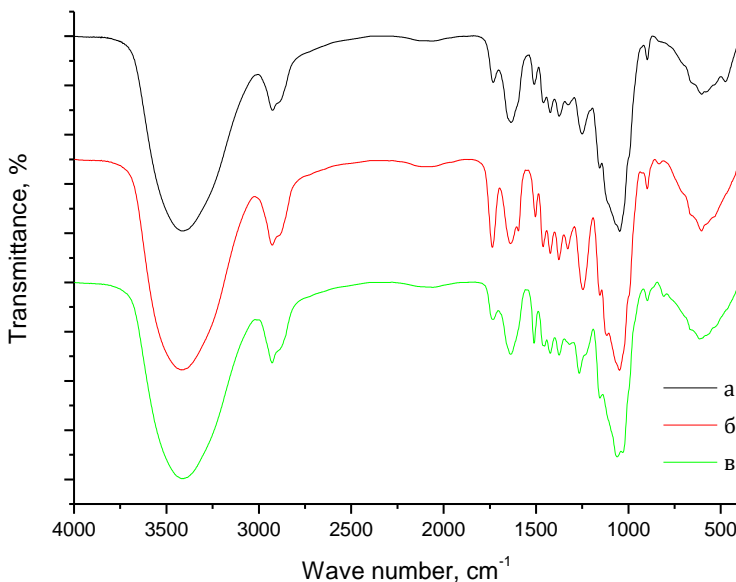


Рис. 1 – ИК-спектры механической смеси растительных полимеров и образцов древесины: а – механическая смесь состава опилок; б – опилки березы; в – опилки сосны.

Инфракрасный спектр механической смеси полимеров, моделирующей реальное растительное сырье, представляет суперпозицию характеристических полос всех полимеров, входящих в состав клеточной стенки (Рисунок 1а), и содержит все фенилпропановые структурные мономерные единицы лигнина (G-, S- и H-единицы). У образца опилок березы (Рисунок 1б) проявляется дополнительно полоса  $1600\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к C–C-валентным колебаниям ароматического кольца и C=O валентным колебаниям. Полоса  $1117\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии вторичных спиртовых групп. Для образца опилок сосны (Рисунок 1в) более ярко выражены колебания C–O-связи в первичных и третичных спиртах ( $1031\text{ см}^{-1}$  и  $1060\text{ см}^{-1}$ , соответственно), а также колебания глюкопиранозного кольца ( $808\text{ см}^{-1}$ ).

В растительном сырье, являющимся композитом полимеров в различных соотношениях, сорбция реагентов будет напрямую зависеть от химического состава поверхности материала, от количества реакционноспособных участков.

Изучение поверхностных свойств растительных и модельного объектов проводилось с помощью тепловой десорбции азота на приборе

«Сорбтометр М» («Катакон», Россия) в области мономолекулярного заполнения до начала капиллярной конденсации ( $P/P_0$  0,05-0,25). Температура десорбции выбрана равной 268 К, что соответствует условиям, при которых весь сорбированный газ сдувается с поверхности образца. Удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ ) образцов определялась в рамках метода Брунауэра-Эммета-Теллера (метод БЭТ) [6] и приближения Грегга и Синга [7].

Расчет теплоты адсорбции ( $Q$ ) выделенных полимеров (Таблица 1) осуществлялся по формуле:

$$Q = R \cdot T \cdot \ln C_{БЭТ}, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К;  $C_{БЭТ}$  – безразмерная энергетическая константа уравнения БЭТ.

**Таблица 1 – Поверхностные характеристики механической смеси растительных полимеров и образцов древесины**

Образец	Энергетическая константа $C_{БЭТ}$	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г метод БЭТ	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г метод Грегга и Синга	Теплота адсорбции, кДж/моль
Механическая смесь	13,7	1,4	2,3	5,8
Опилки березы	16,7	1,6	2,7	6,2
Опилки сосны	11,1	1,5	2,6	5,1

Относительный метод Грегга и Синга демонстрирует большую относительную погрешность при расчете удельной площади поверхности, значения  $S_{уд}$  могут превышать значения, определенные по методу БЭТ в 1,7 раза. Определение удельной площади по методу БЭТ позволяет получить данные с лучшей воспроизводимостью и меньшим стандартным отклонением.

Теплоты адсорбции не превышают 10 кДж/моль, что характерно для физической адсорбции молекул азота на поверхности полимеров.

Теплоты адсорбции в условиях полной десорбции азота с поверхности образцов значительно ниже теплот адсорбции отдельно выделенных полимеров растительного сырья [5], что может указывать на относительно невысокое содержание основных структурных полимеров (целлюлоза и лигнин) на поверхности частиц. Значения теплоты адсорбции образцов древесины и механически смоделированной смеси находятся в одних пределах, что говорит о пригодности данной модели для изучения поверхностных свойств природных материалов.

Сравнение значений теплоты адсорбции на различных частях поверхностей частиц растительного сырья, представленных гемицеллюлозами и полимерами с аморфно-кристаллическим строением, в области мономолекулярного заполнения слоев позволит определять долю отдельных компонентов на поверхности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00065.

Литература:

1. *Matlin S.A., Mehta G., Hopf H., Krief A., Keßler L., Kümmerer K.* Material circularity and the role of the chemical sciences as a key enabler of a sustainable post-trash age // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. – 2020. – Vol. 12. – P. 100312.

2. *Thompson D.N., Chen H.-C., Grethlein H.E.* Comparison of pretreatment methods on the basis of available surface area // *Bioresource Technology*. – 1992. – Vol. 39. – P. 155–163.

3. *Kim D.* Physico-chemical conversion of lignocellulose: Inhibitor effects and detoxification strategies: A mini review // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23. – P. 309.

4. *Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М.* Биоконверсия целлюлозных материалов: учеб. Пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 224 с.

5. *Подгорбунских Е.М., Бычков А.Л., Ломовский И.О., Ломовский О.И.* Оценка энергии сорбционных центров природных полимеров методом тепловой десорбции газов // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VIII всерос. конф.* – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2020. – С. 226-228.

6. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – Vol. 60. – P. 309-319.

7. *Gregg S., Sing K.* Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. Acad. Press, London, 1982. – 303 p.

# МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ МИНОРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В МНОГОФАЗНЫХ ОБРАЗЦАХ НА ПРИМЕРЕ ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ СИСТЕМ

М.Е. Ерофеев, А.В. Чукин

Уральский федеральный университет имени первого Президента  
та России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, [erofeevmark.e@gmail.com](mailto:erofeevmark.e@gmail.com)

*В работе представлен метод идентификации минорных кристаллических фаз многофазного образца на примере хлоралюминатных систем. Качественно минорные фазы выявлялись при сравнении дифракционных линий нетекстурированного и принудительно текстурированного образцов. Для количественных оценок мы использовали модификацию хорошо известного метода Ритвельда для определения фазового состава образца, который позволяет разделить вклад в распределение интенсивностей дифракционных линий различных фаз, даже в случае их наложения.*

*In this paper we present a method for identifying small crystalline phases of multiphase sample using the example of chloroaluminate systems. This method is based on the analysis of diffraction patterns taken from non-textured and forcedly textured sample. We used the well-known modification of the Rietveld method to determine the phase composition of the sample, which allows the separation of the contributions to the diffraction pattern from different phases even in the case of overlapping diffraction peaks.*

Задача прецизионного контроля фазового состава часто встречается на различных производствах. Так, например, при производстве алюминия электролитическими методами важнейшей характеристикой технологического процесса является молярное отношение фторидов натрия и алюминия (так называемое криолитовое отношение) [1]. Поддержание этого отношения в оптимальном интервале технологических значений позволяет минимизировать потери выхода металла на единицу электричества. Оперативный аналитический контроль охлажденных проб электролита осуществляется комплексными методами, включающими рентгеновский дифракционный анализ, рентгеновский флуоресцентный анализ, химический анализ и др. [2]. Подобные комплексные методики достаточно хорошо проработаны и внедрены на многих производствах [3]. Однако применение ключевой составляющей этой методики – рентгеновской дифрактометрии становится проблематичным в случаях, когда требуется проводить фазовый анализ образцов, содержащих минорные фазы, чьи рефлексы полностью перекрываются рефлексами основной кристаллической фазы во всем диапазоне углов дифракции.



Рентгеновская дифрактометрия является мощным инструментом изучения кристаллических структур. Как правило, в дифракционных экспериментах удается не только идентифицировать присутствующие в образце фазы, но и определить их количественное содержание (количественный фазовый анализ). В некоторых кристаллических системах идентификация и тем более количественная оценка фаз становится чрезвычайно сложной задачей в силу особенностей состава образца. Примером подобных систем являются замороженные хлоралюминатные расплавы  $KCl-AlCl_3$ .

Расплавы хлоралюминатов обладают рядом уникальных свойств, позволяющих рассматривать их, например, как перспективные теплоносители второго контура жидкосолевых ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Однако, при этом возникает проблема прецизионного контроля состава расплава, т. е. молярного отношения  $K:Al$ , поскольку от этого отношения сильно зависит коррозионная стойкость сплавов и сталей, используемых в качестве строительных материалов [4,5]. При высоком молярном отношении калия к алюминию (основные расплавы) осаждение нерастворимого хлорида калия может вызвать истирание материала. С другой стороны, увеличение содержания  $AlCl_3$  в расплаве приводит к увеличению потенциала редокса за счет образования кислых расплавов. Поэтому для промышленного применения хлоралюминатных расплавов очень важно знать с максимальной точностью молярное соотношение  $K:Al$  в расплаве и уметь его контролировать.

В силу ряда технологических причин, основным методом контроля отношения  $K:Al$  является фазовый анализ замороженных хлоралюминатов, состоящий в идентификации и количественной оценке минорных фаз  $KCl$  и  $AlCl_3$ , дающих вклад в дифрактограммы образцов на фоне рефлексов основной фазы  $KAlCl_4$ . При этом основная сложность состоит в том, что рефлексы минорных фаз во всем диапазоне углов дифракции полностью перекрываются рефлексами основной фазы (рисунок 1.).

Кроме того, данные системы проявляют чрезвычайно высокую чувствительность к присутствию в атмосфере паров воды (сильная склонность к гидратированию), а также могут образовывать аморфную компоненту, что существенно усложняет дифракционный эксперимент и последующую интерпретацию полученных данных.

Съемка дифрактограмм образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре XPert PRO MPD в излучении  $CuK_\alpha$  с использованием широкополосного детектора PIXcel с шириной активной зоны 3,154 градуса в диапазоне углов  $10-55,5^\circ$  по  $2\theta$  с шагом сканирования  $0,026^\circ$ . Расшифровка дифрактограмм выполнялась при помощи программного обеспечения XPert HighScore Plus и баз данных PDF-2 ICDD.

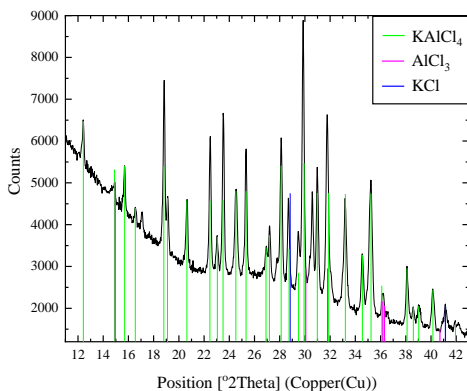


Рис.1– Фрагмент дифрактограммы

В настоящей работе представлена методика идентификации минорных фаз, замороженных хлоралюминатных систем, основанная на сравнительном анализе дифрактограмм снятых с нетекстурированного образца и образца подвергнутого принудительному текстурированию. Количественная оценка содержания кристаллических фаз проводилась методом полнопрофильного анализа Ритвельда [6], позволяющего проводить разделение вкладов в дифрактограмму от разных фаз даже в случае перекрывающихся линий дифракции (см. рис. 2.).

Было установлено, что создание принудительной текстуры позволяет разделить вклад в распределение интенсивности дифракционной линии.

Визуальное сравнение нетекстурированной и текстурированной дифрактограмм в диапазоне углов расположения сильных рефлексов минорных фаз  $AlCl_3$  или  $KCl$ , позволяет сделать вывод о наличии или отсутствии этих фаз в образце даже для таких концентраций, которые не могут быть идентифицированы обычными методами. Подобная идентификация является основанием для включения модельной структуры той или иной минорной фазы в суммарную модель образца, с последующим уточнением этой модели по-Ритвельду [6]. (рис. 2.).

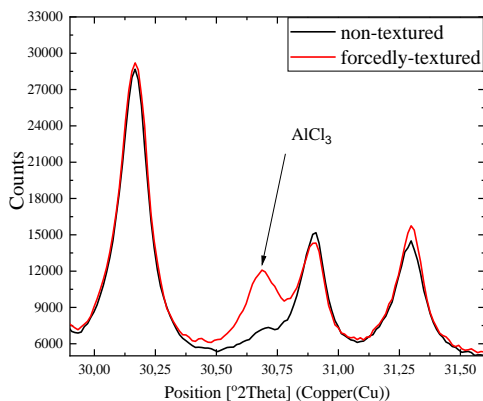


Рис.2 – Фрагмент дифрактограммы

*Литература:*

1. *Троицкий И.А., Железнов В.А.* *Металлургия алюминия.* – Москва: *Металлургия*, 1984. – 398 с.
2. Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9800 TAXA с дифракционным каналом: определение криолитового отношения алюминиевых ванн / А.Л. Финкельштейн, Н.М. Почуев, Л.Ю. Павлов, Г.А. Шипицын, И.А. Солнцева // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2001. – №7. – С. 73-76.
3. *Безрукова О.Е.* Комплексный аналитический контроль технологического состава электролита алюминиевого производства методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа: дисс. ... канд. техн. наук: 05.11.13. – Красноярск, 2018. – 150 с.
4. *Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф.* *Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов.* – Москва: *Наука*, 1993. – 251 с.
5. *Karpov V.V., Polovov I.B., Kudryashov D.V., Lisienko D.G., Volkovich V.A., Chukin A.V. and Rebrin O. I.* Indirect Methods of Determination of K Al Mole Ratio in Molten Chloroaluminates // *Molten salts and ionic liquids* 19. – 2014. – N 64. – P. 461-472.
6. *Hill R. J. and Howard C. J.* Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method // *Journal of Applied Crystallography.* – 1987. Vol. 20, iss. 6. – P. 467-474. – doi: 10.1107/S0021889887086199.

## УЛУЧШЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ YSZ КЕРАМИКИ ВАРЬИРОВАНИЕМ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

П.Д. Жвакина

Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет,  
г. Томск, zhvakina@tpu.ru

*Прозрачная керамика на основе оксида циркония, стабилизированного кубическим оксидом иттрия, была изготовлена методом искрового плазменного спекания. Для получения керамики с коэффициентом пропускания 54 % на длине волны 600 нм и толщине образца около 1 мм целесообразно проводить спекание при температуре 1300 °С, низкая скорость нагрева (от 10 °С/мин до 25 °С/мин) и диапазон относительно низких давлений статического предварительного прессования (от 80 МПа и выше).*

*Transparent ceramics based on zirconium oxide stabilized with cubic yttrium oxide were fabricated by spark plasma sintering. To obtain ceramics with a transmittance of 54% at a wavelength of 600 nm and a sample thickness of about 1 mm, it is advisable to sinter at a temperature of 1300 °C, a low heating rate (from 10 °C/min to 25 °C/min) and a range of relatively low static pressures. pre-pressing (from 80 MPa and above).*

Технологическим аспектам изготовления оптически прозрачных оксидных керамик посвящено большое количество исследований, наиболее полно рассмотренных в обзорных работах [1-4]. Разработка и оптимизация технологий производства оптически прозрачных поликристаллических материалов для различных промышленных применений остается весьма важной задачей порошкового материаловедения.

Для поликристаллических материалов, имеющих кубический тип кристаллической решетки, пористость является решающей микроструктурной особенностью, определяющей оптические свойства. Каждая пора представляет собой вторую фазу с отличным от керамического материала значением показателя преломления. Это приводит к отражению и преломлению света при его прохождении через поры. Однако эффективность рассеяния света на порах зависит от их размера. В материалах, размеры пор которых сопоставимы с длиной волны проходящего света, происходит максимальное рассеяние. Поэтому для получения прозрачной керамики необходимо свести пористость к минимуму (<10 ppm) и ограничить размеры пор наноразмерным диапазоном (<100 нм), при котором рассеяние проходящего света порами становится минимальным [1-3]. Таким образом, основными проблемами, возникающими в процессе консолидации оптически прозрачной керамики, являются обеспе-

чение кубической кристаллической структуры, субмикронного размера зерен, наноразмерных пор с их минимальной концентрацией, совершенных межзеренных границ, химической чистоты материала. С точки зрения практического применения, весьма перспективным представляется диоксид циркония ( $ZrO_2$ ), стабилизированный оксидом иттрия в кубической (YSZ) модификации, поскольку он прозрачен для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн, проявляет высокую стойкость к воздействию агрессивных химических сред и высоких температур, имеет относительно высокую температуру плавления, высокий показатель преломления ( $\sim 2,2$ ), комплекс достаточно высоких физико-механических свойств (трещиностойкость, микротвердость, прочность), коэффициент термического расширения - сопоставимый с некоторыми металлами, относительно низкую теплопроводность [5]. Перспективным методом для получения прозрачной керамики на основе диоксида циркония является электроимпульсное плазменное спекание (SPS), поскольку оно обеспечивает сохранение исходного фазового состава, субмикронной структуры и высокую плотность консолидируемых поликристаллических материалов, близкую или равную теоретической [4, 6].

В настоящей работе проведено исследование влияния параметров электроимпульсного плазменного спекания на оптические свойства YSZ керамики, изготовленной из коммерческого нанопорошка.

Образцы прозрачной керамики были изготовлены из коммерческого нанопорошка кубического иттрий стабилизированного диоксида циркония (TZ-10YS, TOSOH corp., Япония). Консолидацию проводили методом электроимпульсного плазменного спекания на установке SPS-515SS (SPS SyntexInc., Япония). Процесс проводили в вакууме ( $10^{-3}$  Па), в диапазоне температур от 1200 °C до 1400 °C. Нагрев от комнатной температуры до 1000 °C осуществляли со скоростью 15 °C/мин; от 1000 °C до 1300 °C со скоростями от 10 до 200 °C/мин; продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляла 10 минут, скважность импульсов – 3:1. Давление подпрессовки в графитовой пресс-форме варьировалось в диапазоне от 80 до 120 МПа. Температуру в ходе спекания контролировали высокотемпературным пирометром на дне технологического отверстия, выполненного на боковой поверхности графитовой пресс формы.

Исследование керамики проводили после механической полировки её торцевых поверхностей на шлифовально-полировальной системе EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с применением алмазных суспензий Kemix (Kemika, Россия). Высота полированных образцов составила 1 мм.

Исследование оптических свойств керамических образцов проводили в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра с использованием двухлучевого сканирующего спектрофотометра SF-256 UVI (200-1000 нм) (Lomo-Photonics, Россия).

Спектры пропускания образцов изготовленных серий представлены на рисунке 1. На основе этих данных проведены сопоставления параметров прозрачности образцов с их режимами SPS. Отжиг представленных на рисунке 1 образцов, проводился при температуре 700 °С.

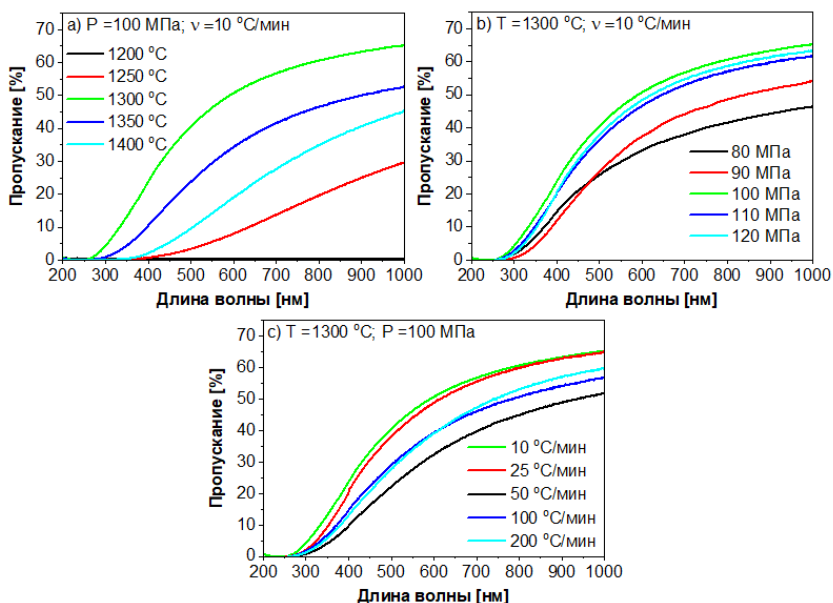


Рис. 1 - Спектры прямого светопропускания образцов YSZ керамики, изготовленных при различных параметрах спекания, переменной: температуре (а); давлении (б); скоростях нагрева(с); после атмосферного отжига при температуре 700 °С

Полученные в различных режимах образцы YSZ демонстрируют высокую для данного материала, прозрачность в широком диапазоне длин волн. Светопропускание образцов в ультрафиолетовой области спектра достигает 23.9 %, в видимой – 56.7 %, в инфракрасной – 65.2 %. Коротковолновая граница светопропускания исследуемых образцов лежит в спектральной области 250-400 нм. Положение коротковолновой границы светопропускания связано с режимами SPS и определяется преимущественно температурой спекания. Низкое светопропускание образцов

изготовленных при 1250 °С и отсутствие светопропускания у образцов, изготовленных при температуре 1200 °С объясняется их высокой остаточной пористостью, значение которой является определяющим для светопропускания керамики [3]. Остальные образцы достигли плотности близкой к теоретическому значению, о чём свидетельствует их высокое светопропускание. Подробное влияние температуры спекания на оптические свойства YSZ-керамики представлено в [7].

Из полученных результатов можно заключить, что для получения прозрачной YSZ керамики с приемлемыми оптическими и механическими характеристиками электроимпульсное плазменное спекание целесообразно проводить при температуре 1300 °С, низкой скорости нагрева (10 °С/мин) и относительно низком давлении статической подпрессовки (100 МПа).

#### Литература:

1. Wang S.F., Zhang J., D.W. Luo, Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Transparent ceramics: processing, materials and applications // Progress in Solid State Chemistry. – 2013. –Vol. 41. –P. 20–54.
2. Shahbazi H., Tataei M., Enayati M.H., Shafeiey A., Malekabadi M. A. Structure-transmittance relationship in transparent ceramics // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. –Vol. 785. –P. 260-285.
3. Krell A., Klimke J., Hutzler T. Transparent compact ceramics: Inherent physical issues // Optical Materials. – 2009. –Vol. 31. –P. 1144-1150.
4. Kodera Y., Hardin C.L., Garay J.E. Transmitting, emitting and controlling light: Processing of transparent ceramics using current-activated pressure-assisted densification // ScriptaMaterialia. – 2013. –Vol. 69. –P. 149–154.
5. Weber M. J. Handbook of Optical Materials / CRC Press. – Boca Raton, FL, 2003.
6. Cavaliere P. Spark Plasma Sintering of Materials, Advances in Processing and Applications / Springer International Publishing, 2019.
7. Dvilis E. S., Paygin V. D., Stepanov S. A., Khasanov O. L., Valiev D. T., Polissadova E. F., Vaganov V., Alishin T. R., Dudina D. V. Effect of Spark Plasma Sintering Temperature on the Properties of Transparent YSZ Ceramics // Refractories and Industrial Ceramics. – 2019. –Vol. 60(2). –P. 154-159.

## СТРУКТУРА И РАВНОМЕРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ НАНОЧАСТИЦ В ЛИГАТУРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ УДАРНО-ВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

**Н. И. Кахидзе, А. П. Хрусталёв**

**Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, [kakhidze.n@yandex.ru](mailto:kakhidze.n@yandex.ru)**

*Приведен метод деагломерирования наночастиц для ударно-волнового компактирования в лигатуры. Рассмотрена структура и определена плотность полученных лигатур. Методом элементного картирования исследовано распределение наночастиц по объему компактного материала.*

*A method for deagglomerating nanoparticles for shock-wave compaction into ligatures is presented. The structure is considered and the density of the obtained ligatures is determined. The distribution of nanoparticles over the volume of a compact material was studied by the method of elemental mapping.*

Транспортостроение направлено на снижение общего веса конструкций и использование материалов, с повышенными эксплуатационными свойствами. Алюминиевые сплавы отличаются малым удельным весом, высокой коррозионной стойкостью, низкой ценой, а их механические характеристики повышают легированием цирконием или скандием [1]. Данные добавки существенно увеличивают конечную стоимость исходных сплавов, с чем вызван поиск более оптимальных схем повышения прочностных характеристик алюминиевых сплавов.

Один из перспективных методов, сочетающий в себе модификацию структуры и дисперсное упрочнение, – введение в расплав металла тугоплавких частиц, в том числе наноразмерных [2]. Малая масса и высокая поверхностная энергия наночастиц затрудняет их введение в матричный сплав: возникают проблемы агломерации, снижающие смачиваемость частиц и флотации, что не позволяет ввести достаточное количество частиц в объем расплава [3]. В большинстве публикаций, посвященных исследованию влияния наночастиц на структуру и свойства алюминиевых сплавов, при введении частиц исследуются способы обработки расплава (воздействие ультразвука, электромагнитного поля и т. д.), что не позволяет раскрыть весь потенциал дисперсного упрочнения сплавов. В исследованиях не раскрыта тема подготовки порошков к введению в расплав; методы порошковой металлургии частично решают проблемы смачиваемости, однако приводят к росту зерна и отжигу дефектов, что требует дополнительной обработки материалов.

В условиях описанной задачи зарекомендован метод динамического ударно-волнового компактирования (УВК) формуемой смеси с опти-



мальным количеством дисперсных фаз, позволяющий получать материалы, плотность которых почти не уступает теоретической. Благодаря моментальному синтезу и высокоскоростной детонации, удается сохранить исходную структуру упрочняющих частиц, а также избежать образования внутренних дефектов.

Для исследования влияния наноразмерных тугоплавких частиц на структуру и физико-механические свойства алюминиевых сплавов в качестве потенциальных модификаторов алюминиевых сплавов запланировано использовать наночастицы алмаза (С), синтезированные детонационным методом, и наноразмерный оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), полученный методом электрического взрыва проводника. Цель данной работы: исследовать структуру, плотность и равномерность распределения упрочняющих частиц в матрице УВК лигатур с наночастицами С и  $Al_2O_3$ .

Внешний вид наночастиц представлен на рисунке 1а, б. Деагломерация в микропорошке магния марки МПФ-4 производилась с помощью механического смесителя в петролейном эфире с добавлением 1 мас. % стеариновой кислоты для увеличения жидкотекучести смеси. Перемешивание осуществлялось при скорости вращения винта 5000 об/мин в течение 30-ти минут: сперва в жидком растворе производилась деагломерация нанопорошка (15 минут), затем был добавлен матричный порошок с дальнейшим перемешиванием (15 минут); последующая сушка полученной смеси в вакуумной печи и просеивание. В результате подготовки порошковой смеси отсутствуют крупные агломераты наночастиц, сопоставимые с размером микропорошка (рис. 1в).

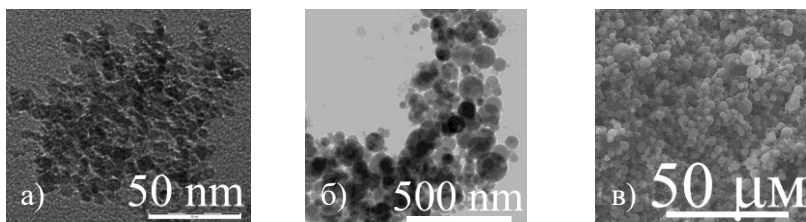


Рис. 1 – Изображения наночастиц алмаза (а) и оксида алюминия (б), полученные на просвечивающем микроскопе. Изображение деагломерированной порошковой смеси, полученное на растровом микроскопе (в)

Для синтеза лигатур деагломерированная смесь была помещена в магниевую трубку с дальнейшей герметизацией и обвитием детонирующим шнуром, который должен обеспечить скорость детонации 2100–

2500 м/с, позволяющую достигать оптимальной «упаковки» материала. Во взрывной камере детонация сопровождается образованием концентрически сходящейся ударной волны сжатия, распространение которой обеспечивает всесторонне равномерное обжатие трубки с прессуемой смесью. Внешний вид лигатур представлен на рисунке 2.



Рис. 2 – Внешний вид УВК лигатур: боковая поверхность (а) и поперечный срез (б)

Плотность полученных лигатур измерялась методом гидростатического взвешивания. Элементный анализ и картирование проводились на спектрометре XRF-1800. Структура лигатур была исследована на растворяемом электронном микроскопе Quanta 200 3D.

Расчетная средняя плотность компактной смеси МПФ-4 95 мас. % и 5 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  составляет  $1.78 \text{ г/см}^3$ . Плотность УВК лигатур составляет  $1,62 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ . Плотность лигатур, полученных стандартными методами порошковой металлургии при спекании в вакуумной печи –  $1.53 \pm 0,06 \text{ г/см}^3$ . Следовательно, метод УВК способствует более плотной упаковке смеси, чем стандартные методы порошковой металлургии, уступая расчетной плотности лишь на 9 %.

Данные элементного анализа лигатуры МПФ-4 + 5 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и магниевого порошка МПФ-4, подверженного УВК, приведены в таблице 1. Результаты свидетельствуют о нахождении наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в матрице лигатуры, т. к. значения содержания алюминия и кислорода у лигатуры в сравнении с компактированным порошком без частиц увеличены с 0.0357 до 2.5608 % и с 5.8642 до 8.1860, соответственно.

**Таблица 1 – Результаты элементного анализа компактного магниевого порошка МПФ-4 и лигатуры МПФ-4/5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$**

	Mg	O	Al	Si	Fe
МПФ-4	93.7126	5.8642	0.0357	0.2119	0.1756
МПФ-4/5 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	88.9698	8.1860	2.5608	0.1860	0.0974

На рисунке 3 представлены изображения структуры исследуемых лигатур. Структура представлена кристаллитами неправильной формы, размеры которых превышают размеры исходного порошка. По всей ви-

димости, при компактировании некоторые частицы деформируются и сливаются между собой без видимой границы. Расстояние между кристаллитами минимально, что соответствует компактному материалу. В структуре присутствуют включения размером  $\sim 2$  мкм, предположительно представляющие собой агломераты упрочняющих частиц.

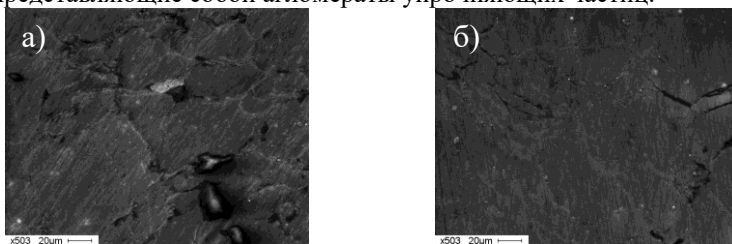


Рис. 3 – Изображения структуры исследуемых лигатур:  
МПФ-4 + 5 мас. % С (а)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)

На рисунке 4 приведены изображения с элементным картированием, по результатам которого можно судить о равномерном распределении наночастиц по объему лигатур.

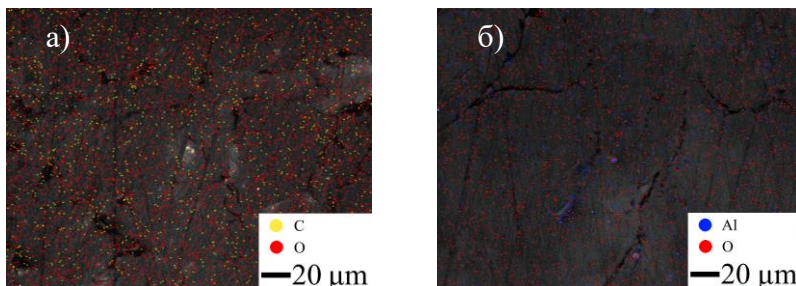


Рис. 4 – Элементное картирование УВК лигатур.  
МПФ-4 + 5 мас. % С (а)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б)

В работе были исследованы структура, плотность и равномерность распределения упрочняющих частиц в матрице синтезированных лигатур с наночастицами С и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Структура и плотность полученных лигатур соответствует компактному материалу. Упрочняющие частицы равномерно распределены по объему лигатур, однако встречаются агломераты наночастиц со средним размером  $\sim 2$  мкм.

*Исследования проводились при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-79-00060.*

Литература:

1. Pure Aluminum Structure and Mechanical Properties Modified by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanoparticles and Ultrasonic Treatment / I. A. Zhukov, A. A. Kozulin et al. // *Metals*. – 2019. – Iss. 9. – 1199. – doi: 10.3390/met9111199.

2. Иссл. влияния диборида титана и эрбия на стр-ру и мех. св-ва алюм. сплава АМг5 / Кахидзе Н. И., Ахмадиева А. А. и др. // *Физ. тв. тела: сб. мат. конф.* – Томск: ООО «Изд. НТЛ», 2020. – С. 33–35.

3. Платов В. В., Кахидзе Н. И., Жуков И. А. Иссл. воздействия модификатора  $\text{TiB}_2$  на структуру и мех. св-ва ал. сплава АМг5 // *Персп. разв. фонд. наук: сб. науч. тр.* – Томск: ТУСУР, 2020. – С. 146–148.

## ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ АЛЮМИНИЙ-ЖЕЛЕЗО И АЛЮМИНИЙ- $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$

<sup>1,2</sup>В.И. Квашнин, <sup>2</sup>И.С. Батраев, <sup>1,2,3</sup>Д.В. Дудина

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, slava.kvashnin@mail.ru

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,  
г. Новосибирск

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск

*Металлические стекла представляют собой альтернативу керамическим частицам для упрочнения композитов с алюминиевой матрицей. В данной работе исследуются процессы фазо- и структурообразования материалов, получаемых электроискровым спеканием смесей порошков  $\text{Al-Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$  и модельных смесей  $\text{Al-Fe}$  с мольным соотношением  $\text{Al/Fe}$ , соответствующим соотношению данных металлов в композиционных смесях.*

*Metallic glasses are an alternative to ceramic particles for strengthening of Al matrix composites. In the present work, the phase and structure formation processes of materials obtained by Spark Plasma Sintering of  $\text{Al-Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$  powder mixtures and model aluminum-iron mixtures having the same  $\text{Al/Fe}$  molar ratios as the composite mixtures are investigated.*

Металлические стекла представляют собой альтернативу керамическим частицам для упрочнения композитов с алюминиевой матрицей [1, 2]. При спекании смесей алюминия и металлического стекла возможны химические реакции на границе раздела фаз. В данной работе исследуются процессы фазо- и структурообразования материалов, получаемых электроискровым спеканием смесей порошков  $\text{Al-Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$  ( $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$  – металлическое стекло) и модельных смесей  $\text{Al-Fe}$  с

мольным соотношением Al/Fe, соответствующим соотношению данных металлов в композиционных смесях. Представляет интерес провести сравнение реакционной способности аморфного сплава на основе железа и металлического железа по отношению к алюминию в условиях электроискрового спекания.

В качестве исходных реагентов использовали порошок алюминия (6 мкм), порошок железа (4 мкм) и порошок металлического стекла на основе железа  $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$  (<45 мкм). Спеканию подвергали композиционные смеси Al- $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$ , содержащие 20 об. % и 50 об. % металлического стекла, а также смеси 4Al-Fe и Al-Fe, соответствующие композиционным смесям по мольному соотношению Al/Fe. Порошки засыпали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 20 мм и спекали на установке электроискрового спекания Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония) при температуре 570 °C в течение 5 мин при одновременном приложении одноосного давления, равного 40 МПа. Скорость нагрева составляла 50 °C мин<sup>-1</sup>. Микроструктуру спеченных материалов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме обратно рассеянных электронов. Рентгенограммы спеченных материалов получены на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) с использованием Cu K $\alpha$  излучения. Измерения микротвердости композиционных материалов и отдельных фаз (областей) проводили на приборе DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия) при нагрузке 100 и 10 г, соответственно.

На рисунке 1 представлены микрофотографии композитов, полученных из смесей, содержащих 20 об. % и 50 об. % металлического стекла. Наличие слоев продуктов на границе раздела фаз указывает на взаимодействие между фазами при спекании [2]. Основной фазой реакционного слоя является  $\text{Al}_3\text{Fe}$ . Микроструктура композита, полученного из смеси Al-50 об. %  $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$ , характеризуется отсутствием алюминия; реакционные слои вокруг плотно расположенных частиц сплава касаются друг друга. Следует отметить различие в толщине слоев продуктов взаимодействия в композитах: толщина слоя больше в композите, полученном из смеси с меньшим содержанием металлического стекла. При спекании смеси Al-50 об. %  $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$  алюминий расходуется полностью.

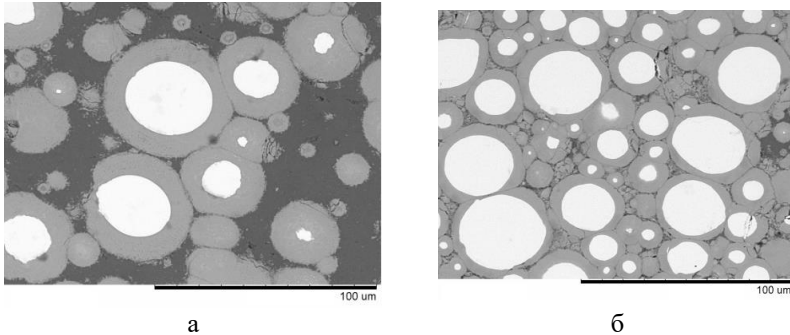


Рис. 1 – Микроструктура композитов Al-Fe<sub>66</sub>Cr<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>19</sub>, полученных из смесей, содержащих: а – 20 об. %; б – 50 об. % Fe<sub>66</sub>Cr<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>19</sub> [2]

На рисунке 2 представлена микроструктура спеченных материалов 4Al-Fe и Al-Fe. Материал состава 4Al-Fe состоит из двух фаз: светло-серые области соответствуют интерметаллиду, темно-серые – алюминию. Железо полностью расходуется на реакцию с алюминием с образованием интерметаллида. Этот факт объясняется меньшим размером частиц железа по сравнению с частицами металлического стекла и, соответственно, большей площадью контакта между металлами в реакционной смеси. В микроструктуре Al-Fe можно выделить три характерные области: светлые соответствуют железу, а светло-серые и темно-серые – интерметаллидам. Расположение интерметаллидных слоев друг относительно друга говорит о последовательном характере формирования фаз. Пористость спеченных материалов 4Al-Fe и Al-Fe составляет менее 1%. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что в 4Al-Fe образуется Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, в то время как в Al-Fe образуются Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> и AlFe (рисунок 3). Светло-серый слой вокруг частиц остаточного железа в Al-Fe соответствует фазе AlFe, а темно-серые области соответствуют Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>.

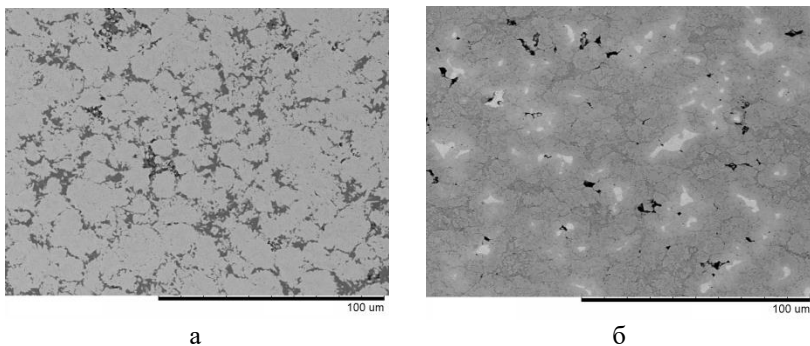


Рис. 2 – Микроструктура образцов, полученных спеканием смесей алюминия и железа: а – 4Al-Fe; б – Al-Fe

Слой, состоящий из продуктов межфазного взаимодействия, в композите, полученном из смеси Al-20 об.% Fe<sub>66</sub>Cr<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>19</sub>, и области интерметаллида Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> в материале 4Al-Fe имеют близкие значения микротвердости, что следует из сравнения результатов работы [2] и результатов, полученных в данной работе (таблица 1).

По данным [3, 4] микротвердость Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> (Al<sub>3</sub>Fe), AlFe и Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub> составляет 800-900 HV, 400-500 HV и 950-1100 HV, соответственно. Несмотря на различия в фазовом составе спеченных материалов 4Al-Fe и Al-Fe, значения микротвердости HV<sub>0.1</sub> данных материалов близки, что связано с присутствием в них нескольких фаз, различающихся механическими характеристиками.

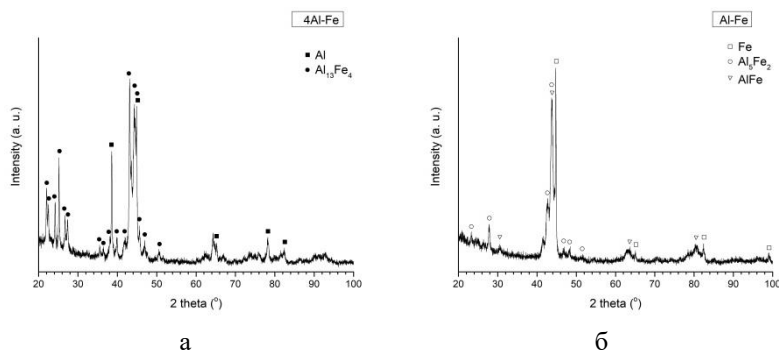


Рис. 3 – Рентгенограммы образцов, полученных спеканием смесей алюминия и железа: а – 4Al-Fe; б – Al-Fe

**Таблица 1 – Твердость (микротвердость) по Виккерсу спеченных материалов/характерных областей**

4Al-Fe		Al-Fe
HV <sub>0.01</sub> области интерметаллида	HV <sub>0.1</sub>	HV <sub>0.1</sub>
800±20	560±100	580±70

В условиях электроискрового спекания при 570 °С, как сплав Fe<sub>66</sub>Cr<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>19</sub>, так и металлическое железо, активно взаимодействуют с алюминием с образованием интерметаллидных фаз. Различия в составе интерметаллидных фаз в случае композита, полученного из Al-50 об. % Fe<sub>66</sub>Cr<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>19</sub>, и сплава Al-Fe, объясняются большей площадью контакта между фазами в реакционной смеси в случае Al-Fe (вследствие меньшего размера частиц железа по сравнению с частицами металлического стекла) и обогащением интерметаллидных фаз железом. Взаимодействие железа с алюминием в Al-20 об. % Fe<sub>66</sub>Cr<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>19</sub> и 4Al-Fe приводит к образованию фазы Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, что объясняется избытком алюминия в данных смесях.

Работа выполняется при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России, соглашение в системе «Электронный бюджет» №075-15-2020-781.

#### Литература:

1. *Dudina D.V.* et al. Cu-based metallic glass particle additions to significantly improve overall compressive properties of an Al alloy, *Composites A.* — V. 41. — 2010. — 1551–1557;
2. *Dudina D.V.* et al. Interaction between Fe<sub>66</sub>Cr<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>19</sub> metallic glass and aluminum during spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* — V.799. — 2021. — 140165;
3. *Matysik P.* Et al. Characterization of low-symmetry structures from phase equilibrium of Fe-Al system—microstructures and mechanical properties, *Materials.* – V.8. – 2015. – 914–931;
4. *Shishkovsky I.* et al. Intermetallics synthesis in the Fe–Al system via layer by layer 3D laser cladding, *Crystals.* – V.3. – 2013. – 517–529.



# ТЕРАГЕРЦОВАЯ СИСТЕМА «НАКАЧКА-ЗОНДИРОВАНИЕ» НА НОВОСИБИРСКОМ ЛСЭ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕННОЙ ДИНАМИКИ РЕЛАКСАЦИИ В ПРИМЕСНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ

**В.Д. Кукотенко<sup>1,2</sup>, Ю.Ю. Чопорова<sup>1,3</sup>, Б.А. Князев<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> Институт ядерной физики Г. И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет

**kukotenkovaleria@gmail.com**

*The short, narrow-band THz pulses produced by the Novosibirsk free electron laser (NovoFEL) in combination with a pump-probe experimental setup are a powerful tool to reveal information on the dynamics of resonant processes. In this work, we present our experimental setup and show some recent results on the relaxation of electronic impurity states in germanium at low temperatures.*

*Экспериментальная установка «накачка-зондирование» с применением Новосибирского лазера на свободных электронах (НовоЛСЭ) являются мощным инструментом для получения информации о динамике релаксационных процессов в примесных полупроводниках. В этой работе представлены детали экспериментальной установки и продемонстрированы результаты измерения времени релаксации примесных состояний в германии при низких температурах.*

Создание принципиально новых полупроводниковых устройств, в основе которых лежат квантовые оптически управляемые когерентные состояния, является критически важным для дальнейшего развития квантовых технологий. Большое внимание уделяется кулоновским центрам легирования в таких полупроводниках как кремний и германий. Речь идет о разработке элементов квантовых информационных систем, таких как спиновые кубиты и устройства считывания и записи информации, использующие орбитальные состояния кулоновских центров. Во многих приложениях искомый результат зависит от времен жизни населенности примесных уровней в полупроводниках.

Времена релаксации возбужденных состояний примеси в германии при низких температурах лежат в терагерцовой области спектра. Для их измерения была применена система «накачка-зондирование», с использованием Новосибирского лазера на свободных электронах (ЛСЭ), как источника излучения в диапазоне 5-240 мкм.

В основе принципа «накачка-зондирование» лежит разделение лазерного пучка на более мощный импульс накачки, который возбуждает определенный энергетический переход в образце, и на импульс зондирования, который проходит через оптическую задержку и детектирует временную характеристику прозрачности образца. В качестве детектора

был использован оптоакустический детектор ячейка Голя. Для увеличения соотношения сигнал/шум была применена синхронная схема детектирования с частотой 15 Гц, которая обусловлена максимальной чувствительностью ячейки Голя.

Образец, германий допированный мышьяком, был помещён в проточный гелиевый криостат и имел температуру 4К. На время прохождения импульса ЛСЭ длительностью 100 пс образец становился прозрачным, т.к. носители примеси переходили в возбужденное состояние. Далее его прозрачность уменьшалась пропорционально релаксации носителей заряда. На Рисунке 1 показана зависимость сигнала от времени задержки при разных мощностях накачки. Видно, что кривые хорошо аппроксимируются экспоненциальными функциями. В таком случае показатель экспоненты соответствует времени релаксации соответствующего энергетического перехода.

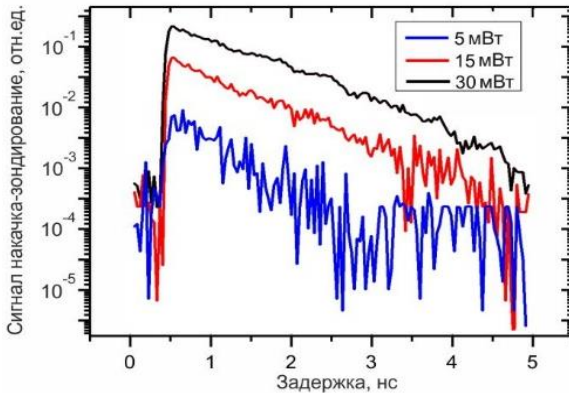


Рис. 1 - Зависимость мощности сигнала в канале зондирования от времени задержки.  $P_{\text{зондирования}} = 0,8 \text{ мВт}$ ,  $\lambda = 140 \text{ мкм}$ ,  $T = 4\text{К}$ .

В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Новосибирский ЛСЭ" в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022. Исследование образцов поддержано грантом РНФ № 19-72-20163.»

Литература:

1. Rohit P. Prasankumar. Optical techniques for Solid-state materials characterization. - CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. –702p.

2. М.Е. Левинштейн Г.С. Симин. Барьеры от кристалла до интегральной схемы. - «Наука» Главная редакция физико-математической литературы, 1987. – 319 с.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С АМОРФНОЙ СТРУКТУРОЙ ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

И.Д. Кучумова<sup>1,2</sup>, Н.Ю. Черкасова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, [ivannakz@mail.ru](mailto:ivannakz@mail.ru)

*Формирование защитных покрытий является распространенным средством повышения ресурса изделий, работающих в условиях агрессивных сред. В данной работе на детонационном комплексе ССДС2000 была проведена отработка оптимальных режимов напыления порошка сплава  $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$  на основе железа, исследованы коррозионные свойства, проведен микроструктурный и фазовый анализ полученных детонационных покрытий.*

*The formation of corrosion resistant protective coatings is a common means of increasing the service life of products operating in aggressive environments. Within the framework of this paper, the ССДС2000 detonation complex will be used for the development of optimal spraying modes for amorphous powder materials from a new iron-based alloy. In present work corrosion properties was investigated, microstructural and phase analysis of the obtained detonation coatings was carried out.*

В настоящее время развитие машиностроения и энергетики требует разработки материалов и покрытий с высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью. В данном отношении интерес представляют покрытия из сплавов на основе железа с высокой стеклообразующей способностью. Практический интерес представляют покрытия на основе сплавов, имеющих высокую стеклообразующую способность и относительно низкую стоимость. С научной точки зрения интересны дизайн состава сплавов, а также превращения в сплавах при формировании покрытий. Для нанесения покрытий из аморфных сплавов на основе железа успешно используют методы газотермического напыления, в частности, метод детонационного напыления позволяет формировать более качественные покрытия, по сравнению с другими методами газотермического напыления [1].

Эксперименты по детонационному напылению покрытий из порошка  $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$  с размером частиц 45–75 мкм проводили с использо-

ванием детонационного комплекса CCDS2000 с дополнительным воздушным охлаждением со стороны подложки [2]. В качестве подложек использовались стальные шайбы диаметром 20 мм и толщиной 6 мм. Непосредственно перед нанесением покрытия напыляемая поверхность шайб подвергалась пескоструйной обработке. При напылении использовался ствол переменного сечения с камерой сгорания  $\varnothing$  20 мм длиной 700 мм и дульной (разгонной) секцией  $\varnothing$  16 мм длиной 300 мм. Дистанция напыления составляла 200 мм. В качестве продувочного газа использовался азот. Напыление проводилось с использованием ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимольного состава ( $O_2/C_2H_2 = 1,1$ ). Взрывчатая смесь характеризуется следующими параметрами: скорость детонации 2894 м/с, динамический напор и температура продуктов детонации, определяющие скорость и температуру напыляемых частиц, 1,8 МПа и 4533 К, соответственно [3]. При данном соотношении компонентов взрывчатой смеси в составе продуктов детонации практически отсутствует атомарный кислород, который способствует окислению частиц в процессе напыления. Объем взрывчатой смеси варьировали в диапазоне 50-70 % от общего объема ствола установки с шагом в 10 %. Ранее были проведены исследования влияния изменения объема взрывчатой смеси и соотношения компонентов ацетиленокислородной взрывчатой смеси на структуру, свойства и фазовый состав покрытий из сплава  $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ . Исследования показали, что покрытия, полученные при объеме взрывчатой смеси 55-70 % и молярном соотношении  $O_2/C_2H_2 = 1,1$  имеют наибольшее содержание аморфной фазы (более 98 вес.%), высокую твердость (770-920  $HV_{100}$ ), низкую пористость (менее 2 %) и адгезию около 150 МПа [4].

Исследования электрохимического поведения детонационных покрытий проведены с помощью потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro (Elins, Россия). Для потенциодинамических измерений использована трёхэлектродная стеклянная ячейка. В качестве вспомогательного электрода взят платиновый электрод, в качестве электрода сравнения - хлорид-серебряный. Исследования проведены в электролите 3,5% NaCl + HCl при pH 5. Для приготовления электролитов использованы NaCl и HCl марки «х.ч.» и дистиллированная вода. Измерения проводили при температуре  $25 \pm 2^\circ C$  в условиях естественной аэрации ячейки. Перед измерениями образцы выдерживали в электролите в течение 30 мин для установления стационарного состояния и затем поляризовали в анодном направлении при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Измерения для каждого образца проводили 2-4 раза до получения воспроизводимости. Поверхность образцов перед измерениями была подвергнута шлифовке и полировке. Потенциал коррозии ( $E_{corr}$ ) и плотность тока коррозии ( $i_{corr}$ )

определяли по пересечению экстраполированных анодных и катодных тафелевских прямых. Потенциалы приведены относительно хлорид-серебряного электрода. В качестве сравнительных образцов выбраны нержавеющая сталь (12X18H10T) и титановый сплав ВТ4.

На рисунке 1 показаны потенциодинамические поляризационные кривые образцов детонационных покрытий, сталей и титанового сплава, снятые в 3,5% растворе NaCl с pH 5. В таблице 1 приведены определенные по полученным кривым потенциалы коррозии ( $E_{\text{corr}}$ ) и плотности токов коррозии ( $i_{\text{corr}}$ ).

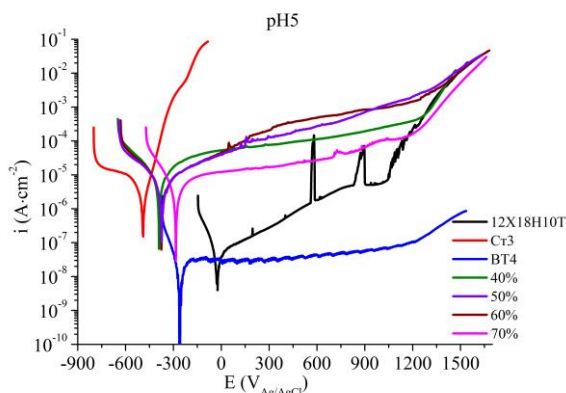


Рис. 1 – Потенциодинамические кривые детонационных покрытий с аморфной структурой, нержавеющей стали и титанового сплава.

**Таблица 1 – Потенциал коррозии ( $E_{\text{corr}}$ ) и плотность тока коррозии ( $i_{\text{corr}}$ ), определенная по пересечению экстраполированных анодных и катодных тафелевских прямых.**

Образец	$E_{\text{corr}}$ (мВ) <sub>Ag/AgCl</sub>	$i_{\text{corr}}$ (А×см <sup>-2</sup> )
40	-390	$4.9 \times 10^{-6}$
50	-374	$2.1 \times 10^{-6}$
60	-374	$2.2 \times 10^{-6}$
70	-284	$1.2 \times 10^{-6}$
12X18H10T	-25	$5.5 \times 10^{-8}$
ВТ4	-262	$1.3 \times 10^{-8}$

Все детонационные покрытия, полученные в широком диапазоне параметров напыления, обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью. Потенциалы коррозии составляют от -284 до -390 мВ, плотности токов коррозии составляют от 1,2 до 4,9  $10^{-6}$  А×см<sup>-2</sup>. Для всех покрытий характерно наличие широкой области пассивности. Вплоть до потенциала транспассивного растворения стабильной питтинговой коррозии не наблюдается, также, как и для сплава ВТ4 и в отличие от стали 12Х18Н10Т. Образец стали 12Х18Н10Т переходит в пассивное состояние, но при потенциалах порядка 600-1000 мВ начинается интенсивное растворение его поверхности, обусловленное питтинговой коррозией. Плотность тока в области пассивного состояния для исследованных покрытий составляет порядка  $10^{-6}$  А×см<sup>-2</sup>. Различия в величинах потенциалов коррозии и плотности токов коррозии, а также плотности токов в области пассивационного «плато» для разных покрытий обусловлены, наиболее вероятно, отличиями в их химическом и фазовом составе – различна доля кристаллической фазы, и, возможно, что в составе аморфных фаз несколько отличаются содержания бора и железа, наименее стойких в данных условиях.

*Исследование выполняется при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках проекта № 19-43-543034.*

#### Литература:

1. Comparison of Microstructure and Tribological Properties of Plasma, High Velocity Oxy-Fuel and Detonation Sprayed Coatings from an Iron-Based Powder / L. Xie, Y.-M. Wang, X. Xiong, Z. -K. Chen // *Materials Transactions*. – 2018. – Vol. 59. – P.1591–1595. – doi: 10.2320/matertrans.M2018141.

2. Computer-controlled detonation spraying: From process fundamentals toward advanced applications / V.Yu. Ulianitsky, A.A. Shtertser, S.V. Zlobin, I.Yu. Smurov // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2011. – Vol. 20. – P. 791–801. – doi: 10.3390/met9121244.

3. Detonation spraying behaviour of refractory metals: Case studies for Mo and Ta-based powders / V.Yu. Ulianitsky, I.S. Batraev, A.A. Shtertser, D.V. Dudina, N.V. Bulina, I.Yu. Smurov // *Advanced Powder Technology*. – 2018. – Vol. 29. – P. 1859-1864. – doi: 10.1016/j.appt.2018.04.023.

4. Formation of metallic glass coatings by detonation spraying of a Fe<sub>66</sub>Cr<sub>10</sub>Nb<sub>5</sub>B<sub>19</sub> powder / I.D. Kuchumova, I.S. Batraev, V.Yu. Ulianitsky, A.A. Shtertser, K.B. Gerasimov, A.V. Ukhina, N.V. Bulina, I.A. Bataev // *Metals*. – 2019. – Vol. 9. – Mode of access: <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/8/846>. – doi: 10.3390/met9080846.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВА $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ НАПЫЛЕНИИ

И.Д. Кучумова<sup>1,2</sup>, И.С. Батраев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, [ivannakz@mail.ru](mailto:ivannakz@mail.ru)

*В данной работе представлены результаты исследования структуры и свойств покрытий, полученных из сплава  $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$  методом детонационного напыления. Порошок с кристаллической структурой из сплава  $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$  фракции 20-40 мкм использовался для детонационного напыления на стальные подложки. Исследование фазового состава покрытий показало, что при увеличении заряда взрывчатой смеси (ВС) от 40 % до 60 % происходит уменьшение содержания кристаллической фазы в покрытиях от 14-8 вес. %.*

*The present work was aimed to demonstrate the possibility of forming  $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$  metallic glass coatings by detonation spraying and analyze the coating formation process. A crystalline  $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$  powder with particles ranging from 20  $\mu m$  to 40  $\mu m$  in diameter was used to deposit coatings on steel substrates. As the explosive charge was increased from 40 % to 60 %, the content of the crystalline phase in the coatings decreased. Coatings formed at explosive charges of 60 % contained as little as 10 wt. % of the crystalline phase.*

Эксплуатационные характеристики деталей, работающих в условиях износа и коррозии, напрямую зависят от структуры и свойств рабочей поверхности. Изнашивание рабочих поверхностей деталей способствует снижению их работоспособности и надежности. Использование дорогостоящих износостойких сплавов повышает срок службы деталей, но не всегда является рациональным. Покрытия, содержащие упрочняющие частицы, способствуют повышению стойкости к износу и увеличению срока эксплуатации изделий без значительного увеличения их стоимости. Для нанесения покрытий из сплавов основе железа с высокой стеклообразующей способностью успешно используют методы газотермического напыления. В частности, метод детонационного напыления позволяет формировать более качественные покрытия, по сравнению с другими методами газотермического напыления [1].

Эксперименты по детонационному напылению покрытий из порошка  $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$  с размером частиц 20-40 мкм проводили с использованием детонационного комплекса ССДС2000 с дополнительным воздушным охлаждением со стороны подложки. В качестве подложек использовали стальные пластины. Для напыления использовался ствол

переменного сечения с камерой сгорания  $\varnothing$  20 мм длиной 700 мм и дульной (разгонной) секцией  $\varnothing$  16 мм длиной 300 мм. Дистанция напыления составляла 200 мм. В качестве продувочного газа использовался азот. Напыление проводилось с использованием ацетиленокислородной взрывчатой смеси эквимолярного состава ( $O_2/C_2H_2 = 1,1$ ). При данном соотношении компонентов взрывчатой смеси в составе продуктов детонации практически отсутствует атомарный кислород, который способствует окислению частиц в процессе напыления. Объем взрывчатой смеси варьировался в диапазоне 50-70 % от общего объема ствола установки с шагом в 10 %. Ранее были проведены исследования влияния изменения объема взрывчатой смеси и соотношения компонентов ацетиленокислородной взрывчатой смеси на структуру, свойства и фазовый состав покрытий из сплава  $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5V_{19}$ . Исследования показали, что покрытия, полученные при объеме взрывчатой смеси 55-70 % и молярном соотношении  $O_2/C_2H_2 = 1,1$  имеют наибольшее содержание аморфной фазы (более 98 вес. %), высокую твердость (770-920  $HV_{100}$ ), низкую пористость (менее 2 %) и адгезию около 150 МПа.

Анализ фазового состава покрытий после напыления проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия) в  $CuK\alpha$ -излучении. Содержание аморфной фазы в покрытиях определялся методом Ритвелда с помощью программного обеспечения TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия). Структура покрытий исследовалась на оптическом микроскопе Olympus GX-51 (Olympus, Япония), оснащенном программным обеспечением OLYMPUS Stream Image Analysis Stream Essentials 1.9.1 для измерения пористости материалов. Для комплексного исследования механических характеристик покрытий проводили дюротметрические испытания на полуавтоматическом микротвердомере Wolpert 402 MVD по ISO 6507-1:2007 «Измерение микротвердости методом Виккерса».

Результаты исследования фазового состава исходного порошка многокомпонентного сплава на основе железа, полученного методом газового распыления, показали, что порошок имеет кристаллическую структуру, включающую кристаллиты  $\alpha$ -(Fe, Cr) и (Fe, Cr) NbV. Частицы имеют сферическую форму. У некоторых частиц имеются прикрепленные к поверхности частицы-сателлиты. Частицы-сателлиты являются типичным дефектом порошковых материалов, полученных методом газового распыления.

На рисунке 1 представлена структура полученных детонационных покрытий. Покрытия имеют ламеллярную структуру, типичную для газотермических покрытий. Стоит отметить, что при увеличении объема взрывчатой смеси происходит уменьшение толщины покрытий. Данную



закономерность можно объяснить результатами расчета скорости и температуры частиц в процессе детонационного напыления на выходе из ствола установки, которые проводились в программном обеспечении «ЛИН». Температура солидус сплава  $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{12}\text{V}_{16}$  составляет 1461 К.

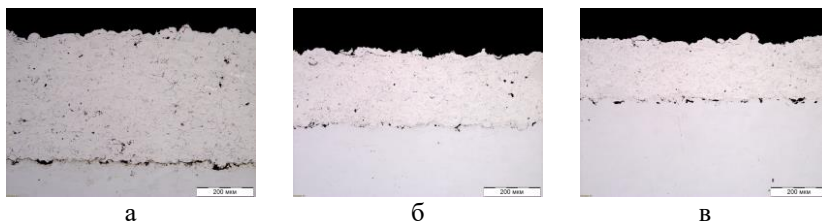


Рис. 1 – Структура  $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{12}\text{V}_{16}$  детонационных покрытий, полученных при различном объеме ВС: а – 40 % ВС; б – 50 % ВС; в – 60 % ВС.

Как видно из рисунка 2, увеличение объема ВС сопровождается увеличением температуры частиц и их скорости. При использовании 40% объема ВС частицы находятся в нагретом состоянии, но температура нагрева частиц при этом ниже температуры плавления. При использовании 60% ВС частицы находятся в перегретом состоянии, то есть их температура превышает температуру плавления. Уменьшение толщины покрытий при 60% объема взрывчатой смеси связано с нагревом частиц выше температуры плавления в процессе напыления, которые, соударяясь с подложкой, частично расплескиваются и формируют покрытия из сильнодеформированных сплетов.

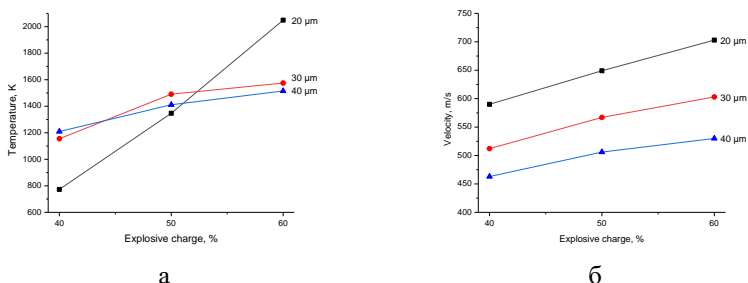


Рис.2 – Результаты расчета температуры и скорости частиц сплава  $\text{Fe}_{62}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{12}\text{V}_{16}$  фракции 20-40 мкм в процессе детонационного напыления на выходе из ствола установки: а – температура частиц; б – скорость.

В таблице 1 представлены характеристики  $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$  детонационных покрытий. Стоит отметить, что покрытия имеют плотную структуру (объемная пористость составляет менее 1%) и высокую микротвердость (около 800 HV<sub>100</sub>).

**Таблица 1 – Характеристики детонационных покрытий из многокомпонентного сплава на основе железа.**

Объем ВС относительно объема ствола установки, %	Содержание кристаллической фазы, вес. %		Пористость, %	Микротвердость, HV <sub>100</sub>
40	$\alpha$ -(Fe,Cr)	11	<1	835±95
	(Fe,Cr)NbB	3		
50	$\alpha$ -(Fe,Cr)	10	<1	750±155
	(Fe,Cr)NbB	4		
60	$\alpha$ -(Fe,Cr)	4	<1	820±110
	(Fe,Cr)NbB	2		

В данной работе представлены результаты формирования покрытий из многокомпонентного сплава  $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ , методом детонационного напыления. Полученные покрытия имеют низкую пористость и высокую микротвердость. Стоит отметить, что в работе были получены покрытия с высоким содержанием аморфной фазы из исходного порошка с кристаллической структурой.

*Исследование выполняется при финансовой поддержке Акционерного общества "Объединённая двигателестроительная корпорация."*

#### Литература:

1. Comparison of Microstructure and Tribological Properties of Plasma, High Velocity Oxy-Fuel and Detonation Sprayed Coatings from an Iron-Based Powder / L. Xie, Y.-M. Wang, X. Xiong, Z. -K. Chen // Materials Transactions. – 2018. – Vol. 59. – P.1591–1595. – doi: 10.2320/matertrans.M2018141.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТНЫХ КОМПОЗИТОВ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

**Е.В. Лузина, И.А. Шаманаева, Е.В. Пархомчук**  
Новосибирский Государственный Университет, Институт катализа  
им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, [e.luzina@g.nsu.ru](mailto:e.luzina@g.nsu.ru)

*В работе изучаются условия приготовления новых цеолитных материалов — композитов типа «ядро-оболочка» на основе цеолитов бета (структурный тип BEA) и силикалита-1 (структурный тип MFI). В результате проведенной работы синтезированы наноразмерные кристаллы силикалита-1 и микроразмерные кристаллы цеолита бета, а также проведен синтез композитов путем нанесения нанокристаллов силикалита-1 на кристаллы цеолита бета с последующим доращиванием оболочки в гидротермальных условиях. Полученные материалы охарактеризованы с помощью набора физико-химических методов.*

*In this work, we study the conditions of the preparation of new zeolite materials - "core-shell" composites based on zeolite beta (framework type BEA) and silicalite-1 (framework type MFI). As a result of this work, nanosized crystals of silicalite-1 and micro-sized crystals of zeolite beta were synthesized, also, the synthesis of composites was carried out by the adsorption of nanocrystals of Silicalite-1 on crystals of zeolite beta, followed by growing the shell under hydrothermal conditions. The obtained materials were studied by a set of physical and chemical methods.*

Благодаря наличию развитой поверхности и кислотных центров разной силы катализаторы на основе цеолитов применяются в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Однако слишком высокая кислотность поверхности катализатора зачастую служит причиной протекания побочных реакций, сопровождающихся зауглероживанием активных центров и быстрой дезактивацией катализатора [1]. Одним из способов регулирования кислотных свойств внешней поверхности цеолита и процессов диффузии веществ к активным центрам является формирование цеолитной оболочки, которая отличается от ядра по структуре, составу и кислотности, в итоге – цеолитного композита со структурой ядро-оболочка [2]. Такие композиты могут применяться в реакциях, где необходимы сильные кислотные центры для получения желаемого продукта, но время жизни катализатора чрезвычайно мало, например, в реакции алкилирования изобутана олефинами [3]. Основными этапами создания подобного композита являются: синтез микроразмерных кристаллов ядра с высокой кислотностью и семян материала оболочки с низкой кислотностью, модификация поверхности ядра для эффективной адсорбции семян на ядре и последующее наращивание оболочки [4].

Целью работы является разработка метода приготовления цеолитно-го композита «ядро-оболочка» на основе структурных типов ВЕА и MFI. Для достижения цели поставлены следующие задачи: определение факторов, влияющих на процесс кристаллизации наноразмерных частиц силикалита-1 и микроразмерных частиц цеолита бета, а также определение условий нанесения частиц оболочки на ядро и последующего до-ращивания оболочки.

Нами проведены синтезы наноразмерных кристаллов силикалита-1 (семена оболочки) и микроразмерных кристаллов цеолита бета (ядро) с варьированием температуры, времени гидротермальной обработки (ГО) и мольного соотношения компонентов смеси предшественников. Кристаллы силикалита-1 со средним размером около 100 нм и высокой кристалличностью были синтезированы в стальных автоклавах с тefлоновым вкладышем при мольном соотношении компонентов  $1\text{SiO}_2 : 0,244 \text{ TPAOH} : 0,045 \text{ Na}_2\text{O} : 11,4 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 48 \text{ ч}$  (рисунок 1).

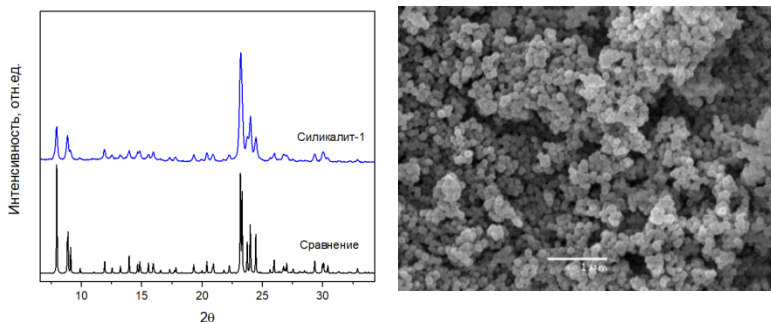


Рис. 1 – а) Рентгенограмма полученного образца силикалита-1 и рентгенограмма сравнения структурного типа MFI, б) СЭМ изображение частиц силикалита-1

Проведена серия синтезов цеолита бета. С целью получения крупных бездефектных кристаллов со структурой ВЕА в смесь предшественников добавляли фторид-ионы в виде HF, в присутствии которых замедляется скорость зародышеобразования и рост частиц цеолита [5]. Синтез проводили в тех же автоклавах при мольном соотношении  $1 \text{ SiO}_2 : 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,65 \text{ TEAON} : 0,65 \text{ HF} : 10,8 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 168 \text{ ч}$ , в этих условиях удалось получить кристаллы ВЕА с размером около 4-5 мкм (рисунок 2).

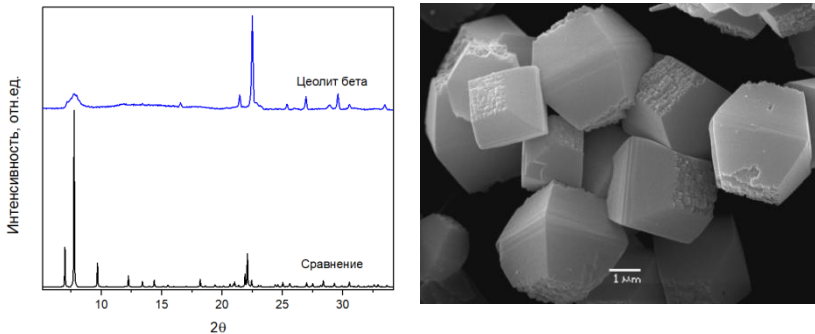


Рис.2 – а) Рентгенограмма полученного образца цеолита бета и рентгенограмма сравнения структурного типа ВЕА, б) СЭМ изображение кристаллов цеолита бета

Полученные наноразмерные кристаллы силикалата-1 и микроразмерные кристаллы бета были использованы для приготовления цеолитных композитов «ядро-оболочка». Для этого поверхность кристаллов цеолита бета модифицировали с использованием поли(диаллилдиметиламмонийхлорида) (полиДАДМАХ), затем проводили адсорбцию семян силикалата-1 на поверхность ядра с последующей ГО ( $T = 170-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 60-90\text{ мин}$ ) промежуточного продукта в смеси предшественников силикалата-1. Из изображений СЭМ видно, что при увеличении концентрации полиДАДМАХ на поверхность ядра адсорбируется большее количество семян силикалата-1 (рисунок 3).

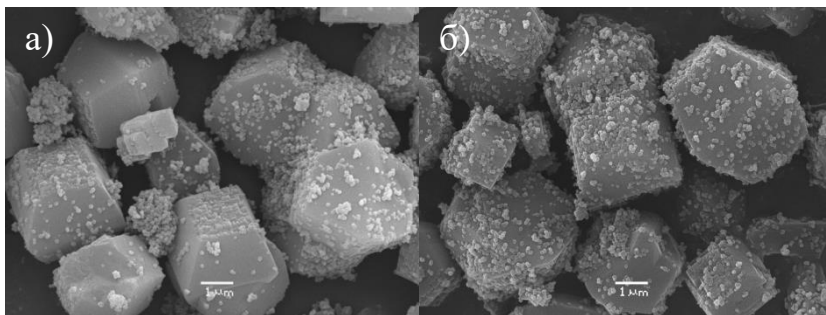


Рис.3 – СЭМ изображения промежуточного продукта – кристаллов цеолита бета с адсорбированными нанокристаллами силикалата-1, массовое соотношение полиДАДМАХ: бета соответствует, а) 1:5, б) 1:2,5

Полученный продукт ГО промежуточных продуктов приведен на рисунке 4.

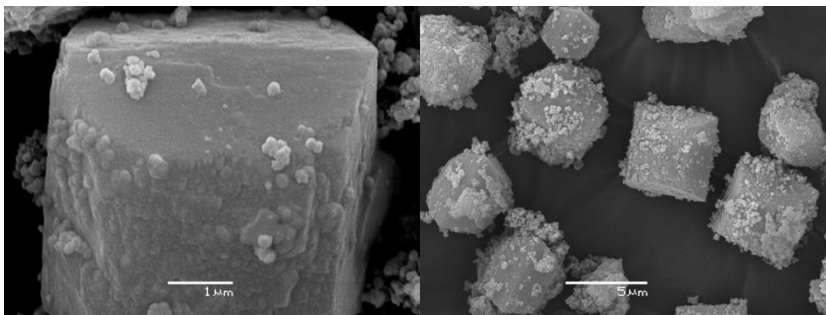


Рис.4 – СЭМ изображения продуктов гидротермального синтеза цеолитных композитов «ядро-оболочка»

Таким образом, получены композиты типа «ядро-оболочка» на основе цеолитов BEA и MFI, в дальнейшем будет проведен поиск оптимальных условий получения микроразмерных кристаллов цеолита бета без использования фтороводородной кислоты – токсичного реагента, и испытание полученных композитов в реакции алкилирования изобутана олефинами.

#### Литература:

1. *Dalla Costa B.O., Querini C.A.* Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.* — 2010. — V. 385. — № 1–2. — P. 144–152.
2. *Zhang L. et al.* Synthesis of core-shell ZSM-5@meso-SAPO-34 composite and its application in methanol to aromatics // *RSC Adv.* — 2015. — V. 5. — № 69. — P. 55825–55831.
3. *Ghorbanpour A. et al.* Epitaxial growth of ZSM-5@Silicalite-1: A core-shell zeolite designed with passivated surface acidity // *ACS Nano.* — 2015. — V. 9. — № 4. — P. 4006–4016.
4. *Wang J. et al.* Core-Shell Composite as the Racemization Catalyst in the Dynamic Kinetic Resolution of Secondary Alcohols // *ChemCatChem.* — 2013. — V. 5. — № 1. — P. 247–254.
5. *Egeblad K. et al.* Mesoporous zeolite and zeotype single crystals synthesized in fluoride media // *Microporous Mesoporous Mater.* — 2007. — V. 101. — № 1–2 SPEC. ISS. — P. 214–223.

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ БОРИДОВ ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Д.И. Балахонов, И.А. Макаров

Дальневосточный государственный университет путей сообщения,  
г. Хабаровск, [nich@festu.khv.ru](mailto:nich@festu.khv.ru)

*Разработан способ получения боридов вольфрама системы W-B, из вольфрамсодержащего многокомпонентного минерального сырья Дальневосточного региона, методом локального высокоэнергетического воздействия, с удельной мощностью 10–100 кВт/см<sup>2</sup>.*

*A method has been developed for obtaining tungsten borides of the W-B system, from tungsten-containing multicomponent mineral raw materials of the Far-East region, by the method of local high-energy impact, with a specific power of 10–100 kW/cm<sup>2</sup>.*

В работе предложен способ получения боридов вольфрама системы W-B из минерального многокомпонентного вольфрамсодержащего концентрата методом локального высокоэнергетического воздействия – потоком ионизированной плазмы удельной мощностью  $10^4$ – $10^5$  Вт/см<sup>2</sup> [1].

Под воздействием высокой температуры плазменного потока генерируемым плазмотроном косвенного действия от высокочастотного инвертора, подаваемая в камеру реактора шихта, состоящая из концентрата и борсодержащего материала, претерпевает следующие структурные изменения: нагрев → плавление → деструктуризацию → быстрое охлаждение. В результате последнего структурного преобразования протекают химические реакции с образованием зародышевых фаз, в данном случае боридов, вдали от равновесия термодинамической и физической системы. Важно отметить, что все указанные процессы протекают в один технологический цикл [1].

Нагрев осуществлялся ионизированной плазмой, температура которой достигала 9000 К. Кроме того, в качестве материала был выбран не традиционно чистый (без посторонних примесей) триоксид вольфрама WO<sub>3</sub>, а многокомпонентный минеральный концентрат – шеелит Дальневосточного месторождения (Лермонтовский ГОК). Состав концентрата исследовался, результаты сведены в таблицу 1.

Процесс подготовки шихты сопровождался ее механоактивацией при смешивании двух компонентов в следующем соотношении: концентрат – 50...90 %, борсодержащий материал – 10...50 %.

Предварительная механоактивация компонентов смеси концентрата и борсодержащего материала позволяет существенно повысить интен-

сивность плазмохимического синтеза боридов вольфрама системы W-B, независимо от доли основного оксида металла в шихте.

**Таблица 1– Фазовый состав концентрата**

Шеелитовый концентрат								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
7,96	0,78	5,29	0,72	0,02	19,8	2,45	0,18	0,17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O+	CO <sub>2</sub>	–
4,9	0,45	0,25	55,4	0,1	0,68	1,56	0,43	–

В процессе высокотемпературного нагрева шихты, состоящей из концентрата и борсодержащего материала (например, борной кислоты или тетрабората натрия), и дальнейшем охлаждении продуктов синтеза [2], получены образцы легко дробящегося твердого раствора.

Фазовый анализ продуктов синтеза проводился с использованием энергодисперсионного спектрометра «X-Max 80» (*Oxford Instruments*) сканирующего электронного микроскопа «VEGA 3 LMH» (*TESCAN*). Состав шлака и синтезированного продукта изучался с использованием рентгеновского дифрактометра «MiniFlex II Rigaku» (Япония) с трубкой из Cu, мощность 0,45 кВт, минимальный шаг  $2\theta = 0,01^\circ$ .

В процессе изучения и анализа формы и структуры кристаллов, полученных методом плазмохимического синтеза, предположено, что особенностью их формирования, является высокая скорость охлаждения, диспергированное состояние и скорость формирования зародышевой фазы. Это позволило создать условия для дендритной кристаллизации (Рисунок 1 *a, b*).

Для доказательства теории о наличии структур системы W-B помимо структурного анализа были проведены исследования с использованием рентгеноспектрального и энергодисперсионного методов.

В ходе спектрального измерения сканирующим электронным микроскопом испытуемых образцов (Рисунок 1*a*), получены результаты химического и фазового анализов, представленные в таблице 2.

Химический анализ образцов показал в кристаллической структуре (светлая область спектра) наличие вольфрама W до 94,13 масс. % (до 50 ат. %), бора B до 5,87 масс. % (до 50 ат. %), фаза борида вольфрама – WB.



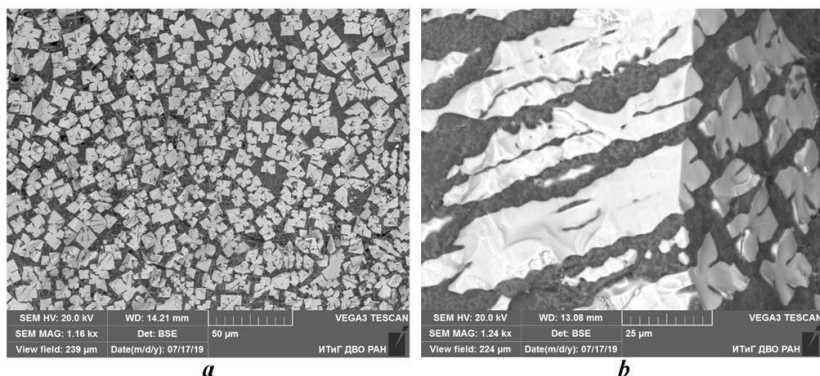


Рис. 1 – Результат спектрального анализа образцов, полученных в ходе плазмохимического синтеза шихты на основе шеелитового концентрата и борсодержащего материала: *a* – поперечное сечение; *b* – продольное сечение

Важно отметить, что в процессе анализ химического состава полученных образцов, идентифицированных как соединения WB, попутно выявлено наличие соединений  $W_2B$  с содержанием W до 94,82 масс. % (до 70 ат. %), B до 5,87 масс. % (до 30 ат. %), а также соединение диборид вольфрама  $WB_2$ , с содержанием W до 91,56 масс. % (до 30 ат. %), B до 8,44 масс. % (до 70 ат. %). Предполагается, что различия структур боридов вольфрама обусловлено неравновесным состоянием химических процессов в камере синтеза в момент образования зародышевых фаз и их дальнейшего охлаждения.

Общая чистота полученных боридов вольфрама составляет в среднем порядка 98,6 масс. %. Среднее содержание бора в соединении с различными попутными химическими элементами, входящими в состав шеелитового концентрата в среднем, достигает порядка 16 масс. %.

**Таблица 2 – Химический состав образца**

Спектр	Хим. элемент масс. %							Прочие
	B	Na	Si	Ca	Mn	Fe	W	
1	6,21	0,01	1,2	0,18	-	0,01	92,38	0,01
2	5,18	0,03	1,1	0,21	-	0,03	93,44	0,01
3	16,11	7,52	6,33	22,38	1,73	18,45	24,72	2,76
4	5,94	0,04	0,56	0,24	-	0,02	93,18	0,02
5	6,17	0,02	0,87	0,17	-	0,01	92,75	0,01

Согласно предварительной оценке формы и структуры полученных кристаллов боридов, можно предположить, что она близка по морфологическим признакам структурам легированных жаростойких сплавов в состав которых входят кристаллы карбидов и боридов тугоплавких металлов W или Ti [3,4].

В целом, полученные результаты исследований показывают перспективность метода плазмохимического синтеза боридов вольфрама из вольфрамсодержащих минеральных концентратов. Результаты работы, могут позволить уйти от гидрометаллургических и химических способов переработки сырья и энергозатратных длительных способов получения боридов вольфрама. [5]

#### Литература:

1. Плазмохимический синтез боридов вольфрама из многокомпонентного оксидосодержащего концентрата / Д.И. Балахонов, И.А. Макаров, Н.С. Коновалова, В.О. Крутикова // *Материаловедение. Энергетика*. – 2020. – Т. 26, № 2. – С. 56–65. DOI: 10.18721/JEST.26205.

2. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах: монография – Москва: Физматлит. – 2010. – 968 с.

3. Метастабильные и неравновесные сплавы. / Под ред. Ефимов Ю.В., Варлимонт Г., Мухин Г.Г. и др. – Москва: Металлургия, 1988. – 383 с.

4. Исследование особенностей микроструктуры монокристаллического бора / А.Е. Благоев, А.Л. Васильев, В.П. Дмитриев, А.Г. Иванова, А.Г. Куликов, Н.В. Марченков, П.А. Попов, М.Ю. Пресняков, П.А. Просеков, Ю.В. Писаревский, А.В. Таргонский, Т.С. Черная, Д.Ю. Чернышов // *Кристаллография*. – 2017. – Т. 62, № 5. – С. 716–726.

5. СВЧ синтез боридов и карбидов хрома, молибдена и вольфрама и электронно-лучевая наплавка для поверхностного упрочнения легированных углеродистых сталей / Н.Н. Смирнягина, В.М. Халтанова, Д.Э. Дашеев, А.Н. Белоусов // III Байкальский материаловедческий форум: Материалы всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра Сибирского отделения РАН, 2018. – С. 211–212.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ И ЛАЗЕРНОЕ СПЕКАНИЕ ПЛЕНОК НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ВЫСОКОКИПАЮЩИХ СПИРТАХ

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

*Наночастицы серебра были синтезированы путем восстановления 2-[2-(2-метоксиэтокси) этокси] ацетата серебра в бензиловом спирте. Был приготовлен состав чернил, состоящий из наночастиц серебра, диспергированных в ацетоне. Тонкие слои наносили методом центрифугирования на полиимидные пленки с использованием чернил. Исследованы структура и электрические свойства проводящих слоев, полученных после лазерного и термического отверждения.*

*Silver nanoparticles were synthesized by reduction 2-[2-(2-methoxyethoxy) ethoxy] silver acetate in benzyl alcohol. An ink composition consisting of silver nanoparticles dispersed in acetone was prepared. Thin layers were applied by centrifugation of silver ink to polyimide films. The structure and electrical properties of conducting layers obtained after laser and thermal sintering have been investigated.*

С развитием технологий печатной электроники, наночастицы металлов стали активно использовать как основу для электропроводящих паст и чернил [1]. Серебро обладает уникальными свойствами, такими как наибольшая электропроводность на единицу объема по сравнению с другими металлами, поэтому оно широко используется в технологии печатной электроники [2]. Помимо высокой электропроводности, для печатной электроники важно, чтобы пленки на основе чернил имели низкую температуру спекания, так как печать осуществляется на подложках, обладающих низкой термостойкостью. Поэтому разработка чернил с необходимыми для печати функциональными свойствами, а также новых методов спекания для формирования электропроводящих покрытий является актуальной задачей.

В данной работе синтез наночастиц серебра для получения чернил осуществлялся методом восстановления 2-[2-(2-метоксиэтокси) этокси] ацетата серебра в бензиловом спирте. Метод восстановления прекурсоров серебра в высококипящих спиртах позволяет получать наночастицы серебра со средним размером 5-10 нм, что было установлено методом сканирующей электронной микроскопии. Выбор 2-[2-(2-метоксиэтокси) этокси] уксусной кислоты в качестве стабилизатора обусловлен относительно низкой температурой разложения и удаления стабилизатора (200 °С по данным термического анализа), что позволяет использовать чернила на их основе в печатной электронике. Полученные наночастицы

серебра диспергировались в ацетоне для получения чернил, которые затем наносились на полиимидную подложку методом spin-coating для дальнейшего формирования электропроводящих слоев.

Для изучения влияния типа спекания на структурные и электрические свойства проводящих слоев, были использованы два типа спекания – лазерное и термическое. При термическом спекании серебряных электропроводящих слоев при различных температурах отверждения все пленки демонстрируют типичную микроструктуру, состоящую из взаимосвязанных доменов, спеченных наночастиц и пустот. Начиная с 200 °С, размер наночастиц отличается от размера частиц после синтеза, так как с увеличением температуры спекания идет повышенная агрегация частиц на поверхности полиимидной подложки. Благодаря удалению органического стабилизатора и образованию перешейков между частицами серебра, пленки, спеченные при 200 °С, уже обладают электропроводностью. При лазерном спекании с увеличением экспозиции лазера размер домена также увеличивается, но меньше, чем при термическом анализе. Электрическая проводимость появляется при экспозиции лазера 20 Дж/см, при экспозиции лазера 50 Дж/см и более происходит абляция полиимидной подложки и разрушение пленки.

Литература:

1. Wang D., et.al. Chemical formation of soft metal electrodes for flexible and wearable electronics // Chemical Society Reviews. – 2018. – Vol. 47. – P. 4611—4641.
2. Mo L., et.al. Nano-Silver Ink of High Conductivity and Low Sintering Temperature for Paper Electronics // Nanoscale Research Letters. – 2019. – Vol.14. – N 197. – P. 123-147.

## **ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ВТ20- ВТ23, ПОЛУЧЕННОГО ЛАЗЕРНОЙ СВАРКОЙ**

**А.В. Масс, Р.Р. Хабиров, А.Г. Тюрин**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, annmass@mail.ru**

*В работе приведены результаты влияния режимов лазерной сварки и упрочняющей термической обработки на структуру и механические свойства сварной конструкции из разнородных титановых сплавов. Представлены данные по измерениям прочности и твердости материалов после сварки. Проведены исследования микроструктуры соединений методами растровой электрон-*

ной и световой микроскопии. Установлено, что образец имеет наилучшую прочность при режиме ТО: закалка от 900 °С и старение при 400 °С.

*The paper presents the results of the influence of the modes of laser welding and hardening heat treatment on the structure and mechanical properties of welded structure from dissimilar titanium alloys. The data obtained on measurements of strength and hardness of materials after welding are presented. The studies of the microstructure of the compounds were made by methods of scanning electron and light microscopy. It was found that the sample has the best strength after quenching from 900 °C and aging at 400 °C.*

В настоящее время титановые сплавы находят все более широкое применение благодаря высокой удельной прочности и коррозионной стойкости. Их свойства особенно важны в авиа- и ракетостроении, так как снижение массы при сохранении высокой прочности является одной из важных задач при конструировании летательных аппаратов.

Рассмотрим в работе титановые сплавы ВТ20 и ВТ23. Первый материал относится к классу псевдо- $\alpha$ , отличается жаростойкостью в сочетании с высокой коррозионной стойкостью и прочностью. ВТ23 относится к классу  $\alpha + \beta$ , для него требуется медленное охлаждение для получения наилучших свойств в околошовной зоне [1, 2].

Лазерная сварка является универсальным методом для титановых сплавов из-за высокого удельного подвода тепла, точности, качества сварных швов, низким искажениям и деформациям. На сегодняшний день установлено, что при оптимальных условиях обработки прочность сварного шва может быть близка к исходному материалу. В исследовании следует уделить внимание влиянию параметров сварки разнородных титановых сплавов на микроструктуру, механические свойства, возникающие дефекты в сварном шве.

Образцы имели вид пластин 50x50 мм, полученные из прокатанного металла. Для первого типа образца режимы сварки: мощность 1,44 кВт, скорость 1 м/ч, для второго – мощность 1,44 кВт, скорость 0,8 м/ч. Для оценки микротвердости сварных соединений использовался твердомер по Виккерсу Wolpert Group 402 MVD.

Испытания на растяжение проводили на установке Instron 3369 в соответствии с ГОСТ 1497-84. Ширина образцов 10 мм, толщина 2,2 мм. Микроструктуру излома изучали на растровом электронном микроскопе EVO 50 XVP в режиме вторичных электронов.

Условием получения качественного сварного соединения является равенство прочностных характеристик сварного шва и основного металла, поэтому для улучшения механических свойств была проведена упрочняющая ТО по трём режимам: 1) закалка 900 °С, старение 400 °С,

2) закалка 850 °С, старение 450 °С, 3) закалка 800 °С, старение 500 °С [3]. Выдержка при закалке составила 1 час, при старении – 6 часов.

В структуре основного металла ВТ20 видны следы сильной направленной пластической деформации, так как исходный материал получен холодной прокаткой (рисунок 1, а). В ЗТВ у ВТ23 и ВТ20, а также в зоне сплавления – структура с игольчатым мартенситом (рисунок 1, б). Во втором образце также произошла закалка металла в областях ЗТВ и зоны сплавления.

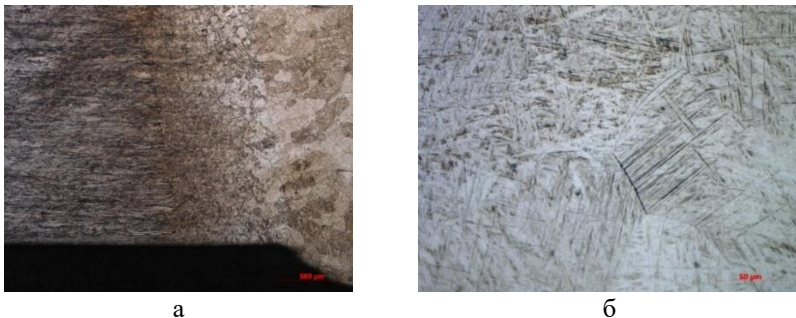


Рис. 1 – Сварное соединение: а – зона исходного металла и ЗТВ ВТ20, б – ЗТВ ВТ23 (скорость сварки 1 м/ч)

Закалочные структур создают внутренние напряжения в сварном соединении, которые негативно сказываются на его прочностных свойствах [4]. Согласно [5] рост зёрен  $\beta$ -фазы при закалке способствует значительному ухудшению прочности сплава ВТ23. Общий характер распределения микротвёрдости свидетельствует о возникновении внутренних напряжений в зоне сварного шва, которые достигают максимума в его середине и постепенно снижаются в направлении к основному металлу.

Предел прочности при растяжении для первого типа образцов – 1045,93 МПа, для второго типа – 1051,57 МПа. Скорость сварки не влияет на прочность сварного соединения. Часть образцов треснула по зоне сплавления и ЗТВ. В области зоны сплавления – крупнозернистая сотовая структура, свидетельствующая о хрупком интеркристаллитном разрушении (рисунок 2).

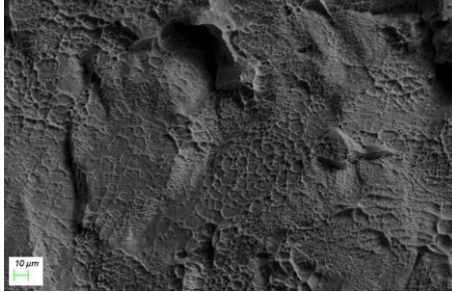
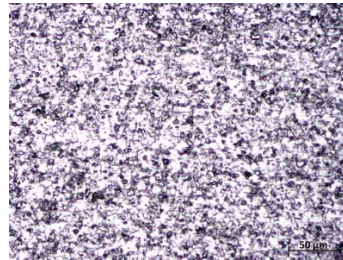


Рис. 2 – Микрофотография излома образца в области зоны сплавления

ВТ20 после закалки от 900 °С состоит из мартенсита без крупных зёрен (рисунок 3, *а*). При старении происходит распад мартенсита и нестабильной  $\beta$ -фазы и образуются мелкодисперсные частицы  $\alpha$  и  $\beta$ -фазы, упрочняющие металл. Наиболее равномерная структура в области ВТ23 получена после ТО 2. Максимальная твёрдость в области ВТ20 наблюдается после ТО 1, для ВТ23 и зоны сплавления – после ТО 2. Микротвёрдость повышается от ВТ20 к зоне сплавления и далее к ВТ23.



*а*



*б*

Рис. 3 – Микроструктура: *а* – области ВТ20 в образце после закалки от 900 °С, *б* – области ВТ23 после ТО по режиму 2

В результате испытаний на растяжение образцы сломались по зоне ВТ20. Прочность сварного шва выше, чем у основного металла, значит шов качественный. При ТО 1 значения прочности на растяжение составили 1160 МПа и 1151 МПа. В изломе после ТО 1 – гребни отрыва и ямочная структура, свидетельствующие о вязком разрушении (рис. 4).

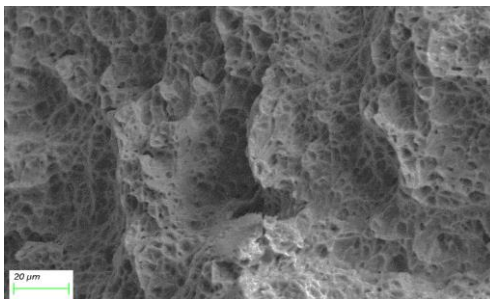


Рис. 4 – Поверхность разрушения образца после ТО 1

По результатам работы установлено, что после лазерной сварки сплавов ВТ20 и ВТ23 образуются закалочные структуры в зоне сплавления и ЗТВ. Излом проходит по ЗТВ ВТ23, наблюдались признаки хрупкого разрушения. После закалки от 900 °С и старения при 400 °С структура сварного соединения состоит из мелкодисперсных частиц  $\alpha$ -фазы и небольшого количества частиц  $\beta$ -фазы, закалочные структуры отсутствуют. Предел прочности в результате ТО повышается. Излом вязкий, проходит по основному металлу.

Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.

#### Литература:

1. Алешин Н.П. Сварка. Резка. Контроль: Т. 2 / Н.П. Алешин, Г.Г. Чернышов, А.И. Акулов. – М.: Машиностроение, 2004. – 480 с.
2. Akman E. Laser welding of Ti6Al4V titanium alloys // *Journal of materials processing technology*. – 2009. – Т. 209. – №. 8. – P. 3705-3713.
3. Ильин А. А. Влияние термической обработки на формирование структуры и свойств крупногабаритных полуфабрикатов из сплава ВТ23 // *Титан*. – 2010. – №. 4. – С. 48-53.
4. Ночовная Н. А. Анализ остаточных макронапряжений в сварных соединениях титановых сплавов разных классов / Н.А. Ночовная, П.В. Панин // *Труды ВИАМ*. – 2014. – №.
5. Швецов О. В. Влияние режимов закалки и старения на эксплуатационные свойства сплава ВТ23 / О.В. Швецов, С.Ю. Кондратьев / *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки*. – 2018. – Т. 24. – №. 2. – С. 119-133.



## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ ТИТАНА

**А.Н. Махмутянов, Д.Н. Колесников, И.М. Мухамадеев**  
**Казанский национальный исследовательский технический универ-**  
**ситет им. А.Н. Туполева-КАИ, г. Казань, arturudmnet@bk.ru**

*Работа заключается в построении модели сварного шва по результатам нескольких опытов. В частности, сварка титановых листов толщиной 60мм, при следующих параметрах: 1) скорость сварки 2) сила тока фокусирующей системы 3) сила тока луча. Изменение параметров сварки, повлияет на геометрию сварного шва в сечении, а именно - глубину и ширину шва.*

*The work consists in constructing a model of the weld based on the results of several experiments. In particular, welding of titanium sheets with a thickness of 60 mm, with the following parameters: 1) welding speed 2) focusing system current 3) beam current. Changing the welding parameters will affect the geometry of the weld in the cross section, namely, the depth and width of the seam [1-3].*

Сварка производилась на ЭЛУ-24-16М. Заготовка из материала ВТ6, толщиной 60мм. Режим сварки первого шва был выбран исходя из опыта сварки аналогичных по толщине образцов. Режимы сварки последующих швов были изменены с шагом 5 мА и 4 м/ч для тока фокусировки, тока луча и скорости сварки соответственно. Режимы представлены в таблице 1 [4-5].

После сварки всех швов заготовка фрезеровалась, поверхность была протравлена в растворе воды, плавиковой и азотной кислот (рисунок 1).

**Таблица 2 – Режимы сварки**

№	Ток фокусировки, мА	Ток луча, мА	Скорость сварки, м/ч
1	720	430	36
2	715	430	36
3	710	430	36
4	705	430	36
5	720	425	36
6	720	420	36
7	720	415	36
8	720	430	40
9	720	430	44

Рассмотрены следующие геометрические характеристики сварочных швов: Н, h, e, s – соответственно глубина шва, ширина в корне шва, ширина шва и ширина шва измеренная на ½ глубины шва [3-4].

После электронно-лучевой сварки и травления сварных швов были измерены геометрические характеристики сварных швов и занесены таблицу 2.



Рис. 1 - Деталь после сварки

**Таблица 2 - Параметры шва**

№	Н, мм	l, мм	e, мм	k, мм
1	54	2,5	10	6
2	58	2,5	14	7
3	полн. проплав	2,5	10	1
4	полн. проплав	2	11	1
5	56	3,5	10	5
6	полн. проплав	1	11	2,5
7	полн. проплав	1	10	2
8	полн. проплав	1	11	2
9	44	3	15	8

### **Построение множественной регрессии**

Основная цель множественной регрессии – построить модель с большим числом факторов, определив при этом влияние каждого из них в отдельности, а также совокупное их воздействие на моделируемый показатель.

При вычислении параметров уравнения множественной регрессии используется матричный метод.

Получив данные уравнения, можно прогнозировать геометрические параметры сварного шва. Для построения уравнения множественной регрессии был применен интернет сервис [math.semestr.ru](http://math.semestr.ru)[6].

1) Уравнение регрессии для ширины шва на глубине 1/2.

**Таблица 3 - Параметры для уравнения**

y	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
5	720	430	36
6	710	430	36
7	705	430	36
3	720	425	36
2,5	720	420	36
2	720	415	36
2,5	720	430	40
2	720	430	44

Уравнение ширины шва на глубине 1/2:

$$y = 66,691 - 0,1376 \cdot x_1 + 0,1723 \cdot x_2 - 0,3265 \cdot x_3 \quad (1)$$

где x<sub>1</sub> – ток фокусировки, x<sub>2</sub> – ток луча, x<sub>3</sub> – скорость сварки.

Подставляя параметры шва и режимы сварки из проделанного эксперимента, было установлено, что данное уравнение регрессии имеет точность 90%.

2) Уравнение регрессии для ширины шва

**Таблица 4 - Параметры для уравнения**

y	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
10	720	430	36
12	710	430	36
14	705	430	36
10	720	425	36
9,5	720	420	36
9	720	415	36
9,5	720	430	40
9	720	430	44

Уравнение ширины шва:

$$y = 164,1173 - 0,2434 \cdot x_1 + 0,06018 \cdot x_2 - 0,1303 \cdot x_3 \quad (2)$$

где x<sub>1</sub> – ток фокусировки, x<sub>2</sub> – ток луча, x<sub>3</sub> – скорость сварки.

Подставляя параметры шва и режимы сварки из проделанного эксперимента, было установлено, что данное уравнение регрессии имеет точность 90%.

В результате расчета были определены два уравнения для прогнозирования геометрии сварного шва, а именно уравнение ширины шва на поверхности и ширины шва на глубине  $1/2$ .

Литература:

1. Младенов Г., Колева Е., Расчет и оптимизация геометрических характеристик шва при электронно-лучевой сварке // Технологии и оборудование ЭЛС – 2011: сб. докладов междунар. науч.-техн. конф., Санкт-Петербург, 23–26 мая 2011 г. – СПб., 2011. – С. 116–130.

2. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник / Н. Н. Рыкалин [и др.]. – М.: Машиностроение, 1985. – 496с., ил.

3. Теория сварочных процессов: Учебник для вузов / А. В. Коновалов, А. С. Куркин, Э. Л. Макаров, В. М. Неровный, Б. Ф. Якушин; Под ред. В. М. Неровного. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2007. – 752с.: ил.

4. Рыкалин Н.Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: справочник / Н.Н.Рыкалин, А.А.Углов, И.В.Зуев, А.Н.Кокора. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.

5. Махмутянов А.Н. Анализ причин коррозионного растрескивания стальных трубопроводов. Сборник материалов IX Всероссийской студенческой научно-практической конференции. – Альметьевск. – М.: Издательство ООО «Конверт», 2019. – С. 99-104.

6. <https://math.semestr.ru/>

## **СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В Mn-Zn ФЕРРИТАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО И ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

**Ю.А. Миллер, В.В. Каранский**

**Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, miller-ua@mail.ru**

*Представлены результаты исследования структурно-фазовых превращений в Mn-Zn ферритах при электронно-лучевой и лазерной обработке на примере феррита марки 700НМ. Получен температурный профиль электронно-лучевой обработки. Построена зависимость постоянной решетки от температуры обработки электронным пучком и от мощности лазерного воздействия.*

*The results of a study of structural-phase transformations in Mn-Zn ferrites by electron-beam and laser an example of ferrite grade 700HM. The temperature profile of the electron beam processing was obtained. The dependence of the lattice constant on the temperature of the electron beam processing and on the laser action is plotted.*

В настоящее время ферриты широко применяются в технике высоких частот (более 100 кГц), благодаря сочетанию высоких магнитных свойств и низкой электропроводности [1-2].

Дальнейшие фундаментальные исследования магнитных и магнитоупругих (магнитоакустических) свойств могут позволить добиться увеличения объема хранимой информации и значительно уменьшить время доступа к ней, что ускорит внедрение высокочастотной записи в информационные технологии [3]. На сегодняшний день ферриты используют в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике и т. д. В связи с этим становится актуальным исследование свойств ферритов и способов их изменения [4-5].

Перспективным развитием ферритов способствуют постоянные исследования влияния различных обработок на электрофизические [6] и структурные свойства [7-10], перспективно оно потому, что каждое исследование даёт толчок в развитии и улучшение структуры и характеристик, а значит, расширяет области применения и улучшает свойства материалов. Так же в настоящее время проводят многочисленные исследования влияния электронных и лазерных обработок на поверхность Mg-Zn ферритов, чтобы добиться желаемого структурного состава феррита [11-12].

Целью работы является исследование структурно-фазовых превращений в Mn-Zn ферритах.

Объектом исследования является Mn-Zn феррит марки 700HM. Это термостабильный, высокопроницаемый феррит, так же данная марка обладает низкими потерями на вихревые токи и используется в широком диапазоне частот эффективной работы.

Электронно-лучевая обработка Mg-Zn ферритов проводилась с использованием форвакуумного плазменного электронного источника, устанавливаемого на верхней части вакуумной камеры [13]. Специально разработанная конструкция плазменного электронного источника формировала пучок электронов в форвакуумных условиях. Непрерывная генерация сфокусированного электронного пучка, с силой тока до 150 мА, энергией электронов от 2 до 20 кэВ и плотностью мощности до  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, проводилась в диапазоне давлений от 5 до 20 Па. Фокусировка электронного луча была осуществлена специальным магнитным полем фокусирующей катушки.

Лазерная обработка поверхности образцов проводилась с помощью неполяризованного излучения ИАГ-лазера с длиной волны 1,06 мкм, при мощностях 9, 24 и 45 Вт.

Получение дифрактограмм для экспериментальных образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

На рисунке 1 представлен температурный профиль электронно-лучевой обработки. На первом этапе происходит плавный нагрев, на втором выдержка при определённой температуре в течение времени  $t=10$  минут и на третьем плавное охлаждение образца.

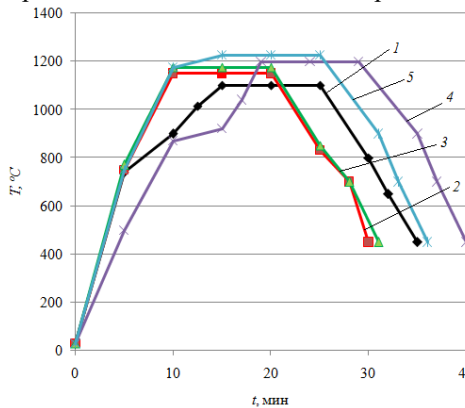
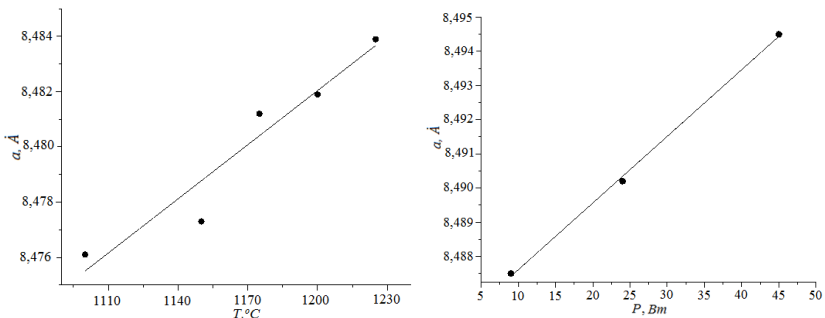


Рис. 1 – Профиль нагрева: 1 – при  $T=1100$  °C; 2 – при  $T=1150$  °C; 3 – при  $T=1175$  °C; 4 – при  $T=1200$  °C; 5 – при  $T=1225$  °C

Из анализа дифрактограмм, полученных при исследовании ферритов, была определена постоянная кристаллической решётки. На рисунке 2 представлены зависимости постоянной кристаллической решетки от режима электронной и лазерной обработки.



а)

б)

Рис. 2 – Зависимость постоянной решётки от температуры обработки электронным пучком (а) и от мощности лазерного воздействия (б)

Из полученных графиков, можно сделать вывод, что при увеличении температуры электронной обработки и увеличении мощности лазерной обработки, увеличивается значение постоянной кристаллической решётки. Увеличение постоянной кристаллической решетки может быть связано с тем, что при обработке потоком низкоэнергетических электронов и лазером, происходит изменение химического состава за счёт того, что цинк освобождается из узлов, происходит изменение кристаллической решётки.

Работа выполнена коллективом научной лаборатории интегральной оптики и радиофотоники при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения №075-03-2020-237/1 от 05 марта 2020г. (внутренний номер проекта FEWM-2020-0040). Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦПК «Импульс» (регистрационный номер 200568).

Работа выполнена коллективом научной лаборатории интегральной оптики и радиофотоники при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения №075-03-2020-237/1 от 05 марта 2020г. (внутренний номер проекта FEWM-2020-0040). Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦПК «Импульс» (регистрационный номер 200568).

#### Литература:

1. Получение Mg-Zn ферритовой керамики марки 600НН методом радиационно-термического спекания / В. Г. Костишин, А. С. Комлев, М. В. Коробейников, А. А. Брызгин, В. И. Шведун, В. В. Коровушкин, А. В. Тимофеев // Таврический научный обозреватель. – 2015. – №4-3. – С. 78–84
2. Кристаллы ферритов и их свойства / А. Ю. Стариков, И. И. Сулейманова, Ю. Д. Савина, Д. А. Винник // Вестник Совета молодых учёных и специалистов Челябинской области. – 2018. – №2. – С. 33–36.
3. *Баженов М. В.* Магнитоупругая динамика марганец-цинковых ферритов в области спиновой переориентации: дис. ВАК РФ канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. – Москва, 2000. – 101 с.
4. *D. Makhnovskiy, V. Zamorovskii, J. Summerscales.* Embedded ferromagnetic microwires for monitoring tensile stress in polymeric materials //

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2014. – Vol. 61. – P. 216–223.

5. Влияние кислородной нестехиометрии на структуру, ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  и  $^{57}\text{Fe}$ , электромагнитные и магниторезистивные свойства марганец-цинковых ферритов / В. П. Пашенко, А. А. Хорьяков, А. В. Пашенко, Ю. С. Прилипо, А. А. Шемяков // Неограниченные материалы, издательство Российская академия наук. – 2014. – №2. – С. 209–215.

6. Каранский В. В., Ипатов Е. О. Влияние электронной обработки на электропроводность приповерхностных слоев марганец-цинковых ферритов // Электронные средства и системы управления: материалы докладов международной научно-практической конференции. – Томск: Изд-во ТУСУР, 2017. – № 1-1. – С. 105–107.

7. Enhanced microwave absorption of multiferroic  $\text{Co}_2\text{Z}$  hexaferrite– $\text{BaTiO}_3$  composites with tunable impedance matching / X. Wang, Q. Li, Z. Su, W. Gong, R. Gong, Y. Chen, V. G. Harris // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 643. – P. 111–115.

8. Tan G., Li W. Ferroelectricity and ferromagnetism of M-type lead hexaferrite // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – Vol. 98. – P. 1812–1817.

9. Магнитные и магнитоэлектрические свойства замещенных гексаферритов М-типа  $\text{TSC } x\text{Fe}_{12-x}\text{RO}_{19}$  (T=Ba, Sr) / А. М. Балбашов, В. Ю. Иванов, А. А. Мухин, Л. Д. Исакова, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, М. Е. Ворончихина // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – № 7-8. – С. 542–549.

10. Multiferroic properties of microwave sintered  $\text{BaTiO}_3$ – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  composites / S. Katlakunta, P. Raju, S. S. Meena, S. Srinath, R. Sandhya, P. Kuruva, S. R. Murthy // Physica B: Condensed Matter. – 2014. – Vol. 448. – P. 323–326.

11. Tan G., Chen X. Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Vol, 327. – P. 87–90.

12. Magnetic anisotropy and stressmagnetoimpedance (S-MI) in current-annealed Co-rich glass-coated microwires with positive magnetostriction / M. G. Nematov, A. M. Adam, L. V. Panina, N. A. Yudanov, A. Dzhumazoda, A. T. Morchenko, D. P. Makhnovskiy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 474. – P. 296–300.

13. Особенности фокусировки электронного пучка плазменного источника в форвакуумном диапазоне давлений / А. А. Зенин, И. Ю. Бакеев, Ю. А. Бурачевский, А. С. Климов, Е. М. Окс // Письма в ЖТФ. – 2016. – №13. – С. 104.



## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ MN-ZN ФЕРРИТОВ МАРКИ HM1000

Ю.А. Миллер, В.В. Каранский

Томский государственный университет систем управления и радио-  
электроники, г. Томск, miller-ua@mail.ru

*Представлены результаты исследования влияния электронной обработки на структуру Mn-Zn ферритов, на примере феррита марки HM1000. Построены гистограммы распределения среднего размера зерна при мощностях электронно-лучевой обработки 150, 180 и 250 Вт.*

*The results of a study of the effect of electronic processing on the structure of Mn-Zn ferrites, using the example of HM1000 ferrite. The histograms of the distribution of the average grain size were plotted at the powers of electron beam processing of 150, 180 and 250 W.*

Последние десятилетия показали экспоненциально возросший интерес к использованию магнитных наночастиц (МН) в различных областях [1]. Например, биомедицинские применения МН включают направленную доставку лекарств, магнитную гипертермию (МГ), контрастные вещества для магнитно-резонансной томографии (МРТ), биологическое разделение, нейронную стимуляцию, биосенсинг и транскрипцию генов [2].

Постоянно возрастающие требования новой технологии требуют производства ферритовых материалов с улучшенными электрическими свойствами. Свойства ферритов могут быть изменены различными электрофизическими эффектами с помощью лазерной, ионной, электронной, плазменной и других обработок [3–5].

Электронное облучение является перспективным методом обработки поверхности материалов. Обработка электронным пучком приповерхностных слоев сопровождается фазовыми переходами, сменой химического состава элементов, морфологией поверхности. В результате все это влияет на свойства обрабатываемого материала [6–7].

Исследователи проявляют большой интерес к синтезу и к характеристикам Mn-Zn ферритов из-за широкого спектра применений во многих областях. Помимо биомедицины их используют в любой бытовой технике, такой как мобильное зарядное устройство, светодиодная лампа, телевизор и т.д.

Mn-Zn ферриты представляют собой класс магнитомягких материалов, которые имеют очень хорошие электрические свойства: высокое значение удельного сопротивления [8].

Целью работы является исследование влияния электронной обработки на структуру Mn-Zn ферритов.

Объектом исследования является Mn-Zn феррит марки HM1000, структуры шпинель. Образец был подвержен обработке электронным пучком с различной мощностью. Паспортные данные образца представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Паспортные данные**

Марка	$\mu_n$	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{м}$	$\sigma, (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$	$\mu, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$T_k, \text{°C}$
HM1000	1000	10	0,1	0,02	230

Электронно-лучевая обработка Mn-Zn ферритов проводилась с использованием форвакуумного плазменного электронного источника, устанавливаемого на верхней части вакуумной камеры [9]. Специально разработанная конструкция плазменного электронного источника формировала пучок электронов в форвакуумных условиях. Непрерывная генерация сфокусированного электронного пучка, с силой тока до 150 мА, энергией электронов от 2 до 20 кэВ и плотностью мощности до  $10^5 \text{ Вт/см}^2$ , проводилась в диапазоне давлений от 5 до 20 Па. Фокусировка электронного луча была осуществлена специальным магнитным полем фокусирующей катушки. Режимы обработки представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Режимы обработки**

$P, \text{Вт}$	$T_{\text{обр}}, \text{К}$	$t_{\text{обр}}, \text{мин}$
150	1273	30
180	1373	30
250	1523	30

На рисунке 1 представлена микрофотография исходного образца (а) и гистограмма распределения среднего размера зерна (б). Микрофотографии получены при помощи растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000.

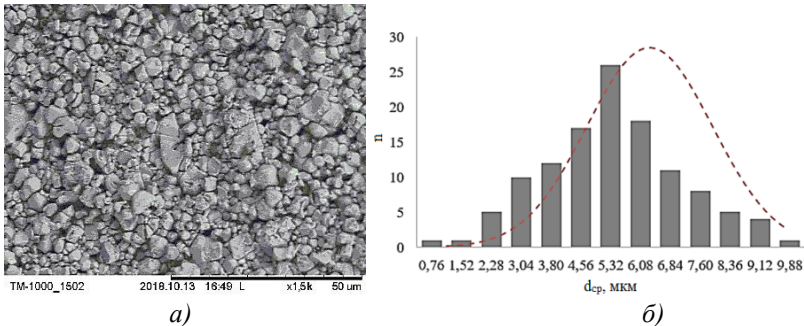


Рис. 1 – Микрофотография исходного образца (а) и гистограмма распределения среднего размера зерна (б)

Из рисунка я видно, что Mn-Zn феррит имеет зернистую структуру, а средний размер зерна составляет 5,32 мкм. На рисунке 2 представлены гистограммы зависимости среднего размера зерна от мощности электронной обработки.

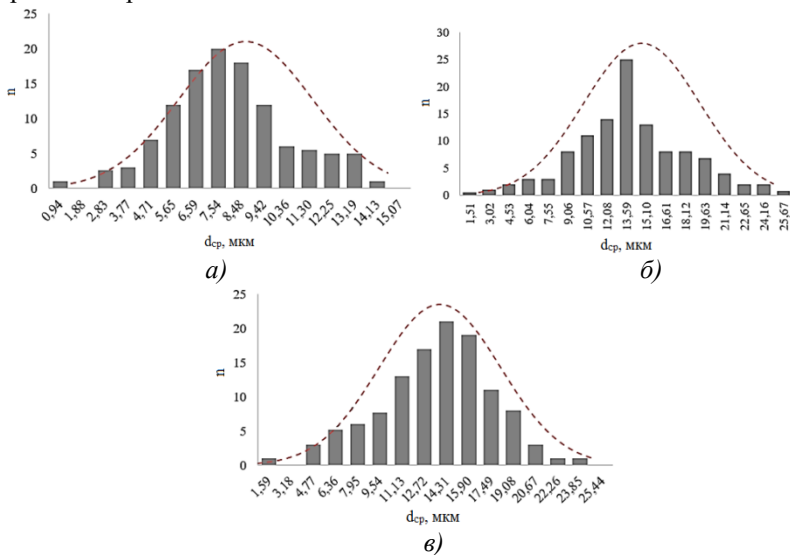


Рис. 2 – Гистограмма распределения среднего размера зерна при мощностях электронно-лучевой обработки 150 Вт (а); 180 Вт (б); 250 Вт (в)

Из рисунка 2 – средний размер зерна составляет 7,54, 13,59 и 14,31 мкм при мощностях 150, 180 и 250 Вт соответственно. За счет передачи тепловой энергии при электронно-лучевой обработке активируются

процессы диффузии по границам зерен. Рост средней величины зерна обусловлен делокализацией вакансий в результате смещений соседних атомов, вызванных диффузией.

Литература:

1. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108. – P. 2064–2110.

2. Iron Oxide Based Nanoparticles for Multimodal Imaging and Magnetoresponsive Therapy / N. Lee, S. Yoo, D. Ling, M. HyeonCho, T. Hyeon, J. Cheon // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115. – P. 10637–10689.

3. Поут Дж. М., Фоти Г., Джекобсон Д. К. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.

4. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / В. Г. Грибков, Ф. И. Григорьев, Б. А. Калинин, В. Л. Якушин. – М.: Круглый год, 2001. – 528 с.

5. Модификация свойств материалов и синтез тонких пленок при облучении интенсивными электронными и ионными пучками / А. Н. Валяев, А. Д. Погребняк, Н. Кишимото, В. С. Ладосеев. – К.: ВКТУ, 2000. – 345 с.

6. Effect of high-energy implantation on TAFE titanium alloy / H. Peltier, D. Muller, P. Mittle, D. Stroquert // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 151–152. – P. 42–46.

7. Влияние электронного облучения на структуру и прочностные характеристики сплава Т15К6 / П. В. Петренко, А. Л. Грицкевич, Ю. Е. Грабовский, Н. П. Кулиш // *Металлофизика и новые технологии*. – 2003. – №4. – С. 471 – 484.

8. A review on Mn-Zn ferrites: Synthesis, characterization and applications / P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, A. Thakur // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P.15740-15763.

9. Особенности фокусировки электронного пучка плазменного источника в форвакуумном диапазоне давлений / А. А. Зенин, И. Ю. Бакеев, Ю. А. Бурачевский, А. С. Климов, Е. М. Окс // *Письма в ЖТФ*. – 2016. – №13. – С. 104.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОСодержащих кремний-углеродных пленок, полученных электрохимическим методом

**Т.С. Михайлова, И.Ю. Лысогорская, Н.К. Плуготаренко**  
Южный Федеральный Университет,  
г. Таганрог, [xelga.maks@yandex.ru](mailto:xelga.maks@yandex.ru)

*«Чистые» и легированные никелем кремний-углеродные пленки получали с использованием электрохимического метода. Исследование их типа проводимости методом Мотта-Шоттки показало, что кремний-углеродные пленки характеризуются как p -, так и n-типом проводимости. Значения донорной плотности, акцепторной плотности, плоских зонных потенциалов, а также структура поверхности (оцененная по результатам СЭМ-исследований) для «чистых» и легированных никелем кремний-углеродных пленок различны.*

*"Pure" and nickel-doped silicon-carbon films were also obtained by using the electrochemical route. Investigation of conductivity type by the Mott-Schottky analysis showed that silicon-carbon films are characterized by both p and n types of conductivity. The values of donor density, acceptor density, flat band potentials and also the structure of the surface (estimated from the SEM investigations) for "pure" and Ni-doped silicon-carbon films are different.*

В последние годы проводится многочисленное число исследований по разработке устройств твердотельной электроники на основе оксидов металлов (в частности, электродов суперконденсаторов и сенсорных элементов датчиков газов) [1]. В то же время твердотельные элементы обычно показывают низкую селективность, реакцию на изменение влажности воздуха и нестабильность: дрейф базового сигнала или дрейф в значениях отклика [2]. Однако известно, что эти параметры могут быть улучшены путем создания композиционных материалов или легированием этих материалов атомами переходных металлов [1]. В этой связи как перспективный материал привлекают большое внимание и алмазосодержащие кремний-углеродные пленки (КУП) с их высокой твердостью и прочностью, химической стабильностью, низким коэффициентом трения и термостабильностью (не менее 300 °С) [3-5].

Для дальнейшего улучшения свойств КУП необходима химическая модификация пленок атомами металлов. Значение концентрации металла может достигать 40%. В результате изменяются электрофизические, оптические и механические свойства КУП. Адгезия увеличивается за счет уменьшения внутренних механических напряжений и образования взаимодействующих структур С-Ме-подложка, но это возможно не для всех металлов [6]. Среди широкого спектра переходных металлов соединения на основе никеля привлекают большое внимание в качестве

легирующей добавки благодаря своим отличным окислительно-восстановительным характеристикам, низкой стоимости, экологичности и теоретически высокой удельной емкости [7].

В данной работе «чистые» КУП и КУП, легированные никелем, получали на медной фольге методом электрохимического осаждения, преимуществом которого является возможность прямого синтеза чувствительного слоя на подложке. Это преимущество объясняется тем, что КУП, изготовленные методом прямого синтеза, более чувствительны, чем КУП, на которые был нанесен чувствительный слой за счет сильной адгезии наночастиц к подложке. Подробно механизм процесса электроосаждения описан в предыдущих работах [8, 9].

Тип проводимости КУП определяли с помощью анализа Мотта-Шоттки в 3,5 М КОН. Анализ Мотта-Шоттки основан на предположении, что емкость двойного электрического слоя достаточно высока, чтобы ею можно было пренебречь в сочетании с емкостью пространственного заряда [10]. Измерения проводились на частоте 50 кГц, чтобы избежать частотной зависимости.

Графики Мотта-Шоттки строились в диапазоне приложенного потенциала от -0,5 до 0,5 В (рисунок 1). Они показали, что образцы имеют как отрицательные (n-тип проводимости), так и положительные (р-тип проводимости) линейные наклоны.

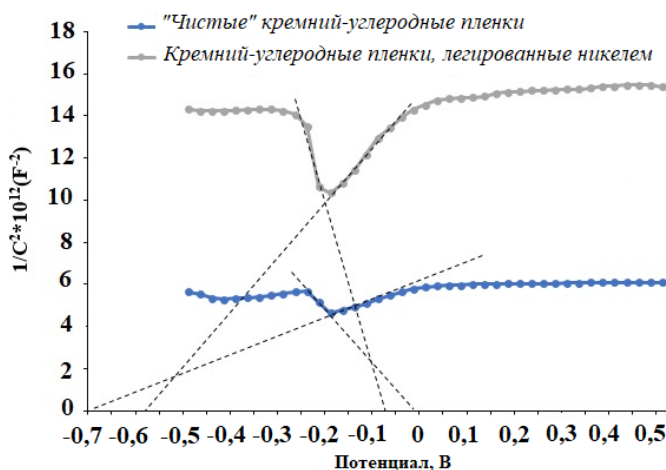


Рис. 1 – Графики Мотта-Шоттки для кремний-углеродных пленок при различных приложенных потенциалах

Плоский зонный потенциал  $E_{fb}$  определялся на основе прямолинейной зависимости  $I/C^2$  от приложенного потенциала, то есть от отрицательного наклона линейной части графиков Мотта-Шоттки. Таким образом, значения  $E_{fb}$  для «чистых» КУП составляют  $-0,02$  В с отрицательных наклонов и  $-0,69$  В при положительном наклоне. Для легированных никелем КУП величина плоского зонного потенциала с отрицательным наклоном составляет  $-0,07$  В. В то время при положительном наклоне  $E_{fb}$  незначительно сдвигается в положительную область и составляет  $-0,59$  В. Положительный сдвиг связан с увеличением границы раздела электрод/электролит. Графики Мотта-Шоттки для «чистых» и легированных КУП были очень похожи по форме, что подтверждает незначительное изменение структуры.

Это подтверждают и значения донорной плотности ( $N_D$ ) и акцепторной плотности ( $N_A$ ), полученные в результате анализа Мотта-Шоттки для «чистых» и легированных никелем КУП. Для «чистых» КУП эти значения оказались равны  $3,05 \times 10^{-20}$  см<sup>3</sup> ( $N_D$ ) и  $8,08 \times 10^{-19}$  см<sup>3</sup> ( $N_A$ ), в то время как для Ni-содержащих образцов наблюдалось увеличение концентрации доноров и акцепторов на 48% и 59% соответственно. Увеличение концентрации носителей заряда свидетельствует об увеличении электропроводности пленок. Также увеличение значений  $N_D$  и  $N_A$  возможно за счет неоднородностей легированных никелем КУП.

Для изучения морфологии поверхности пленок был проведен СЭМ-анализ. Типичные СЭМ-изображения «чистых» и легированных никелем КУП показаны на рисунке 2 а-d. Поверхность пленок имеет зернистую структуру. Размер зерен «чистых» КУП находится в диапазоне 130-150 нм (рисунок 2 а-b). При осаждении Ni-содержащей фазы образуется довольно однородная «чешуйчатая» пленка. Также наблюдается образование зазоров и зерен (рисунок 2 с-d) с размерами 150-240 нм.

Таким образом, мы считаем, что результаты исследования могут быть полезны при создании функциональных элементов электроники, в частности, электродов суперконденсаторов и сенсоров газов.

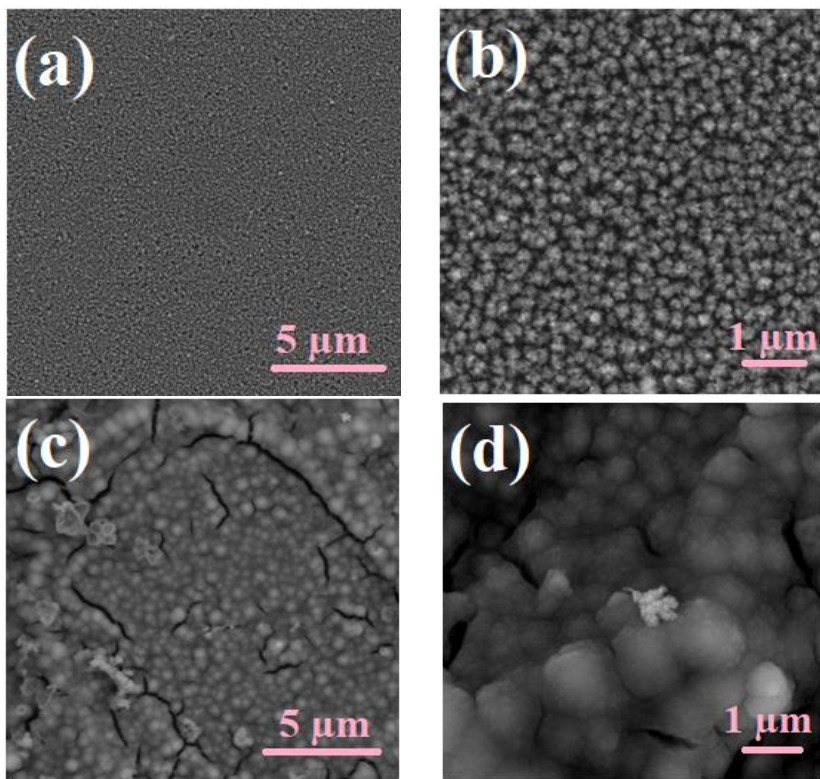


Рис. 2 – СЭМ-изображения «чистых» кремний-углеродных пленок (a, b) и кремний-углеродных пленок, легированных никелем (c, d)

Литература:

1. *Myasoedova T.N., Mikhailova T.S., Yalovega G.E., Plugotarenko N.K.* Resistive low-temperature sensor based on the  $\text{SiO}_2\text{ZrO}_2$  film for detection of high concentrations of  $\text{NO}_2$  gas [Electronic resource] // *Chemosensors*. – V. 6(4). – 2018. – URL: <https://www.mdpi.com/2227-9040/6/4/67> (accessed: 01.10.2020). – doi: 10.3390/chemosensors6040067.
2. *Korotcenkov G.* Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches // *Sens. Actuators B Chem.* – 2005. - V. 107(1). – P. 209-232.
3. Synthesis of silicon carbide nitride nanocomposite films by a simple electrochemical method / X.B. Yan, B.K. Tay, G. Chen, S.R. Yang // *Electrochemistry Communications*. – 2006. – V. 8(5). – P. 737-740.



4. Electrochemical properties and applications of nanocrystalline, microcrystalline, and epitaxial cubic silicon carbide films / H. Zhuang, N. Yang, L. Zhang, R. Fuchs, X. Jiang // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7(20). – P. 10886-10895.

5. High-temperature all solid-state microsupercapacitors based on SiC nanowire electrode and YSZ electrolyte / C.-H. Chang, B. Hsia, J.P. Alper, S. Wang, L.E. Luna, C. Carraro, S.-Y. Lu, R. Maboudian // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7(48). – P. 26658-26665.

6. Structural and mechanical properties of Ti-containing diamond-like carbon films deposited by filtered cathodic vacuum ARC / X.-Z. Ding, B.K. Tay, S.P. Lau, P. Zhang, X.T. Zeng // *Thin Solid Films.* – 2002. - V. 408(1-2). – P. 183-187.

7. Facile synthesis of manganese carbonate quantum dots/Ni(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-MnCO<sub>3</sub> composites as advanced cathode materials for high energy density asymmetric supercapacitors / Q.X. Xia, K.S. Hui, K.N. Hui, S.D. Kim, J.H. Lim, Y.C. Si, L.J. Zhang, R.S. Mane, J.M. Yun, K.H. Kim // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V. 2. – P. 22102-22117.

8. *Grigoryev M.N., Myasoedova T.N., Mikhailova T.S.* The electrochemical deposition of silicon-carbon thin films from organic solution [Electronic resource] // *J. Phys.: Conf. Ser.* – V. 1124. - 2018. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1124/8/081043> (accessed: 01.10.2020). - doi: 10.1088/1742-6596/1124/8/081043.

9. *Plugotarenko N.K., Myasoedova T.N., Grigoryev M.N., Mikhailova T.S.* Electrochemical deposition of silicon-carbon films: a study on the nucleation and growth mechanism [Electronic resource] // *Nanomaterials.* – V. 9(12). – 2019. – URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/12/1754> (accessed: 01.10.2020). – doi: 10.3390/nano9121754.

10. Coupling of crumpled-type novel MoS<sub>2</sub> with CeO<sub>2</sub> nanoparticles: a noble-metal-free p–n heterojunction composite for visible light photocatalytic H<sub>2</sub> production / G. Swain, S. Sultana, B. Naik, K. Parida // *ACS Omega.* – 2017. – V. 2(7). – P. 3745-3753.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО–ФАЗОВОГО СОСТАВА И МИКРОТВЕРДОСТИ ТЕРМОЗАЩИТНЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ВОЗДУШНО–ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

**А.К. Насырова, Е.Е. Корниенко**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, nasurova.alina98@mail.ru**

*Рассмотрена структура и фазовый состав термозащитных покрытий (ТЗП), полученных на сборке «сверхзвук» плазматрона «Термоплазма 50-01». Анализ фазового состава показал, что покрытия состоят из тетрагональной фазы диоксида циркония. Результаты измерения микротвердости и пористости показали, что режим напыления влияет на механические свойства покрытий.*

*The structure and phase composition of thermal barrier coatings (TBC) obtained on the «supersonic» assembly of the «Thermoplasma 50-01» plasmatron are considered. Analysis of the phase composition showed that the coatings consist of the tetragonal phase of zirconium dioxide. The results of measuring the microhardness and porosity showed that the spraying mode affects the mechanical properties of the coatings.*

Лопатки газотурбинного двигателя самолета подвергаются воздействию больших термических и механических нагрузок. Наиболее эффективным средством защиты лопаток является нанесение керамических термозащитных покрытий (ТЗП) [1].

В качестве материала ТЗП широко используется диоксид циркония. Диоксид циркония существует в трех модификациях: моноклинной ( $m\text{-ZrO}_2$ ), тетрагональной ( $t\text{-ZrO}_2$ ) и кубической ( $c\text{-ZrO}_2$ ). При изготовлении ТЗП большое значение имеет  $t\text{-ZrO}_2$ , т.к. данная фаза обладает более высокой трещиностойкостью и более низкой теплопроводностью, чем другие фазы [2]. Для предотвращения фазовых превращений, необходимо стабилизировать  $t\text{-ZrO}_2$  оксидом иттрия  $Y_2O_3$ , который образует твердый раствор диоксидом циркония [3].

В настоящее время плазменные методы нанесения покрытий получили широкое распространение. Структура теплозащитных плазменных покрытий состоит из деформированных частиц (ламель) толщиной в несколько микрон. Из-за быстрого распространения микротрещин, параллельных поверхности подложки, такие покрытия имеют маленькие сроки службы. Однако низкая стоимость оборудования и высокая производительность воздушно-плазменного напыления обеспечивают данному методу коммерческую привлекательность [4-5]. Для того, чтобы получить структуру с желаемыми свойствами, необходимо оптимизиро-

вать режимы напыления. Таким образом, изменяя параметры плазменного напыления можно снизить количество структурных дефектов.

Цель данной работы заключается в разработке режимов напыления, которые позволяют получить термозащитные покрытия с улучшенными механическими и эксплуатационными свойствами.

В данной работе была исследована структура покрытий из диоксида циркония, стабилизированного 7 % масс. оксида иттрия (7YSZ), полученных воздушно-плазменным напылением. Напыление покрытий было проведено в Институте прикладной и теоретической механики СО РАН на установке плазменного напыления порошковых материалов «Термоплазма 50-01». Напыление было проведено на сборке «сверхзвук». Порошок из диоксида циркония напыляли на таблетки из коррозионно-стойкой стали диаметром 15 мм. Толщина покрытий составила 150-200 мкм. Нумерация режимов напыления в зависимости от технологических параметров представлена в таблице 1.

**Таблица 1 – Режимы плазменного напыления**

Номер режима	Расход порошка (г/с), ток дуги (А)	Дистанция напыления, мм	Размер частиц порошка, мкм
1	1.5, 230	120	20-40
2	1.2, 230		
3	1.5, 200		
4	1.0, 200		

Исследования структуры керамических покрытий проводили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP. Фазовый состав определяли на дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA. Пористость была измерена микроскопическим способом. Для измерения микротвердости был использован микротвердомер Wolpert Group 402MVD.

Структура покрытий изображена на фотографиях, полученных методом растровой электронной микроскопии (рисунок 1, режим обратно-отраженных электронов). Структура полученных покрытий практически не отличается, в качестве примера приведена структура покрытия, полученного по режиму 1. Покрытия состоят из частиц  $ZrO_2$ . На рисунке 1 а, видна горизонтальная трещина, расположенная на границе раздела «керамическое покрытие – подложка». Наличие данной трещины можно объяснить возникновением термических напряжений, вследствие большей разницы термического расширения между покрытием и подложкой.

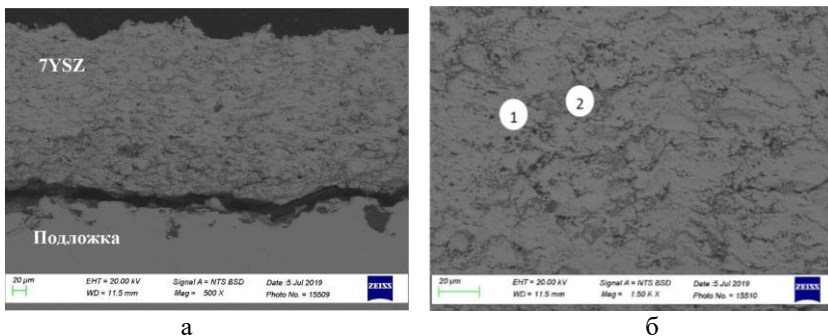


Рис. 1 – Структура покрытий, полученных на сборке «сверхзвук»

Во всех покрытиях можно заметить наличие плотных участков (1) и рыхлых участков (2), плотность которых ниже. Были рассчитаны объемные доли плотных и рыхлых участков для каждого образца (таблица 2). Сравнивая структуры покрытий, можно сделать вывод, что из всех покрытий наибольшей плотностью обладают покрытия, полученные по режимам 3 и 4. Полученные данные можно объяснить следующим образом: маленькая скорость подачи керамического порошка и маленький размер частиц 20 - 40 мкм ведет к более полному нагреву и расплавлению керамических частиц.

Рентгенофазовый анализ показал, что все покрытия состоят только из тетрагональной фазы диоксида циркония.

Результаты измерения пористости (таблица 2) показали, что наибольшей плотностью обладают покрытия, полученные по режимам 3 и 4.

Результаты измерений микротвердости (таблица 2) показали, что максимальную твердость имеют покрытия, полученные по режимам 3 и 4, что согласуется со структурными исследованиями.

**Таблица 2 – Объемные доли плотных и рыхлых участков, результаты измерения пористости и микротвердости покрытий**

Номер режима	Объемная доля плотных участков, %	Объемная доля рыхлых участков, %	Пористость покрытий, %	Микротвердость, HV
1	74,32±2,75	25,68±2,75	7,0±1,3	1148±52
2	68,3±2,5	31,7±2,5	6,8±1,2	1118±49
3	77,5±1,9	22,5±1,9	3,6±1,3	1286±41
4	79,2±1,7	20,7±1,7	4,8±1,3	1307±38

В заключении можно сделать следующие выводы.

1. Для снижения термических напряжений и предотвращения отслоения керамического покрытия от подложки перед нанесением покрытия необходимо наносить металлический подслои.
2. Полученные покрытия характеризуются наличием плотных и рыхлых участков. Наибольшее количество плотных участков, наблюдалось в покрытиях, полученных по режимам 3 и 4.
3. Минимальную пористость имеют покрытия, полученные по режимам 3 и 4 ( $3,6 \pm 1,3$  % и  $4,8 \pm 1,3$  %).
4. Измерения микротвердости показали, что максимальными значениями микротвердости обладают покрытия, полученные по режимам 3 и 4 ( $1286 \pm 41$  HV и  $1307 \pm 38$  HV).
5. Согласно данным рентгенофазового анализа, покрытия, состоят только из тетрагональной фазы диоксида циркония.

Литература:

1. *Будиновский С. А., Чубаров Д. А., Матвеев П. В.* Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*, 2014. №5. с. 38-44.
2. *D. J. Green, R. H. J. Hannink.* Transformation Toughening of Ceramics. – Boca Raton, Florida: CRC Press, 2018. – 232 p.
3. *Чубаров С. А., Будиновский С. А.* Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400 °C // *Труды ВИАМ*, 2015. №4. с. 45-53.
4. *Девойно О. Г., Оковитый В. В.* Плазменные теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония с повышенной термостойкостью // *Науки и техника*, 2015. №1. с. 35-39.
5. *Yan Zhao, Yang Gao.* Structural Evolution of Plasma-sprayed Nanoscale 3 mol% and 5 mol% Ytria-stabilized Zirconia Coating During Sintering // *Applied Surface Science*, 2017. Vol. 425. p. 1-1176.

# ПОЛИМЕРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ АНИЗОИЛБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СОЛНЕЧНОГО КОНЦЕНТРАТОРА

**П.С. Нефедов<sup>1</sup>, А.А. Хребтов<sup>1,2</sup>, Е.Ю. Иштокина<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Дальневосточный Федеральный Университет,

<sup>2</sup> Институт химии ДВО РАН

г. Владивосток, nefedov.ps@students.dvfu.ru

*Разработана полимерная люминесцентная композиция (ПЛК) для целей люминесцентного солнечного концентратора (ЛСК). ПЛК изготовлена на основе полистирольной матрицы, допированной люминесцентно-активным анизоилбензоилметанатом дифторида бора, с использованием промежуточного адгезионного покрытия из поливинилбутирала. Проведена оценка эффективности исследуемой системы "ЛСК – фотоэлектрический преобразователь".*

*A polymer luminescent composition (PLC) for luminescent solar concentrator (LSC) application has been developed. The PLC based on polystyrene matrix doped with luminescent-active boron difluoride anisoylbenzoylmethanate and applied polyvinyl butyral adhesive coating has been obtained. The efficiency of the system "LSC - photoelectric converter" has been studied.*

Окна и системы остекления, являющиеся неотъемлемыми конструктивными элементами любого современного сооружения, в настоящее время рассматриваются как основная платформа для интеграции технологий прозрачной и полупрозрачной фотовольтаики [1]. Использование энергогенерирующих окон позволяет получать и накапливать электроэнергию непосредственно в местах ее использования, что является важной особенностью в рамках концепции "умного города" и развития персонализированной энергетики.

Перспективным направлением является интеграция люминесцентных солнечных концентраторов (ЛСК) в светопрозрачные конструкции [2]. Прозрачные и полупрозрачные системы остекления с ЛСК потенциально могут преобразовать фасады и оконные конструкции зданий в распределенные генераторы электроэнергии, а также использоваться в случаях, где применение традиционных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) малоэффективно.

Разработка полимерной люминесцентной композиции (ПЛК) для целей ЛСК складывается из нескольких стадий, включающих выбор полимерной матрицы, люминесцентного красителя, а также адгезионного компонента для увеличения поверхностного сцепления полимерной пленки и стеклянной подложки.

Оптически прозрачные материалы, такие как полистирол (ПС) полиметилметакрилат (ПММА), поликарбонат (ПК) отличаются хорошей совместимостью с органическими люминофорами, высокой фотостабильностью в течение длительного периода времени, низким коэффициентом поглощения в широком спектральном диапазоне [3]. Такие преимущества определяют возможность их применения в качестве материалов матрицы для ЛСК.

Ранее нами были исследованы ПЛК на основе ПС, ПММА и ПК с добавлением дибензоилметаната дифторида бора ( $DBMBF_2$ ) в качестве люминесцентного красителя [4]. Установлено, что в ПС матрице в результате образования эксиплексов наблюдается более интенсивная люминесценция  $DBMBF_2$  в отличие от ПММА и ПК. Такая особенность делает ПС перспективной полимерной матрицей для создания ЛСК. Однако низкий квантовый выход люминофора ограничивает эффективность ЛСК на его основе. В связи с этим, был выбран анизоилбензоилметанат дифторида бора ( $ABMBF_2$ ) (Рисунок 1) – представитель  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, характеризующийся высоким квантовым выходом и образованием эксимеров при высоких концентрациях [5].

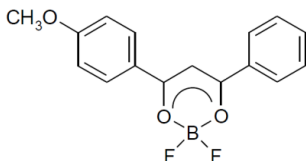


Рис. 1 – Структурная формула молекулы  $ABMBF_2$

ЛСК на основе стеклянной подложки и ПЛК отличаются значительной простотой изготовления, что определяет перспективность использования этих устройств. Однако одной из главных проблем таких систем является низкая адгезия полимера к стеклу. С целью увеличения адгезионного взаимодействия ПС пленки с поверхностью стеклянной подложки может быть использован поливинилбутираль (ПВБ), наносимый в качестве промежуточного покрытия [6].

Для наиболее полного поглощения излучения в полосе поглощения  $ABMBF_2$  (400 нм) была определена оптимальная концентрация люминофора. Достаточное поглощение (около 95 %) может быть достигнуто при использовании ПЛК с концентрацией 0,78 % масс.  $ABMBF_2$  с толщиной пленки 17,7 мкм.

Аналогично методике [7] проведена оценка эффективности трехслойного ЛСК (стеклянная подложка – адгезионный слой ПВБ – ПС, допированный  $ABMBF_2$ ) в комплексе с ФЭП на основе поликристалли-

ческого кремния при облучении УФ-светодиодом (365 нм). Исходя из значений фототока, измеренного на ФЭП, прикрепленного к торцу волновода (I<sub>ЛСК</sub>) и фототока, измеренного на ФЭП, расположенном перпендикулярно к падающим лучам света (I<sub>ФЭП</sub>), рассчитана оптическая эффективность системы ( $\eta_{\text{опт}}$ ) и изменение эффективности преобразования ФЭП ( $\Delta\eta_{\text{ФЭП}}$ ). Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Результаты измерений фототока**

Люминофор	Размер ЛСК, мм	$\eta_{\text{опт}}$ , %	$\Delta\eta_{\text{ФЭП}}$ , %
ABMBF <sub>2</sub>	50×50×4	11,2	+39,4

Таким образом, использование ЛСК на основе ПС, допированного люминесцентно-активным ABMBF<sub>2</sub>, ведет к значительному увеличению фототока (на 39,4 %) в сравнении с фототоком, вырабатываемым ФЭП без ЛСК в УФ-диапазоне.

#### Литература:

1. *Vasiliiev M., Nur-E-Alam M., Alameh K.* Developments in solar energy-harvesting technologies for building integration and distributed energy generation // *Energies*. – 2019. – Vol. 12, N 6. – P. 1080. – doi: 10.3390/en12061080.

2. *Meinardi F., Bruni F., Brovelli S.* Luminescent solar concentrators for building-integrated photovoltaics // *Nature Reviews Materials*. – 2017. – Vol. 2, N 12. – P. 17072. – doi: 10.1038/natrevmats.2017.72.

3. *Griffini G.* Host matrix materials for luminescent solar concentrators: recent achievements and forthcoming challenges // *Frontiers in Materials*. – 2019. – Vol. 6. – P. 1-15. – doi: 10.3389/fmats.2019.00029.

4. The influence of the polymer matrix on luminescent properties of compositions doped with boron chelates / E.V. Fedorenko, A.A. Khrebtov, A.G. Mirochnik, P.S. Nefedov, L.A. Lim, V.A. Reutov, I.S. Pavlov, A.A. Sergeev // *Optics and Spectroscopy*. – 2019. – Vol. 127, N 3. – P. 459–462. – doi: 10.1134/S0030400X19090091.

5. *Федоренко, Е.В.* β-Дикетонаты дифторида бора: молекулярный дизайн и фотоиндуцированные процессы: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04. – Владивосток, 2015. – 383 с.

6. *Нэфедов П.С., Хребтов А.А., Иштокина Е.Ю.* Влияние покрытий на основе поливинилбутирала на адгезию полистирольных пленок к силикатному стеклу // *Материалы региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по естествен-*



ным наукам, Владивосток, 11-22 мая 2020 г. [Электронный ресурс]. – Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2020. – С. 410-411.

7. Люминесцентный солнечный концентратор на основе хелатов бора / Е.В. Федоренко, А.А. Хребтов, Л.А. Лим, В.А. Реутов, А.Г. Мирочник // Химическая технология. – 2019. – Т. 20, № 13. – С. 601-604. – doi: 10.31044/1684-5811-2019-20-13-601-604.

## **МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Al<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>-В ДЛЯ СИНТЕЗА AlMgV<sub>14</sub>**

**П.Ю. Никитин, С.Д. Соколов**  
**Томский государственный университет,**  
**г. Томск, [upavelru@yandex.ru](mailto:upavelru@yandex.ru)**

*В работе проведено исследование влияния механической активации порошковой смеси Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>-В на фазовый состав материалов, полученных в режиме горячего прессования.*

*In the work, the effect of mechanical activation of Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>-В powder mixture on the phase composition of materials obtained by hot pressing was studied.*

Поликристаллический материал AlMgV<sub>14</sub> представляет большой интерес в промышленности благодаря уникальному сочетанию высокой твердости (32 ГПа) [1] и низкого коэффициента трения (0.08-0.02) [2]. Для получения AlMgV<sub>14</sub> порошки алюминия, магния и бора различной дисперсности смешиваются в соотношении 1:1:14, механически измельчаются и затем спекаются различными методами порошковой металлургии. Стоит отметить, что для получения образцов керамик на основе AlMgV<sub>14</sub> плотностью, близкой к теоретической, необходимо применять методы горячего прессования или искрового плазменного спекания, где достигается одновременная консолидация и спекание порошковой смеси. Методы высокотемпературного вакуумного спекания и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3] могут использоваться лишь для получения порошка AlMgV<sub>14</sub>. Немаловажным являются и параметры исходной порошковой смеси: минимальное содержание примесей, размер частиц и гомогенность порошковой шихты. Чтобы выполнить эти условия, используются методы механической активации исходных порошков алюминия, магния и бора. Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния механической активации порошковой смеси Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>-В на фазовый состав материалов, полученных в режиме горячего прессования.

В качестве исходных материалов использовались порошок интерметаллического сплава  $Al_{12}Mg_{17}$  (средний размер частиц  $\sim 20$  мкм) и порошок аморфного черного бора (средний размер частиц  $\sim 2$  мкм). Подробно технология получения интерметаллического порошка  $Al_{12}Mg_{17}$  описана в [4]. Порошки смешивались в соотношении 2:14 и механически активировались в планетарной мельнице в среде аргона. Продолжительность механической активации варьировалась от 1 до 3 часов. Полученная порошковая смесь засыпалась в графитовую пресс-форму диаметром 23 мм и спекалась методом горячего прессования. Давление прессования составляло 30 МПа, температура спекания составляла 1400 °С со временем выдержки 30 минут.

Размер частиц порошковых материалов измерялся на приборе ANALYSETTE 22 MicroTec plus. Рентгенофазовый анализ спеченных материалов проводился с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 с  $CuK\alpha$ -излучением.

Обнаружено, что после 1 часа механической активации средний размер частиц порошковой смеси  $Al_xMg_y-B$  составляет 0.2 мкм, после 2 часов – 1.2 мкм, после 3 часов – 0.5 мкм. Увеличение среднего размера частиц после 2 часов механической активации связано с агломерацией наноразмерных частиц под действием сил Ван дер Ваальса.

Результаты рентгенофазового анализа спеченных материалов показали, что максимальное содержание фазы  $AlMgB_{14}$  составляет  $\sim 90$  масс. %. Также была обнаружена промежуточная фаза диборида  $Al_{0.5}Mg_{0.5}B_2$  и шпинель  $MgAl_2O_4$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-79-10042).

#### Литература:

1. Cook B. A. et al. A new class of ultra-hard materials based on  $AlMgB_{14}$  // Scripta materialia. – 2000. – Т. 42. – №. 6. – С. 597-602.
2. Cook B. A. et al. Analysis of wear mechanisms in low-friction  $AlMgB_{14}-TiB_2$  coatings // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Т. 205. – №. 7. – С. 2296-2301.
3. Nikitin P. Y.  $AlMgB_{14}-TiB_2$  composite materials obtained by self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering / P. Y. Nikitin, I. A. Zhukov, A. E. Matveev, S. D. Sokolov, M. S. Boldin, A. B. Vorozhtsov // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46 (14). – P. 22733-22737.
4. Zhukov I. A. The use of intermetallic  $Al_xMg_y$  powder to obtain  $AlMgB_{14}$ -based materials / I. A. Zhukov, P. Y. Nikitin, A. B. Vorozhtsov, S.

## **ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ОБРАЗЦОВ $Ni_3Al$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

**Д.А. Осипов**

**Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, osipov\_ff\_tsu@mail.ru**

*Методами растровой электронной микроскопии и микроиндентирования проведено изучение влияния продолжительности предварительной механической активации на параметры зеренной структуры и микротвердость получаемых в условиях искрового плазменного спекания объемных образцов интерметаллида  $Ni_3Al$ .*

*Using the methods of scanning electron microscopy and microindentation, we studied the effect of the duration of preliminary mechanical activation on the parameters of the grain structure and microhardness of bulk samples of the  $Ni_3Al$  intermetallic compound obtained under the conditions of spark plasma sintering.*

На сегодняшний день комбинированное использование механической активации (МА) с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС) широко применяется для получения сплавов различных систем [1,2]. На стадии МА происходит как дополнительное измельчение исходных компонентов, так и их интенсивное перемешивание [3,4], что обеспечивает однородность формируемых при спекании однофазных и многофазных состояний. Кроме того, такое воздействие способствует существенному (на сотни градусов) понижению температуры синтеза [5]. Такой способ получения объемных образцов представляет интерес для фундаментальных исследований и технологического использования. При этом выявление влияния МА на параметры микроструктуры и уровень механических свойств прекурсоров и синтезируемых образцов по-прежнему является одной из актуальных задач данного направления.

Использована смесь порошков 3 Ni (99.85 %, ПНК 1Л15) - Al (98 %, ПА-4). МА проведена в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице «АГО-2» с водяным охлаждением. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы – 160 см<sup>3</sup>. Диаметр шаров – 8 мм, масса шаров в каждом барабане – 200 г, масса образца – 10 г. Центробежное ускорение шаров – 400 м/с<sup>2</sup> (40 g). Обработку и выгрузку образцов осуществляли в атмосфере аргона. Продолжительность МА составляла 1,

3.5, 5.5 и 10.5 минут, при этом на заключительном этапе (0.5 минуты) перед выгрузкой смеси обработка производилась с добавлением спирта для предотвращения слипания порошковой смеси.

ИПС продолжительностью 5 минут проведено на установке SPS Labox-1575 в условиях давления 40 МПа и температуры 1050–1100 °С.

Структурные исследования проведены с использованием сканирующего электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D (30 кВ) с приставкой Pegasus. Карты ориентации зерен получены методом дифракции обратно рассеянных электронов (Electron BackScatter Difrraction – EBSD) Для анализа данных использовано программное обеспечение «TSL OIM data collection» и «TSL OIM analysis».

Микротвердость ( $H_u$ ) образцов  $Ni_3Al$  после ИПС определяли методом Виккерса на приборе «Neophot 21» при нагрузке 0.5 Н с выдержкой не менее 10 с.

На рисунке 1 представлены карты ориентации зерен образцов  $Ni_3Al$  после ИПС с предварительной МА различной продолжительности. Структура  $Ni_3Al$  с предварительной МА 1 минута характеризуются зернами почти равноосной формы (рисунок 1 а), а их размеры находятся в интервале от 0.9 до 7.5 мкм. При этом средний размер составляет 3.5 мкм. На их фоне наблюдаются участки из «выбитых точек», для которых индексация ориентации отсутствует. Такие состояния, как правило, характеризуется высокой плотностью дефектов кристаллического строения. Площадь участков из выбитых точек в образцах с 1 минутой предварительной МА составляет около 12 %.

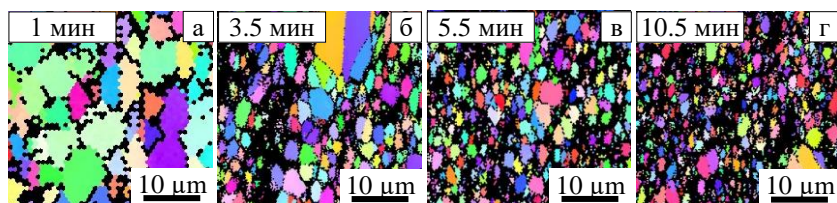


Рис. – 1. Карты ориентации зёрен образцов  $Ni_3Al$  после ИПС с разной продолжительностью предварительной МА. СЭМ/EBSD.

Увеличение продолжительности МА сопровождается значительным уменьшением размеров зёрен, синтезируемых образцов  $Ni_3Al$ . В частности, образцы, синтезированные после 3.5 минут МА (Рисунок 1 б) характеризуются средним размером зерен 1.3 мкм. Крупные и мелкие зёрна по-прежнему имеют преимущественно равноосную форму. Площадь выбитых точек увеличивается до 33 %.

Зёрненная структура синтезированных образцов с предварительной МА 5.5 и 10.5 минут подобна (Рисунок 1 в, г). Зерна почти равноосной формы, имеют размеры от 0.3 до нескольких мкм. Средний размер зёрен после 5.5 минут МА составляет 1.2 мкм, а после 10.5 минут средний размер зерна достигает 1.1 мкм. Появление после 10.5 МА более крупных зёрен связано с формированием крупных округлых конгломератов из частичек никеля и алюминия на стадии МА [6]. В обоих случаях выбитые точки занимают до 40 % площади, окаймляя равноосные зерна, что свидетельствует о формировании высокодефектного структурного состояния в приграничных областях.

В таблице 1 приведены значения микротвердости образцов Ni<sub>3</sub>Al после синтеза. Увеличение продолжительности предварительной МА от 1 до 3.5 минут сопровождается ростом микротвердости синтезированных образцов от 5.27 до 7.58 ГПа (таблица 1). При этом средние значения микротвердости образцов, синтезированных после предварительной активации продолжительностью 3.5 и 5.5 минут почти не различаются. Увеличение времени активации до 10.5 минут способствует росту микротвердости до 8.51 ГПа.

**Таблица 1 - Микротвердость Ni<sub>3</sub>Al после синтеза в зависимости от продолжительности предварительной механической активации**

t, мин	1	3.5	5.5	10.5
H <sub>μ</sub> , ГПа	5.27±0.33	7.58±0.37	7.67±0.21	8.51±0.4

Сопоставление полученных результатов с литературными данными показывает, что несколько минут МА в энергонапряженных мельницах обеспечивают формирование в порошковой смеси на основе 3Ni–Al высокодефектного структурного состояния, в то время как при использовании менее жестких режимов или мельниц малой напряженности требуются обработки продолжительностью от нескольких часов до нескольких десятков часов. Микротвердость активированных таким образом систем (~ 6.2 ГПа [8]; ~ 6.4 ГПа [9]) на 11 – 14 % ниже, по сравнению с результатами настоящей работы.

Согласно уравнению Холла – Петча (1) [7]:

$$H_{\mu} = H_{\mu 0} + K_H \cdot d^{-1/2} \quad (1)$$

по данным значений микротвердости и среднего размера зерен, коэффициент Холла – Петча ( $K_H$ ) с увеличением продолжительности МА составляет 7.12 ГПа • мкм<sup>1/2</sup>, что свидетельствует о существенном упрочнении материала.

Установлено, что продолжительность МА оказывает определяющее влияние на параметры формируемых структурных состояний синтезированных образцов  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Микроструктура синтезированных образцов интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  характеризуются уменьшением размеров зерен с увеличением продолжительности предварительной механической активации, что в свою очередь приводит как к существенному росту средних значений микротвердости консолидантов на несколько ГПа, так и к значительному упрочнению получаемых материалов, использующиеся в различных отраслях промышленности.

Использовано научно-исследовательское оборудование Томского материаловедческого центра коллективного пользования НИ ТГУ.

Автор выражает благодарность И.В. Смирнову, К.В. Гриняеву, И.А. д.ф.-м.н. Дитенбергу и д.т.н. М.А. Корчагину за содействие в получении и интерпретации научных результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-32-90094).

#### Литература:

1. *Cavaliere P.*, Spark Plasma Sintering of Materials. - Springer: Cham, Switzerland, 2019. – 781 p.
2. *Meng J., Jia C.C., He Q.*, Effect of mechanical alloying on structure and property of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  by spark plasma sintering // Powder Metall., 2008. – V. 51. – P. 227-230.
3. *Fecht H.J.*, Nanostructure formation by mechanical attrition // Nanostructured Mater, 1995. – V. 6. – P. 33–42.
4. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling // Progress in materials science, 2001. – V. 46. – №. 1-2. – P. 1-184.
5. *Gaffet E., Bernard F.* From nanostructured powders to dense nanostructured materials: mechanically activated powder metallurgy // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2003. – V. 15. – P. 259-266.
6. *Osipov D.A.* et al. Influence of mechanical activation duration on morphology, microstructure and microhardness of 3Ni–Al-system powder compound // IOP Publishing, 2019. – V. 597. – №. 1. – P. 012047.
7. *Hansen N.* Hall–Petch relation and boundary strengthening // Scripta Materialia, 2004. – V. 51. – №. 8. – P. 801-806.
8. *Lu L., Lai M. O., Zhang S.* Evolution and characterization of a  $\text{Ni}_3\text{Al}$  intermetallic compound during mechanical alloying // Materials & Design, 1994. – V. 15. – №. 2. – P. 79-86.

9. Zadorozhnyy V. et al. Coating of metals with intermetallics by mechanical alloying //Journal of Alloys and Compounds, 2011. – V. 509. – P. 507-509.

## СИНТЕЗ МЕТАЛ-ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С ПРОСЛОЙКАМИ $Al_3Ti$ , ЛЕГИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ

**И.Ю. Петров, Д.В. Лазуренко**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г.Новосибирск, [petrov.2017@stud.nstu.ru](mailto:petrov.2017@stud.nstu.ru)**

*В данном исследовании был реализован комплексный подход по улучшению трещиностойкости тетрагонального  $Al_3Ti$ , включающий в себя легирование данной фазы серебром с целью стабилизации  $L1_2$  структуры и формирование металл-интерметаллидного слоистого композита.*

*In this study, a comprehensive approach was implemented to improve the crack resistance of tetragonal  $Al_3Ti$ , which includes doping this phase with silver to stabilize the  $L1_2$  structure and the formation of a metal-intermetallic laminate composite.*

Интерметаллид  $Al_3Ti$  является материалом с исключительным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств. Он обладает низкой плотностью ( $3.4 \text{ г/см}^3$  [1]), хорошей стойкостью к окислению [2], и высокими упругими характеристиками. По этой причине сплавы на основе  $Al_3Ti$  представляют интерес, как легкие конструкционные материалы, работающие при высоких температурах. Однако широкому применению сплавов на основе  $Al_3Ti$ , препятствует их высокая хрупкость.

К решению данной проблемы существует два подхода. Первый заключается в легировании тетрагонального  $Al_3Ti$  третьим компонентом с целью формирования кубической  $L1_2$  структуры [3-4], у которой число независимых систем скольжения больше, что в свою очередь повышает пластичность. Второй подход основан на формировании многослойных металл-интерметаллидных композитов. Хорошая вязкость разрушения таких материалов определяется высокоанизотропной структурой и необходимостью повторного инициирования трещины на каждом последующем металлическом слое при ее прохождении перпендикулярно слоям [5].

В данной работе предложено объединить два указанных выше подхода и синтезировать многослойный металл-интерметаллидный композиционный материал с модифицированной интерметаллидной компо-

нентой. Для модифицирования структуры триалюминида титана было выбрано серебро. Формирование образцов производилось методом искрового плазменного спекания. Спекание производилось в титановом контейнере диаметром 26 мм, в который послойно укладывали фольги Ti и Al, и порошок Ag. Структура одного слоя показана на рисунке 1. Контейнер закрывался крышкой с внешним диаметром 30 мм. Толщина фольги и количество порошка подбирались таким образом, чтобы после спекания сформировался материал, состоящий из чередующихся слоев Ti и  $Al_3Ti$  с кубической решеткой, легированного Ag.

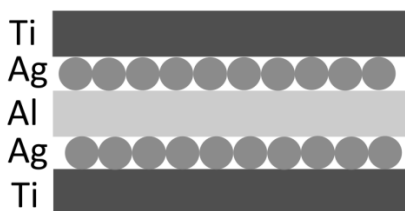


Рис. 1 – структура слоя композитного материала до спекания

Поскольку в образце присутствовал избыток титана, относительно стехиометрии твердого раствора на основе  $Al_3Ti$  с кубической структурой, необходимо знать интервал температур, при котором формируется требуемая фаза. По этой причине были проведены *in situ* исследования методом дифракции рентгеновского излучения. Эксперимент проводился на немецком электронном синхротроне DESY (г. Гамбург, Германия). Эксперимент проводился следующим образом. Порошковую смесь Ti-Al-Ag помещали в контейнер с внешним диаметром 5 мм и внутренним 4 мм. Далее контейнер помещали в корпус модифицированного dilatометра DIL805A/D, нагревали до температуры 1250 °С, выдерживали при этой температуре в течение 5 минут и охлаждали до комнатной температуры. Концентрации компонентов подобрали таким образом, чтобы отношение Ag и Al было таким же, как и в соединении  $Ti(Al_{1-x}Ag_x)_3$ , а Ti оказался в избытке. Данные о фазовых превращениях были получены в виде кольцевых дифрактограмм, которые азимутально интегрировали и представляли в координатах « $2\theta$  – интенсивность». Таким образом было произведено моделирование реакций, происходящих при спекании слоистого образца, содержащего Ti, Al и Ag. В результате анализа дифракционных картин были выявлены температурные диапазоны формирования кубической структуры триалюминида титана, а также других кристаллических фаз (рисунок 2).

Температурный диапазон формирования  $Ti(Al_{1-x}Ag_x)_3$  – составил 700-1150 °С, однако максимальная интенсивность рефлексов данной фазы



наблюдается в интервале температур 700-930 °С. Так как, при 930 °С снижается интенсивность пиков  $Al_3Ti$ , эта температура была использована для синтеза слоистого композита с  $Ti(Al_{1-x}Ag_x)_3$ .

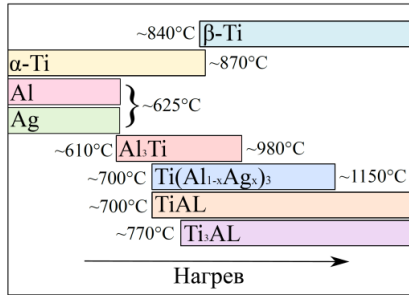


Рис. 2 – Схема превращений в системе Ti-Al-Ag

На рисунке 3 представлено изображение поперечного сечения спеченного образца, полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ); цифрами указаны области с различным химическим составом. В таблице 1 для каждой области указаны химический состав и результаты измерения микротвердости. Значения представлены с доверительной вероятностью  $P=0.95$ . По результатам энергодисперсионного анализа можно сделать вывод о наличии избыточного  $Ag$  в слое интерметаллида. Это произошло по причине выдавливания, расплавленного  $Al$  из зоны реакции при спекании. В областях, где не наблюдается скопления  $Ag$ , атомный состав соответствует соединению  $Ti(Al_{1-x}Ag_x)_3$ . В слоях титана обнаружено присутствие  $Ag$  и  $Al$  в небольших количествах, однако концентрации этих элементов входят в диапазон предельной растворимости в  $Ti$ .

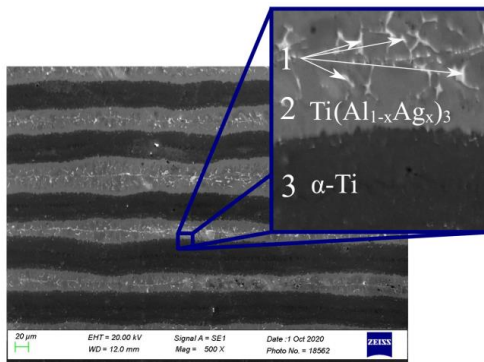


Рис. 3 – Структура материала в поперечном сечении.

Результаты измерения микротвердости по Виккерсу показали наибольшее значение твердости для слоя с  $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$  – 364 HV. Области с избыточным серебром и слой Ti обладают меньшей твердостью – 297 и 277 HV, соответственно. По причине малых размеров образца, сравнительную оценку трещиностойкости производили методом индентирования. В работе [6] показано, что минимальная нагрузка, необходимая для возникновения трещин в тетрагональном  $\text{Al}_3\text{Ti}$  составляет 0,2 кг, в то время как при индентировании исследуемой фазы  $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$  трещины не появились даже при нагрузке 1 кг. Сравнения результаты, можно прийти к выводу, что легирование тетрагонального  $\text{Al}_3\text{Ti}$  серебром повысило его трещиностойкость.

**Таблица 1 – результаты EDX-анализа и микротвердости образца**

Участок	Концентрация элементов, ат. %			Твердость, HV	Фаза
	Al	Ti	Ag		
1	20.62±4.63	5.77±2.22	73.94±6.13	297±12	-
2	27.34±0.23	58.68±1.61	14.32±1.50	364±8	$\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Ag}_x)_3$
3	2.96±1.41	96.24±1.80	0.79±0.39	277±26	$\alpha\text{-Ti}$

#### Литература:

1. *Mitra R.* Structural intermetallics and intermetallic matrix composites. – Vol. 6 – CRC press, 2015. – 301 p.
2. *Umakoshi Y.* Oxidation resistance of intermetallic compounds  $\text{Al}_3\text{Ti}$  and  $\text{TiAl}$  //Journal of materials science. – 1989. – Т. 24, №. 5. – С. 1599-1603.
3. *Mabuchi H.* Formation of ternary L12 compounds in  $\text{TiAl}_3$ -base alloys containing Ag //Scripta Metallurgica et Materialia. – 1990. – Т. 24, №. 8. – С. 1553-1558.
4. *Nic J. P., Zhang S., Mikkola D. E.* Observations on the systematic alloying of  $\text{Al}_3\text{Ti}$  with fourth period elements to yield cubic phases //Scripta Metallurgica et Materialia. – 1990. – Т. 24, №. 6. – С. 1099-1104.
5. *Vecchio K. S.* Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites //Jom. – 2005. – Т. 57, №. 3. – С. 25-31.
6. *Lazurenko D. V. et al.* Synthesis of metal-intermetallic laminate (MIL) composites with modified  $\text{Al}_3\text{Ti}$  structure and in situ synchrotron X-ray diffraction analysis of sintering process //Materials & Design. – 2018. – Т. 151. – С. 8-16.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЕВ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, УПРОЧНЕННОЙ ЧАСТИЦАМИ TiC, ПОСЛЕ ОТЖИГА

П.М. Петухова, Е.Г. Бушуева

Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, polly2505@mail.ru

*Целью данной работы является установление влияния отжига на структуру и свойства слоёв, упрочненных карбидом титана методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.*

*The purpose of this work is to establish the effect of annealing on the structure and properties of layers hardened by titanium carbide of non-vacuum electron-beam surfacing methods.*

Широкое применение хромоникелевых аустенитных сталей обусловлено их достаточной высокой технологичностью, удовлетворительной свариваемостью и высокой коррозионной стойкостью. Однако одним из недостатков этих сталей является низкая износостойкость.

Поскольку износу подвергаются лишь поверхностные слои, то рациональным решением повышения износостойкости является упрочнение поверхностных слоёв тугоплавкими дисперсными частицами. В качестве упрочняющих частиц используют бориды, нитриды и карбиды. Широко применяются карбиды титана, которые имеют повышенную износостойкость и твердость.

Упрочняющий слои получают высокоэнергетическими методами. К одному из них относится вневакуумная электронно-лучевая наплавка, позволяющая получать слои повышенной толщины с равномерным распределением упрочняющих частиц. Возможность выводить электронный пучок в воздушную среду позволяет получить облучение крупносерийных и крупногабаритных изделий [1].

В качестве материала основы использовалась сталь 12X18H9T (0,05 % Cr, 0,33 % Si, 1,82 % Mn, 0,005 % S, 0,019 % P, 17,29 % Cr, 8,98 % Ni, 0,24 % Ti). Легирующая порошковая смесь состояла из 40 % TiC, 50 %  $MgF_2$ , 10 % Ti. Порошки титана и углерода брались как отдельные компоненты, для образования карбида титана при наплавке. Порошок Ti для смачивания. В качестве флюса был выбран  $MgF_2$ . Насыпная плотность 0,45 г/см<sup>2</sup>.

Наплавка осуществлялась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН со следующими режимами: ток пучка - 23 мА, энергия электронного пучка – 1,4 эВ, скорость – 10 мм/с.

На свойства сплавов большое влияние оказывает распределение карбидов в структуре. Вследствие особенностей кристаллизации

направленного металла (высокая температура нагрева, неравномерное охлаждение наплавленных слоев и т.д.) карбиды могут неравномерно располагаться в структуре и иметь неодинаковые размеры и форму [2]. Проведение гомогенизирующего отжига как раз-таки позволит уменьшить ликвацию. Отжиг проводился при температуре 1100 °С с выдержкой 5 часов и охлаждением на воздухе.

Исследование полученных покрытий проводилось на световом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer Alm. Микротвердость наплавленных слоев определялась по ГОСТ 9450-76 [3] методом Виккерса с применение прибора Wolpert Group 402 MVD.

На рисунке 1 представлена микроструктура модифицированного покрытия. На снимках видны образовавшиеся карбиды, имеющие разнообразную форму.

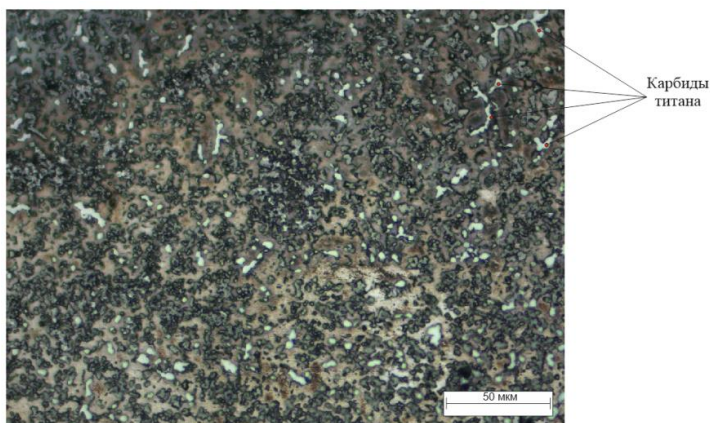


Рис. 1 – Микроструктура исследуемого покрытия

ДюрOMETрические исследования показали, что твердость поверхностных слоев ХНА стали после наплавки, повышается до 450-500 HV. Толщина покрытия составила примерно 2 мм.

Таким образом, уровень микротвердость упрочняющих слоев превышает микротвердость основы в 2 раза. Следовательно, можно предположить, что это повысит износостойкость сформированных слоёв.

В рамках дальнейших исследований планируется проведение рентгенофазового анализа и испытания на износостойкость о закрепленные частицы абразива.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № проекта19-33-90201. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ССМ НГТУ.

Литература:

1. Полетика И.М., Голковский М.Г., Перовская М.В., Крылова Т.А., Салимов Р.А. Формирование покрытий двойного назначения методом вневакуумной электроннолучевой наплавки // Физическая мезомеханика. 2006. – №9. Спецвып. – с.177–180.

2. Лившиц Л.С. Гринберг Э.Г., Куркумели Н.А. Основы легирования наплавленного металла. – М.: Машиностроение. – 1969. – 188 с.

3. ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Введ. 1977-01-01. – М: Изд-во стандартов, 1977. – 35 с.

## **К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ПРОЦЕССА СМЕШИВАНИЯ ТОНКО- И НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**А.А. Попова, Р.Э. Алиев, И.Н. Шубин**

**Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов,  
alyona.popova.93@list.ru**

*Одним из основных технологических процессов переработки дисперсных материалов является процесс смешивания, исследование которого ведется, как правило, по двум направлениям: определению качества смеси и моделированию процесса смешивания. В представленной работе авторы предприняли попытку систематизации процессов смешивания по принципу преобладающих механизмов движения применительно для тонко- и нанодисперсного материала. Был сделан ряд выводов об особенностях и закономерностях протекающих процессов смешивания дисперсных материалов.*

*One of the main technological processes for processing dispersed materials is the mixing process, the study of which is carried out, as a rule, in two directions: determining the quality of the mixture and modeling the mixing process. In the presented work, the authors made an attempt to systematize the mixing processes according to the principle of the prevailing mechanisms of motion in relation to fine and nanodispersed material. A number of conclusions were made about the features and patterns of the ongoing processes of mixture preparation of dispersed materials.*

Исследованию характеристик тонко- и нанодисперсных материалов, включая промышленные пыли и порошки посвящено большое количество работ, авторы которых отмечают полную аналогию в их поведении и свойствах. При этом одной из наиболее важных проблем, возникающих при переработке этих материалов является приготовление однородных по составу композиций. Это является стимулом к созданию тематического описания механики потоков дисперсных материалов и

процессов их смешивания, а также разработке и совершенствованию смесительного технологического оборудования, основанных на применении классических подходов в расчете и конструировании оборудования в том числе и для nanoиндустрии, как наиболее динамично развивающейся области инновационных материалов и технологий [1-4].

При рассмотрении механизмов процесса смешивания существуют различные классификации и подходы. Классификация процессов смешивания возможна по принципу преобладающих механизмов движения потоков материалов в смесительном оборудовании и является эмпирической. В то время как классификация по систематическим или стохастическим процессам дает информацию о внутренних процессах смешивания дисперсных материалов. Теоретическое рассмотрение этих явлений приводит к количественным практическим результатам [3-6].

Процессы смешивания разного рода дисперсных сред относятся к числу основных технологических процессов. В условиях увеличения объемов и задач промышленного процесса смешивания, повышения требований к качеству продукции, рационализации и механизации процессов изучение процессов смешивания материалов, становится все более важным для сравнительной оценки смесительного оборудования. При этом следует выделить два основных направления исследования: 1) определение качества смешивания, т.е. характеристики изменения состояния смешиваемых материалов; 2) описание процессов смешивания, т.е. описание и объяснение изменения качества смешивания во времени [4-9].

Систематизация процессов смешивания возможна по принципу преобладающих механизмов движения внутри смесителей (Рисунок 1).

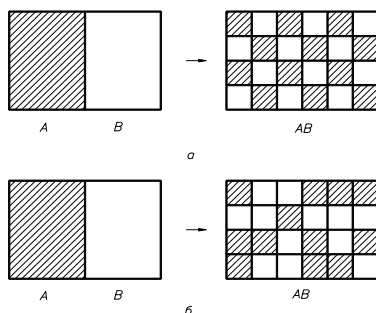


Рис. 1 - Схема процесса перераспределения компонентов при приготовлении смеси: а) упорядоченное распределение (идеальная смесь); б) случайное распределение (реальная смесь)

*Смешивание в смеси.* При таком смесеприготовлении внутри материала создается движение, при котором частицы смешиваемых материалов взаимно перемещают друг друга. При этом движение смесительного оборудования или их смесительных, рабочих элементов обычно характеризуется невысокой скоростью вращения, например, в низкооборотных шнековых смесителях.

*Смешивание в центрифугах.* При смешивании в центрифугах из смеси вырываются некоторые количества смешиваемого материала, которые после некоторого перемещения в газовом пространстве смесителя снова падают на поверхность смеси. При этом могут оказывать воздействия либо сила тяжести, либо центробежная сила.

*Смешивание во взвешенном состоянии.* При сравнительно большой скорости вращения смесительных органов из смеси выбрасываются частицы смешиваемых материалов или же возможно всасывание воздуха. Затем сначала накладывается центрифугальное смешивание, смешивание в потоке смеси переходит затем в смешивание во взвешенном состоянии. Такой процесс смешивания присущ пневматическим смесителям.

*Смешивание в суспензированном состоянии.* При смешивании в суспензированном состоянии частицы твердого вещества полностью суспензированы в газовой среде. Эта суспензия может поддерживаться благодаря достаточно большой скорости газового потока или же за счет высокой скорости вращения рабочих лопастей смесителя.

*Смешивание в инерционном состоянии, смешивание в потоках материала.* В данном случае твердые компоненты, смешиваются в пересекающихся (часто многократно) потоках, двигаясь под действием инерционных сил. Эти потоки обычно являются свободно падающими.

*Систематическое смешивание.* Цель всех смесительных механизмов заключается в обеспечении такого распределения частиц смешиваемых компонентов, при котором частицы каждого из твердых компонентов смеси были максимально приближены к частицам другого компонента смеси. Это может происходить наряду с часто возникающими случайными процессами распределения, в систематических процессах. Такие систематические процессы смешивания эффективны в любом статическом смесительном оборудовании. В этом случае потоки смешиваемых материалов разделяются систематически, объединяются в новом сочетании, снова распределяются и т.д.

*Случайное смешивание.* Помимо выше названных систематических процессов смешивания, на качество смешивания положительно влияют и неупорядоченные движения внутри смеси. Такое неупорядоченное смесительное движение в рассмотренном здесь смысле отличается, в

общем случае, тем, что взаиморасположение частиц смеси не задано заранее, а случайно. Причем эти случайные движения могут быть описаны на основе теории стохастических процессов.

Таким образом важное значение приобретает подход, предусматривающий рассмотрение поведения частицы (частиц) в потоке или многокомпонентной смеси, с построением, в последующем, математической модели для описания процесса смесеобразования, который для тонко- и нанодисперсных материалов в целом – механический, в результате которого первоначально раздельные компоненты равномерно распределяясь, образуют смесь [6-9].

Эффективность этого процесса будет определяться уровнем определенности поведения дисперсных компонентов от исходного раздельного нахождения до равномерного распределения в готовой смеси. Следовательно, по уровню информативности и вероятности получения заданного качества смеси тонко- и нанодисперсных материалов абсолютное большинство процессов смешивания можно охарактеризовать как процессы стохастически – детерминированные. Особенность проектирования этих процессов – необходимость снижения стохастической составляющей влияния на качество смеси свойств исходных компонентов.

#### Литература:

1. *Макаров Ю.И.* Аппараты для смешения сыпучих материалов, М., Машиностроение, 1973. – 216 с.
2. *Popova A.A., Tarov D.V., Shubin I.N.* Modeling of Mixing Nanopowder Materials when Designing Process Equipment *Advanced materials and technologies*. 2019. № 4(16). С. 66-75 doi: 10.17277/issn.2414-4606.
3. *Попова А.А., Шубин И.Н.* Анализ влияния свойств нанодисперсных систем на конструкции технологического оборудования // Известия высших учебных заведений. Машиностроение, 2020. – №7 (724) DOI 10.18698/0536-1044-2020-7
4. Техника и технологии переработки сыпучих материалов / Таров В.П., Пасько А.А., Блинов С.В., Шубин И.Н. // Тамбов, Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. – 86 с.
5. Диагностика физико-механических характеристик наноматериалов /Ткачев А.Г. Пасько А.А., Баранов А.А., Пасько Т.В., Меметов Н.Р. Шубин И.Н.//Ч 1. Тамбов, Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – 96 с.
6. *Пономарев Д.А.* Моделирование процессов смешивания сыпучих материалов в статических поворотных смесителях: дис...канд. техн. наук: 05.17.08, 05.13.01. Иваново, 2006. – 155 с.
7. *Баранцева Е.А., Мизонов В.Е., Хохлова Ю.В.* Процессы смешивания сыпучих материалов: моделирование, оптимизация, расчет // Ива-



ново: ГОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина», 2008. – 116 с.

8. *Симбирцев Н.А.* Основы технологии подготовки дисперсных материалов при переработке энергетических конденсированных систем. В 2 ч. ч.1. Изучение свойств и подготовка дисперсных материалов, М., Эврика, 2006. – 191 с.

9. *Андреанов Е.И.* Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов, М., Химия, 1982. – 256 с.

## **БАЗАЛЬТОНАПОЛНЕННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПАУНДЫ**

**И.Е. Прохорова, Ю.А. Кадыкова**

**Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов [sergeeva.ie@inbox.ru](mailto:sergeeva.ie@inbox.ru)**

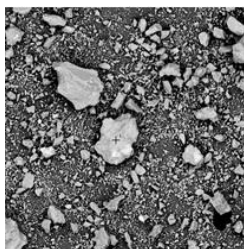
*В работе изучена возможность и эффективность применения дисперсного базальта в качестве наполнителя для эпоксидной смолы. Полученные данные доказывают целесообразность использования базальта для наполнения эпоксидной смолы, что позволяет расширить области применения данного наполнителя для создания полимерных композиционных материалов широкого спектра назначения.*

*In this paper we explore the feasibility and effectiveness of dispersed basalt as a filler for epoxy resin. Obtained data prove the feasibility of using basalt filling epoxy resin, thus expanding the area of the means of applying a filler for a polymer composite materials a wide range of applications.*

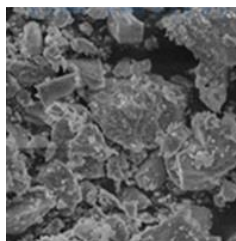
Базальт - это вулканическая порода, обладающая повышенной прочностью и высокой плотностью, а также высокими химическими свойствами, огнестойкостью, прочностью, долговечностью, звуко- и теплоизоляцией [1].

Поэтому изучение возможности и эффективности применения базальта в качестве наполнителя для полимерных композиционных материалов является актуальной задачей.

Подготовка базальта заключалась в его измельчении и фракционировании до размера  $\leq 140$  мкм. Исследуемый наполнитель обладает значительным разбросом частиц по размерам, которые имеют преимущественно игольчатую форму (рисунок 1), для базальта характерна агломерация частиц, что связано с высокой активностью их поверхности.



X200



X5000

Рис.1 - Фотографии частиц базальта при различных увеличениях (размер частиц  $\leq 140$  мкм)

В ранних работах [2] был исследован состав эпоксидного связующего и определено оптимальное соотношение компонентов: 70 масс.ч. эпоксидной смолы ЭД-20 15масс.ч. полиэтиленполиамина (ПЭПА) (в качестве отвердителя) и 30масс.ч. трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) (в качестве пластификатора). Выявлено влияние базальта как наполнителя на степень отверждения эпоксидных композиций. Показано, что данный наполнитель ускоряет процесс отверждения эпоксидной смолы, при чем отмечено влияние малого количества (до 5 масс.ч.) базальта. Высокая степень отвержения (выше 97%) приводит к образованию жесткой структуры с понижением физико-механических свойств ПКМ. Рациональным является режим термообработки 90 °С в течение 30 мин.

Исследование влияния количества вводимого наполнителя на процесс отверждения проводили по кинетическим кривым, снятым при температуре окружающей среды  $25 \pm 1$ °С. Для наполненных базальтом пластифицированных составов характерны высокие температуры отверждения исходного олигомера (таблица 1).

**Таблица 1 - Кинетика отверждения эпоксидных композиций**

Состав композиции, масс.ч., на 70 масс.ч. ЭД-20, отвежденной 15 масс.ч. ПЭПА	Время гелеобразования, мин	Время отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °С
ЭД-20+30ТХЭФ	50	70	130
ЭД-20+30ТХЭФ+1базальта	52	70	120

Состав композиции, масс.ч., на 70 масс.ч. ЭД-20, отвежденной 15 масс.ч. ПЭПА	Время ге- леобразо- вания, мин	Время от- вер- ждения, мин	Макси- мальная темпе- ратура отвер- ждения, °С
ЭД-20+30ТХЭФ+5базальта	55	70	110
ЭД-20+30ТХЭФ+10базальта	59	72	109
ЭД-20+30ТХЭФ+20базальта	61	75	107
ЭД-20+30ТХЭФ+30базальта	65	76	107
ЭД-20+30ТХЭФ+40базальта	68	78	86
ЭД-20+30ТХЭФ+50базальта	70	82	85

Введение базальта приводит к повышению жизнеспособности составов, так как увеличивается время гелеобразования с 50 (без наполнителя) до 52-75 мин с базальтом в качестве наполнителя. При этом продолжительность отверждения повышается с 70 мин (без наполнителя) до 72-95 мин; заметно снижается максимальная температура отверждения со 130 °С до 110-83 °С.

Анализ физико-механических свойств наполненных эпоксидных композиции показал (таблица 2), что применение дисперсного базальта в качестве наполнителя является эффективным. Наиболее высокие значения достигаются при введении в композицию 30 и 50 масс. ч базальта, поэтому для данных композиций рассмотрен весь комплекс физико-механических свойств.

**Таблица 2 - Влияние базальта на физико-механические свойства  
эпоксидной композиции, модифицированной ТХЭФ в соотношении  
70ЭД-20 масс.ч.+15 масс.ч. ПЭПА+ 30 масс.ч ТХЭФ**

Количество базальта, масс.ч.	Ударная вязкость, <sup>2</sup> кДж/м	Твердость по Бринеллю, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Водопоглощение, %	Теплостойкость по Вика, °С
-	34	130	45	0,20	114
1	38	141	50	0,17	124
30	54	192	77	0,10	180
50	76	261	122	0,07	206

Данные по термостабильности образцов, определенных термогравиметрическим анализом, показывают, что по увеличению коксового остатка, снижению скорости термоллиза, существенно меньшей потерей массы (более чем в 2 раза) вплоть до 600 °С/г можно утверждать о более полном взаимодействии функциональных групп связующего с дисперсным базальтом по сравнению с ненаполненной системой.

Выявленное влияние дисперсного базальта на пиролиз эпоксидного композита проявляется и в поведении образцов при горении на воздухе. Разработанные полимерные композиционные материалы (ПКМ), содержащие 30 и 50 мас.ч. базальта не поддерживают горения на воздухе и потери массы составляют 1,4 и 0,7% соответственно. С увеличением степени наполнения эпоксидной композиции возрастают кислородный индекс и выход карбонизованного остатка.

Таким образом, доказана эффективность и целесообразность использования для наполнения эпоксидной смолы измельченного базальта, не перерабатывая его в волокна. Установлено повышение физико-химических и механических свойств композиций, наполненных базальтом, что позволяет расширить области применения базальта для создания ПКМ широкого спектра использования. Выявлено влияние базальта на показатели горючести ПКМ на основе эпоксидной смолы: повышается кислородный индекс, снижается время самостоятельного горения, уменьшаются потери массы при поджигании на воздухе.

Литература:

1. Базальтовые технологии [Электронный ресурс] / <http://www.basalt.su>
2. Исследование влияния состава эпоксидной композиции на кинетику процесса отверждения / Е.В.Плакунова и [др.] // Пластические массы. – 2009. - №1. – С.9-11.

## **СОЗДАНИЕ ЖАРСТОЙКИХ СЛОЕВ НА ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ**

**Цухова Е.А., Бушуева Е.Г., Н.В. Плотникова**  
**Новосибирский Государственный Технический университет,**  
**г. Новосибирск, [pukliza@yandex.ru](mailto:pukliza@yandex.ru)**

*Данная работа посвящена исследованию структуры и жаростойкости слоев, сформированных на хромоникелевой аустенитной стали методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси хрома и бора. Были получены слои толщиной до 2 мм, гомогенной структуры на основе боридов хрома и железа.*

*This work is devoted to researching structure and heat resistance of layers formed on chromium-nickel austenitic steel with non-vacuum electron-beam cladding of chromium and boron powder mixture. There are layers up to 2 mm thickness were produced with homogeneous structure based on chromium and the iron borides.*

Нержавеющие стали аустенитного класса в настоящее время занимают важное место в промышленности. Они обладают такими свойствами, как: жаростойкость, коррозионная стойкость, пластичность, а также высокая технологичность. Невысокая стоимость и сочетание всех приведенных выше свойств позволяет широко применять стали данного типа. Но при работе с повышенными температурами имеющегося уровня коррозионностойкости не хватает, и применяют более дорогие материалы (например, сплавы на основе никеля). Для увеличения области применения ХНА стали необходимо повышать её окалиностойкость [1].

Одним из методов повышения жаростойкости является создание модифицированного слоя на поверхности стали с помощью вневакуумной электронно-лучевой обработки. Метод заключается в следующем: электронный луч проникает через нанесенную смесь порошков, нужного состава и, доходя по поверхности детали, проникает в поверхностные слои металла. В этот момент кинетическая энергия луча превращается в термическую и расплавляет верхние слои металла и смесь порошков.

Зона обработки с высокой скоростью нагревается до температуры, достаточной для плавления выбранного наплавочного порошка и поверхностного слоя материала. Также происходит быстрое остывание, за счет ускоренного теплоотвода в нижележащие слои материала и это вызывает быструю кристаллизацию [2-3].

Цель данной работы заключалась в повышении жаростойкости хромоникелевой аустенитной стали путем формирования модифицированного поверхностного слоя.

Использование метода вневакуумно электронно-лучевой обработки позволяет обрабатывать детали широкой номенклатуры и геометрических размеров. В Институте ядерной физики им. Будкера СО РАН был разработан промышленный ускоритель электронов, позволяющие вывести электронный пучок в атмосферу.

В качестве материала основы использовалась сталь 12Х18Н9Т (до 0,12 масс. % С, до 0,8 масс. % Si, до 2 масс. % Mn, до 0,02 масс. % S, до 0,035 масс. % P, 18 масс. % Cr, 9 масс. % Ni, до 0,8 масс. % Ti, остальное составляет Fe). Состав наплавляемой смеси порошков – бор и хром. В смесь порошков был добавлен  $MgF_2$  в качестве флюсующего компонента. Флюс позволяет защитить материал основы и смесь порошков от окисления в процессе обработки. Смесь порошков составлялась из пропорции – 60 масс. % флюса и 40 масс. % смесь Cr + В. Процентное содержание хрома изменялось от 0 до 30 масс. %. В качестве наплавляемого материала используется хром и бор, так как эти материалы способствуют образованию на поверхности материала плотных боридов, защищающих материал основы от окисления при повышенной температуре. Ток пучка составлял 24 мА.

Из стали со сформированным модифицированным слоем были подготовлены образцы для дальнейших исследований. Подготовка заключалась в шлифовании и полировании поверхности, а также травлении образцов смесью азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 1:3 по объёму.

Измерение микротвёрдости производилось методом Виккерса с помощью микротвердомера WolpertGroup 402MVD при нагрузке 1 Н. Твёрдость полученного покрытия может достигать 1550 HV. Микротвёрдость материала основы достигает 300 HV. Такое увеличение твёрдости происходит из-за образования в структуре покрытия боридов, которые имеют высокую твёрдость. Оптимальное соотношение хрома и бора в наплавляемой порошковой смеси – 10 масс. %, бора – 30 масс. %. Микротвёрдость при данном соотношении компонентов составляет 1200 HV. Данное соотношение выбрано для исследований, так как при дальнейшем увеличении количества хрома, образуется большее количе-

ство боридов и микротвёрдость достигает 1550 HV, следовательно, модифицированный слой получается твёрдый, но достаточно хрупкий.

Структурные исследования проводились на световом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 10m. Структура полученных образцов представлена на рисунке 1. Под буквой А на рисунке представлен снимок микроструктуры покрытия, переходной зоны и модифицированного слоя. Видно, что произошло образование боридов, имеющих разнообразную форму (игл, многоугольников и т.д.).

Под буквой Б представлен снимок только модифицированного слоя. На данных снимках видно, что происходит образование боридов хрома (что подтверждается рентгенофазовым анализом). Данные бориды являются тугоплавкими, что ведёт к повышению жаростойкости.

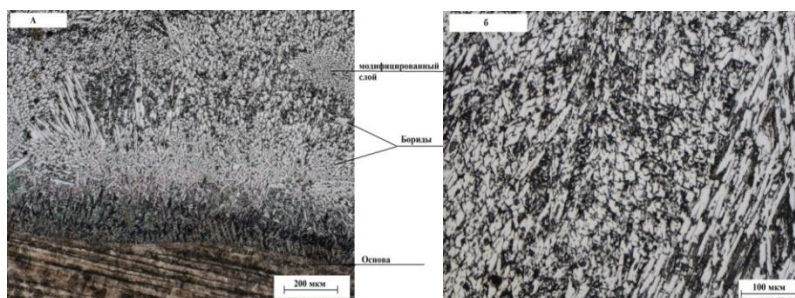


Рис. 1 – Микроструктура изучаемого образца. Содержание Cr – 10 масс. %, В – 30 масс. %

Также был проведён рентгенофазовый анализ (рисунок 2) на дифрактометре ARL X'TRA. При проведении данного вида анализа были выявлены следующие фазы:  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe,  $Fe_2B$ ,  $Cr_2B$ .

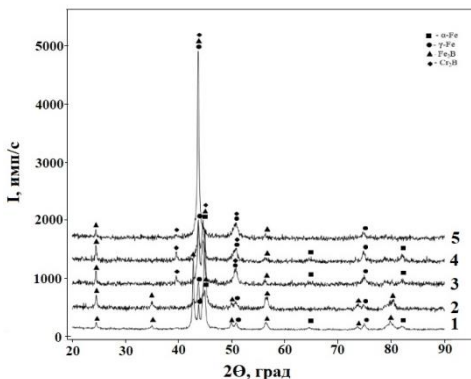


Рис. 2 – Рентгенограммы образцов: 1 – 5 масс. % Cr, 2 – 10 масс % хрома, 3 – 20 масс. % Cr, 4 – 25 масс. % Cr, 5 – 30 масс. % Cr

Таким образом, можно сделать вывод, что метод вневакуумной электронно-лучевой обработки позволяет сформировать на поверхности материала модифицированный слой. В процессе формирования данного слоя, происходит образования боридов хрома и железа в поверхностных слоях, которые являются стойкими к окислению при повышенных температурах. Следовательно, можно предположить, что это повысит жаростойкость сформированных слоёв.

Далее в работе планируется провести испытания на жаростойкость. Данные испытания позволят подтвердить, что данный метод повышения окалинстойкости является эффективным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № проекта 19-33-90201. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ССМ НГТУ.

#### Литература:

1. Гуляев А.П. *Металловедение. Учебник для вузов. 5-е изд., перераб. и доп.* М.: Металлургия, 1977. 544 с.
2. Голковский М.Г. *Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. Технологические возможности метода.* Saarbrücken: LAPLAMBERT Academic Publishing, 2013. 317 с.
3. Структура и свойства коррозионно-стойких покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки в атмосфере воздуха / И.М. Полетика, Иванов Ю.Ф, Голковский М.Г., Крылова Т.А., Перовская М.В.// *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2009. №12 (654).



## РАЗРАБОТКА ГИБРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ САМОСТЕРИЛИЗУЮЩИХСЯ РЕНТГЕНКОНТРАСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Б.А. Расчесов<sup>1,2</sup>, Н.Е. Торопков<sup>1,2</sup>, А.А. Булавская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, <sup>2</sup>Институт физики прочности материаловедения Сибирское отделение Российской академии наук, г. Томск, [raschesov16@gmail.com](mailto:raschesov16@gmail.com)

*Разработаны композиционные рентген контрастные композиционные материалы пригодные для 3D-печати на основе полилактида и нанодисперсного электровзрывного порошка оксида железа. Показано, что при 5% содержании оксида железа в композите образец в 2 раза больше поглощает рентгеновского излучения.*

*Composite X-ray contrast composite materials suitable for 3D printing based on polylactide and nanodispersed electroexplosive iron oxide powder have been developed. It is shown that at 5% iron oxide content in the composite, the sample absorbs x-rays twice as much.*

Сегодня возможности диагностики для правильного подхода к имплантации практически безграничны. Радиология классически делит предимплантационные операции на исследования первого и второго уровня. Для предимплантационного планирования первые включают ортопантомографию (OPG) и внутриворотную рентгенографию, а вторые - специальную томографическую визуализацию (КТ) [1].

Для постимплантационного контроля используют также зачастую КТ. Это позволяет выявлять на раннем этапе отторжение, отсутствие вставления, неправильное расположение или смещение имплантата в ходе его эксплуатации. С этой точки зрения менее востребованными имплантатами являются полимерные и композиционные полимерные материалы с керамическим наполнением, так как они практически не различимы на снимках КТ [2].

В последнее время все большую популярность находят самостерилизующиеся биодеградируемые материалы, ключевым компонентом таких материалов являются нанопорошки цинка, железа, меди и их оксидов [3].

Целью работы являлось исследование 3D-печатных композитов на основе полилактида (PLA) и электровзрывного порошка оксида железа.

Образцы композиционного материала изготавливали из полимера молочной кислоты (Natural Works Ingeo 40-43d, NatureWorks LLC, США). Оксид железа получали методом электрического взрыва провод-

ника в среде кислорода и аргона, (содержание кислорода 20% объемных) [4]. Полученный оксид железа имел удельную поверхность по БЭТ  $\sim 5,7 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Композит приготавливался путем растворения PLA в трихлорметане (15% масс. раствор PLA в трихлорметане). В полученный раствор при перемешивании вносился порошок оксида железа в количестве 5% масс. от массы PLA. Раствор перемешивался ротационной мешалкой на водяной бане, до получения смеси с вязкостью  $30 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . После этого полученный раствор выливался на фторопластовую подложку и высушивался в тонком слое. После композит дробился на ножевой мельнице РМ-250 (Россия) до среднего размера частиц 1-2мм. Полученные частицы загружались в экструдер Filabot-EX2 (USA) на выходе из которого при температуре  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  формовалось волокно со средним диаметром  $1,75 \pm 0,02 \text{ мм}$ . Из полученного волокна были напечатаны кубики с размером ребра 20 мм на 3D-принтере Wanhao Duplicator I6 (Китай). Температура печати  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура подложки  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , скорость печати  $60 \text{ мм/с}$ , диаметр фильеры для печати –  $0,3 \text{ мм}$ . Для проведения сравнительных измерений был напечатан такой же кубик из чистого PLA.

Полученные кубики были исследованы на рентген позитивность. Исследование производилось на оборудовании: газоразрядный детектор ПРИЗ-1536, рентгеновский аппарат РАП-160-5. Съемка производилась при напряжении на катоде  $80\text{кВ}$ , токе анода  $3\text{мА}$ , расстояние от выходного окна до ближнего края образца  $60 \text{ см}$ . На рисунке 1. Показана визуализация полученных данных по поглощению/отражению рентгеновского излучения.

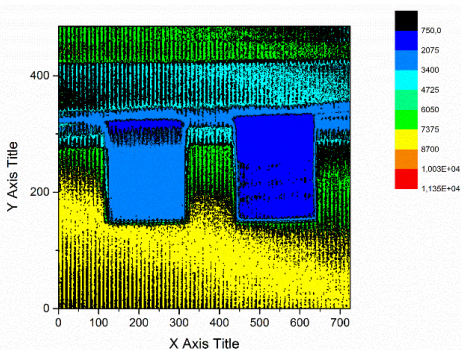


Рис. 1 – Визуализация поглощения/отражения рентгеновского излучения, слева – образец из чистого PLA, справа – образец из композита PLA + 5% оксида железа.

Как видно из рисунка 1 добавление в количестве 5% оксида железа в полилактиде увеличило рентгенконтрастность по сравнению с чистым

PLA практически в два раза. Полученные данные открывают перспективы для дальнейших исследований в данной области.

Литература:

1. *Danforth R.A.* Cone beam volume tomography: a new digital imaging option for dentistry. J Calif Dent Assoc. 2003. –31(11):814p.
2. *Dula K, Buser D, Porcellini B, Berthold H, Schwarz M.* Computed tomography/oral implantology (I). Dental CT: a program for the computed tomographic imaging of the jaws: the principles and exposure technique. Schweiz Monatsschr Zahnmed. 1994;104(4):450p.
3. *Jung Hwa Park, Rene Olivares-Navarrete, Robert E. Baier, Anne E. Meyer, Rina Tannenbaum, Barbara D. Boyan, and Zvi Schwartz* Effect of cleaning and sterilization on titanium implant surface properties and cellular response Acta Biomater. 2012 May; 8(5): 1966–1975pp.
4. *Лернер, М. И., Сваровская, Н. В., Псахье, С. Г., & Бакина, О. В.* Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов. Российские нанотехнологии, 2009. – 4(11-12), 56-68с

## **АНАЛИЗ ПРЯМОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОРОШКА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ НА ПОДЛОЖКУ ИЗ СПЛАВА ВТ6**

**М.В. Рашковец, А.А. Никулина**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, mrashkovets@mail.ru**

*В работе выполнено осаждение порошка нержавеющей стали 03X17H14M3 на титановую подложку из сплава ВТ6 аддитивным методом по типу прямой подачи энергии и материала с различной скоростью подачи порошка. Соединения показали наличие пор и трещин. В образце с большим значением скорости подачи порошка общая площадь и протяженность линейных дефектов были снижены в 2 раза. Диффундирующий на всю площадь осажденного слоя Ti, сформировал в переходной зоне интерметаллидные фазы Fe<sub>2</sub>Ti и Cr<sub>2</sub>Ti, окаймляющие зерна аустенита.*

*Powder of stainless steel 03X17H14M3 was deposited on titanium substrate of VT6 alloy by laser metal deposition with different powder feed rates. The joints showed voids and cracks. The total area and length of linear defects were halved in case of sample with the high powder feed rate. Ti was diffused over the entire area of the deposited layers and formed intermetallic phases as Fe<sub>2</sub>Ti and Cr<sub>2</sub>Ti which are surrounding the grains of austenite in the transition zone.*

Аддитивные технологии активно применяются при производстве разнородных соединений. Наиболее эффективным является прямое ла-

зерное выращивание – аддитивный метод с прямым подводом энергии и материала, так как процесс позволяет менять состав подаваемого материала непосредственно в момент выращивания детали.

Разнородные материалы  $Fe/Ti$  играют важную роль в автомобильной и аэрокосмической промышленности. Такое сочетание материалов позволяет снизить вес изделия, сохранив высокие механические свойства [1]. Однако соединение титанового сплава и нержавеющей стали приводит к образованию большого количества интерметаллидных соединений, таких как  $TiFe$ ,  $TiFe_2$ , что снижает прочность разнородного соединения [2].

Целью работы является анализ дефектности разнородного соединения титанового сплава ВТ6 и нержавеющей стали 03Х17Н14М3, полученного прямым лазерным выращиванием стального порошка на титановой подложке.

Осаждение порошка 03Х17Н14М3 на пластину из ВТ6 с толщиной 3 мм проводилось при постоянных значениях мощности лазера 400 Вт, скорости сканирования 1 м/мин и размера лазерного пятна 1,5 мм с варьированием скорости подачи порошка 4 и 8 г/мин для образцов  $S1$  и  $S2$  соответственно.

Макродефекты представляли собой трещины на границе раздела подложка/осажденный слой и поры внутри слоя (рис. 1 а, б). Общая площадь дефектов для образца  $S1$  составила 0,6%, а для  $S2$  – 0,3%. Средняя длина трещин составляла 104,8 мкм в образце  $S1$  и 53,6 мкм в  $S2$ .

Неравномерный градиент температур при охлаждении сформировал в осажденных слоях две различные зоны (рис. 1 в, г): зона  $A$  характеризовалась ячеистой структурой, зона  $B$  демонстрировала столбчатую дендритную микроструктуру.

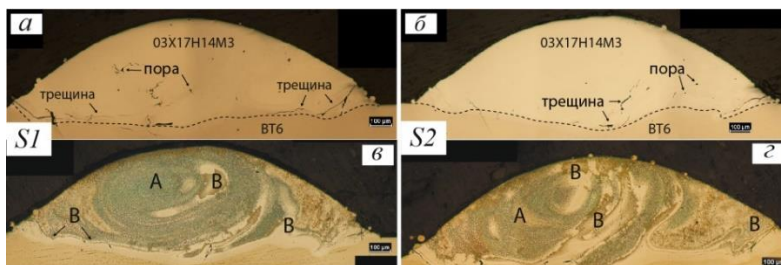


Рис. 1 – Осажденные слои порошка 03Х17Н14М3 на подложке ВТ6: образец  $S1$  (а); образец  $S2$  (б).

Микрорентгеноспектральный анализ (рис. 2 а, б) показал, что диффузия *Ti* сохранялась на протяжении всего сечения образцов: от подложки до осажденного слоя. Кривые распределения элементов вдоль линии соединения материалов показали преобладание двух основных компонентов, *Fe* и *Ti* на границе раздела подложка/слой, весовые проценты которых составили 20,64% и 56,34% соответственно.

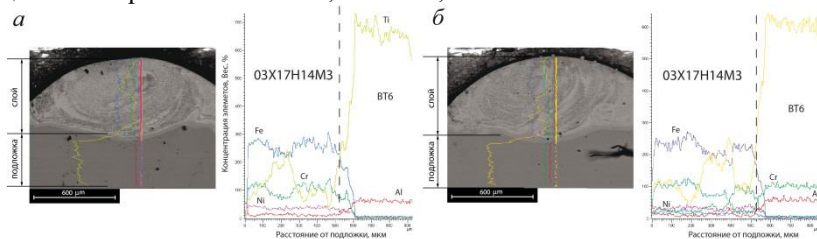


Рис. 2 – Микрорентгеноспектральный анализ: образец *S1* (а); образец *S2* (б).

Переходная зона представлена хрупкой фазой *FeTi*. Светло-серые зоны, окаймленные «яркой сеткой» со стороны 03X17H14M3, являлись аустенитом, основной фазой в осажденном материале. Учитывая большую растворимость *Cr* в тройной системе *Ti-Fe-Cr* и эвтектическое затвердевание *Fe<sub>2</sub>Ti* вследствие высоких скоростей охлаждения, «яркая сеть» может быть образованием  $\lambda$ -фазы, которая представляет собой твердый раствор фаз *Fe<sub>2</sub>Ti* и *Cr<sub>2</sub>Ti* (рис. 3 а, б).

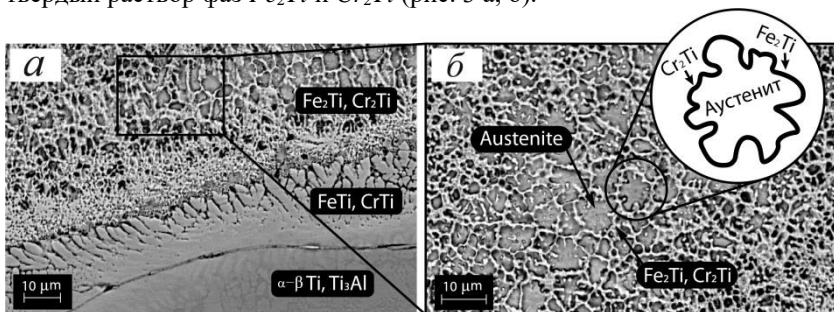


Рис. 3 – Снимок РЭМ переходной зоны: общий вид (а); структура осажденного слоя (б).

На основании исследований Б.Б. Страумала и соавторов [14, 15] энергия границы зерен аустенита в рассматриваемом случае была выше,

чем у двух границ раздела аустенита и  $\lambda$ -фазы ( $Fe_2Ti + Cr_2Ti$ ), и полностью смачивались твердой  $\lambda$ -фазой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90131.

Литература:

1. *Mahmood R. M., Akinlabi E, T.* Laser Power and Powder flow rate influence on the metallurgy and microhardness of Laser metal Deposited Titanium alloy / *Materials Today: Proceedings.* V. 4, Iss. 2, Part A, 2017, P. 3678-3684.
2. *He P., Feng J.C., Zhang B.G., Qian Y.Y.* Microstructure and strength of diffusion-bonded joints of TiAl base alloy to steel / *Materials Characterization,* V. 48, 2002, P. 401– 406.
3. *Straumal B.B., Kucheev Y.O., Efron L.I., Petelin A.L., Dutta Majumdar J., Manna I.* Complete and Incomplete Wetting of Ferrite Grain Boundaries by Austenite in the Low-Alloyed Ferritic Steel / *Journal of Materials Engineering and Performance,* V. 21, 2012, P. 667–670

## **ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФАТА МАГНИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ**

**А.А. Рождественская<sup>1</sup>, А.В. Фелюфьянова<sup>2</sup>, М.Д. Поляжаева<sup>1</sup>**

**<sup>1</sup>Инженерный лицей НГТУ, <sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, [rozhdanechka@mail.ru](mailto:rozhdanechka@mail.ru)**

*Биологически безопасные материалы, которые могли бы служить основой для создания эндопротезов практически не встречаются в окружающем мире в естественном виде. Одним из решений проблемы является разрабатываемый материал – алюмооксидная керамика, чьи физические (плотность, пористость) и механические (прочность, твердость) свойства были улучшены в рамках исследования. В качестве добавки использовали алюмомагниевою шпинель в сравнительно малых количествах, с целью сохранения свойств  $Al_2O_3$ -керамики. В ходе исследования было обосновано и рассчитано оптимальное соотношение добавки к основному материалу, что подтверждено при проведении практических тестов.*

*Biologically safe materials, which could serve as a basis for the endoprosthesis creation, are practically not found in their natural form in the surrounding world. For example, the problem can be solved by the use of the alumina ceramics, which belongs to the developed material. Its physical properties (density, porosity) and mechanical properties (strength, hardness) were improved during the research process. As an additive, the aluminum-magnesium spinel  $MgAl_2O_4$  in relatively small quanti-*

*ties was used, in order to preserve the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> properties. During the research process, the optimal ratio of additive to base material was substantiated and calculated, and later was confirmed by practical tests.*

Потеря трудоспособности из-за заболеваний и посттравматических состояний, вызванная плохой экологической обстановкой и не соблюдением норм труда, сопряженная с необходимостью реконструкции и замещения важнейших частей тела, актуальная, а главное часто встречаемая проблема в современном обществе. Необходимыми условиями для её решения являются структурно-функциональное соответствие и биосовместимость имплантатов и эндопротезов.

Одним из перспективных материалов для изготовления имплантатов является керамика. Перспективность керамики обусловлена многообразием ее свойств по сравнению с другими типами материалов: доступность сырья, низкая энергоемкость технологий, высокая износостойкость и химическая стойкость. Это позволяет использовать керамику в медицине, например, для имплантации искусственных костей и суставов. Несмотря на то, что материалы, используемые для создания керамических эндопротезов, заняли отдельную нишу в медицине, данная область остается крайне перспективна для её дальнейшего исследования, ведь разработанные на сегодняшний день материалы решают минимальное количество практических задач, связанных с замещением суставов разных типов [1-3].

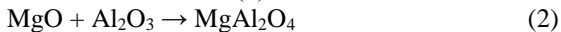
При проведении исследований в качестве основного компонента композиционного материала применяли оксидный порошок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки Almatix. Алюмооксидная керамика, получаемая на основе этого порошка, – один из главных представителей оксидных технических керамик. Существующие керамические протезы считаются одними из самых прочных, но практика их использования демонстрирует необходимость улучшения механических свойств материала.

Улучшение этих свойств в работе производилось путем введения добавки, в качестве которой использовали алюмомагниевою шпинель. Добавка сдержит рост зерна, что повысит прочность материала.

Для формирования в спеченном материале соединения MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> из семиводного сульфата магния под действием температуры получали оксид магния (1).



Получившийся оксид вступал в реакцию с основным оксидом исследования (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с образованием шпинели (2).



На подготовительных этапах изготовления образцов исходный оксид алюминия необходимо было подвергнуть диспергированию. Для этого

он был разведен дистиллированной водой с добавкой диспергатора марки Dolapix в соотношении 60% порошка к 40% воды, полученную суспензию подвергали диспергированию в ультразвуковой ванне. Следующим этапом ввели семиводный раствор соли  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  добавляли в количестве, необходимом для получения 0,7; 1,1; 1,4 и 1,8 вес. % шпинели в спеченном керамическом материале.

В суспензию добавляли временные технологические добавки: поливиниловый спирт марки 16/1 и полиэтиленгликоль 400. Производили сушку суспензии на плите при температуре 80-90 °С. Измельчение гранулированного порошка проводили в корундовой ступке, а полученный пресс-порошок просеивали через сита разного размера. Методом осевого прессования получали образцы в форме брусков с использованием испытательной машины Instron 3369 (Великобритания). Образцы спекали в высокотемпературной печи ЛНТ 02/17 производства Nabertherm (Германия) в воздушной атмосфере при температуре 1520 °С с выдержкой в течение 5 часов.

Результаты измерения физических характеристик полученных материалов приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Характеристика полученных материалов**

Весовой процент шпинели	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Линейная усадка, %
0,7	3,85	0,46	0,12	17,6 %
1,1	3,85	0,40	0,10	17,9 %
1,4	3,85	0,52	0,13	17,6 %
1,8	3,85	0,53	0,14	16,0 %

Прочностные испытания на трехточечный изгиб проводили на универсальной испытательной машине Instron 3369 (Великобритания). Результаты испытаний приведены в таблице 2. На их основании были сделаны выводы о том, что при добавлении в диапазоне от 1,1 до 1,8 вес.

% шпинели можно улучшить показатели прочности материала (лучшие зафиксированные нами результаты показал образец с 1,4 вес.%).

**Таблица 2 – Исследование на прочность**

Весовой процент шпинели	Толщина, мм	Ширина, мм	Нагрузка, при максимуме изгибающей нагрузки, Н	Напряжение при изгибе, МПа
0,7	5,29	4,07	892,17	293
1,1	5,39	4,06	956,19	303



Весовой процент шпинели	Толщина, мм	Ширина, мм	Нагрузка, при максимуме изгибающей нагрузки, Н	Напряжение при изгибе, МПа
1,4	5,27	4,08	855,42	283
1,8	4,75	4,15	572,48	229

Выполненные исследования были направлены на изучение свойств керамики на основе  $Al_2O_3$  с добавкой  $MgAl_2O_4$  и оценку влияния количества добавки на прочность композиционного материала. Для этого был произведен ряд испытаний на трехточечный изгиб. По его результатам был выявлен наилучший показатель прочности (303 МПа) для серии измерений, где весовой процент шпинели составлял 1,4.

Исследования были выполнены в ЦКП ССМ НГТУ.

Литература:

1. *С.В.Матренин, А.И.Слосман* М 34 Техническая керамика: Учебное пособие // ТПУ, 2004. – С. 75.
2. Биосовместимость: Монография / Васин С. Л., Немец Е. А., Перова Н. В., Розанова И. Б., Севастьянов И. В., Шехтер А. Б., Под ред. Севастьянова В. И. // Информ. центр ВНИИгеосистем, 1999. –С. 367.
3. *Литвиненко В.Н.*, материалы лекции по дисциплине «Материаловедение и биосовместимые материалы» // Биомедицинская инженерия и электроника, 2015. № 3 (10). – С. 7.

## **ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti13Nb13Zr, ИНИЦИИРОВАННЫЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ МЕТОДОМ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

**Е.А. Руденя, И.В. Иванов**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [katya.rudnya@mail.ru](mailto:katya.rudnya@mail.ru)**

*В работе было исследовано влияние деформации кручением на структуру и свойства титанового сплава Ti13Nb13Zr. В результате кручения под высоким давлением в образце происходит инициация процессов фазового перехода, вследствие которого на рентгенограммах были обнаружены  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\omega$ -фазы. Особенности динамики значений ширин некоторых дифракционных максимумов (FWHM) и микротвердости связаны с неоднородным распределением пластической деформации и фаз в объеме образца.*

*The effect of high-pressure torsion (HPT) on the structure and properties of Ti13Nb13Zr was studied. As a result of HPT, the phase transition processes are initiated, which led to the formation of the  $\alpha$ -,  $\beta$  - and  $\omega$ -phases. Features of the dynamics of the widths of some diffraction maxima (FWHM) and microhardness are associated with the inhomogeneous distribution of plastic deformation and phases in the sample volume.*

Кручение под высоким давлением (КВД) является одним из методов интенсивной пластической деформации. Его широко применяют для исследования поведения титановых сплавов, подвергнутых пластической деформации с высокими степенями. Характерной особенностью данного процесса является неравномерное распределение пластической деформации по радиусу образца вследствие различных условий внешнего нагружения. По этой причине структурные преобразования, происходящие в объеме образца, различны. Понимание механизмов деформации дает возможность контролировать структурные изменения и получать необходимые характеристики, а также прогнозировать поведение металла в ответственных конструкциях [1].

Целью данной работы являлось исследование структурных преобразований, вызванных деформацией кручением под высоким давлением.

Исходным образцом являлся диск из титанового сплава Ti13Nb13Zr с размерами 1×10 мм. Перед проведением деформации кручением диск подвергался отжигу в вакуумной печи в течение 1 часа при температуре 750<sup>0</sup> С и охлаждался в воде. КВД проводилось на установке в федеральном университете города Сан-Карлос, Бразилия. Давление в ходе эксперимента составляло 4,5 ГПа, верхняя наковальня вращалась на 3 полных оборота со скоростью 3 мин<sup>-1</sup>.

Растровая электронная микроскопия проводилась в режиме обратно-отраженных электронов с использованием растрового микроскопа Phillips XL 30 FEG.

Дифракционные эксперименты проводились в просвечивающем режиме с использованием синхротронного излучения на линии P07 (The High Energy Materials Science) Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) (Гамбург, Германия). Длина волны используемого излучения составляла 0,014 нм. Съемка картин проводилась по диаметру диска, размер пучка составлял 1×1 мм.

Микротвердость оценивали с помощью микротвердомера Wolpert Group 402MVD. Нагрузка на индентор составляла 0,1 НВ, время нагружения – 10 с.

Перед проведением эксперимента по КВД материал подвергался закалке в воду, что привело к образованию неравновесной мартенситной структуры. Результаты растровой электронной микроскопии свидетель-

ствуют о том, что в исходном состоянии структура материала представлена большими зернами с высокоугловыми границами и расположенными в них пластинами мартенситной фазы (рисунок 1). Согласно классическим металлографическим представлениям титановых сплавов [1], видимые на снимке границы соответствуют границам зерен  $\beta$ -фазы, сформированным в результате выплавки материала. В дальнейшем, путем бездиффузионного фазового перехода на их месте была сформирована структура пластинчатого типа, соответствующая  $\alpha'$ -фазе титана.

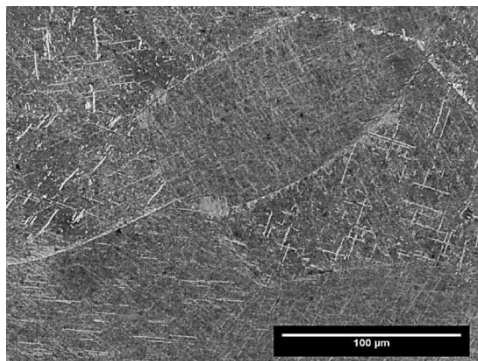


Рис. 1 – Растровая электронная микроскопия исходного материала

Согласно представленным в литературных источниках данным [2], в сплавах подобного состава, деформированных КВД, должна в небольшом количестве также присутствовать метастабильная гексагональная  $\omega$ -фаза. Проведенные исследования образца с использованием метода дифракции синхротронного излучения подтвердили присутствие в деформированном сплаве  $\omega$ -фазы. Дифракционная карта исследуемого сплава приведена на рисунке 2. Пластическая деформация привела к развитию процессов фазовых переходов: после КВД структура представлена  $\alpha'$ -,  $\beta$ - и  $\omega$ -фазами. Изменение ширины FWHM по диаметру диска представлено на рисунке 3. Видно, что поведение данного параметра неоднозначно, что объясняется неоднородным уровнем пластической деформации в объеме образца.

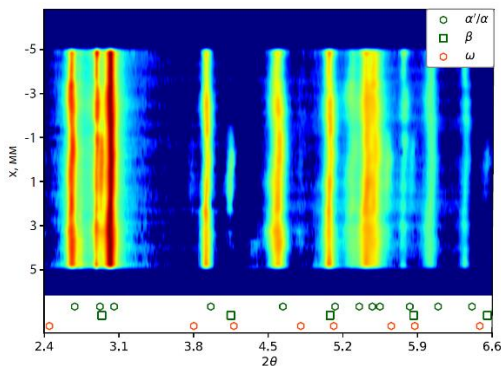


Рис. 2 – Дифракционная карта и фазовый состав сплава  $Ti_{13}Nb_{13}Zr$  после обработки методом КВД вдоль диаметра образца. Ноль по оси  $X$  соответствует центру деформированного диска

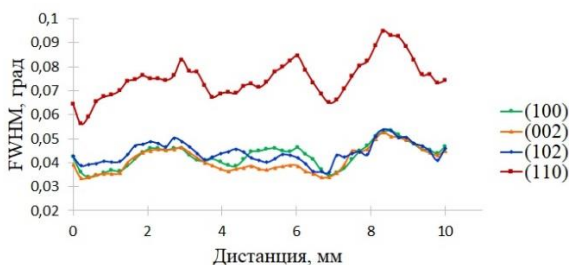


Рис. 3 – Изменение параметра  $FWHM$  по диаметру диска

На рисунке 4 приведен результат картирования микротвердости образца по поверхности диска. Следует отметить, что неравномерное распределение фаз и структурных параметров приводит к соответствующему распределению микротвердости материала. Максимальные значения микротвердости соответствуют областям диска, для которых характерно присутствие  $\beta$ -фазы.

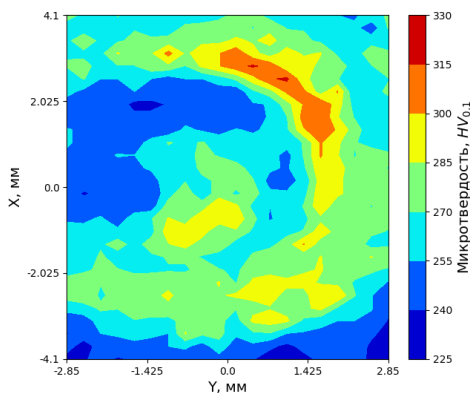


Рис. 4 – Распределение микротвердости по поверхности диска

Работа была выполнена при финансовой поддержке Гранта Новосибирского государственного технического университета.

Литература:

1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 2005. – 432 с.
2. Pérez D. A. G. et al. Ultrafine-Grained Ti-13Nb-13Zr Alloy Produced by Severe Plastic Deformation // Materials Research. – 2017. – V. 20. – P. 404-410.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ 3D-ПЕЧАТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**А.В. Рыгин<sup>1</sup>, И.Л. Стрелкова<sup>1</sup>, И.В. Иванов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск avr7@tpu.ru

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

*Аддитивные технологии занимают немаловажную роль в развитии современного материаловедения. Все больше работ посвящены 3D-прототипированию изделий, изготовленных из металлов и сплавов. В настоящей работе представлены результаты исследования структурных особенно-*

стей и их влиянии на физико-механические свойства нержавеющей стали марки AISI 308LSi, полученной методом электронно-лучевой наплавки.

*Additive technologies play an important role in the development of modern materials science. More and more work is devoted to 3D-prototyping of products made of metals and alloys. This paper presents the results of a study of structural features and their effect on the physical and mechanical properties of AISI 308LSi stainless steel, obtained by the method of electron beam surfacing.*

Аддитивные методы производства изделий и деталей, как известно, обладают значительным рядом преимуществ по сравнению традиционными методами. В первую очередь, снижение числа технологических операций обеспечивает увеличение производительности процесса изготовления изделий, снижает себестоимость производства и количество отходов постобработки. Во-вторых, методы аддитивного производства (3D-печати) путем послойного осаждения из ванны расплава исходных компонентов, как правило представленных в качестве металлического порошка или проволоки, позволяют получить практически готовое изделие.

В настоящее время применяется широкий спектр аддитивных технологий для получения металлических изделий сложной формы с анизотропными свойствами. Наиболее распространенными в промышленном производстве являются установки на основе лазерных систем. Однако системы, основанные на принципе электронного луча, имеют тенденцию создавать детали с лучшими механическими свойствами, поскольку процесс осуществляется в вакуумной камере при постоянной высокой температуре, что снижает остаточные напряжения, которые накапливаются во время осаждения слоев [1].

Методом электронно-лучевой наплавки проволоки нержавеющей стали аустенитного класса AISI 308LSi диаметром 1,2 мм (химический состав исходной проволоки представлен в таблице 1) были напечатаны на электронно-лучевой установке 3D-печати образцы на установке – разработке Национального исследовательского Томского политехнического университета (НИ ТПУ) [2].

**Таблица 1 – Химический состав стали AISI 308LSi**

Fe, %	C, %	Mn, %	Si, %	Cr, %	Ni, %	P, %	S, %
64.82	0.03	1.4	0.65	19.5	9.0	0.03	0.02
÷		÷	÷	÷	÷		
69.37		2.1	1.0	21.0	11.0		

Главной особенностью установки является использование в качестве электронного эмиттера – катода, аргоновой газоразрядной плазмы. Одним из преимуществ данного типа катодов следует отметить устойчивость рабочих параметров при изменении давления рабочей среды. Электронно-лучевая установка имеет следующие основные характеристики: ускоряющее напряжение до 40 кВ; максимальная сила тока до 200 мА; рабочее давление –  $5 \times 10^{-3}$ ; минимальный диаметр пучка не менее 150 мкм; потребляемая мощность – 8 кВт. Установка может быть использована как для традиционных электронно-лучевых технологий (сварка, наплавка и термическая обработка поверхности) так и, благодаря модульному строению и варьированию токов и ускоряющих напряжений в широком диапазоне, для производства деталей сложной формы из порошковых материалов и проволоки.

Экспериментальная печать проводилась при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе на пучке от 15 до 20 мА в зависимости от расстояния до подложки, таким образом мощность работы установки варьировалась от 450 до 600 Вт. Сфокусированный луч (диаметр 150 мкм) перемещался по круговой развертке диаметром 4 мм. Частота движения луча по развертке 1000 Гц. В область развертки осуществлялась подача проволоки, а формирование геометрии образца достигалось за счет перемещения стола в трех измерениях.

Образцы для дальнейшего исследования и испытаний на сжатие получены путем разделения заготовки на части методом электроэрозионной резки, обеспечивающим минимальное механическое и термическое воздействие на структуру заготовки. Ориентация полученных образцов определена по наибольшей стороне (длине) вдоль слоев наплавки и перпендикулярна направлению печати.

Структурные особенности образцов на макро- и микроуровне изучены посредством методов оптической и электронной микроскопии. Предварительно, исследуемые образцы подвергались шлифовке на наждачной бумаге различного класса зернистости и дальнейшей полировке на алмазных пастах. Последующее травление с целью выявления сформированной структуры проведено смесью концентрированных азотной  $\text{HNO}_3$  (65-68 %масс.) и соляной  $\text{HCl}$  (32-35 %масс.) кислот. Полученные снимки свидетельствуют о формировании в образцах обычной структуры нержавеющей сталей [3,4], полученных аддитивными методами, а именно: крупнокристаллической аустенитной матрицы внутри которой располагается дендритная структура  $\delta$ -феррита.

Рентгеноструктурный анализ проведен на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония), параметры съемки: ускоряющее

напряжение – 40 кВ; сила тока – 30 мА; шаг съемки – 0,02 град.; скорость съемки – 2,0 град/мин; угол съемки – 10-80 град.

Сведения, полученные по результатам рентгеноструктурного анализа, свидетельствуют о формировании аустенитной структуры в составе стали. Дифракционные пики  $\delta$ -феррита явно невыражены, что с учетом чувствительности рентгеновской установки свидетельствует о доле фазы не превышающей 10 об.%. В составе образцов обнаружено присутствие твердого раствора FeNi.

Проведены испытания по определению микро- и нанотвердости, а также модуля упругости стали AISI 308LSi. Определение микротвердости по Виккерсу HV осуществлялось на твердомере ПМТ-3: величина приложенной нагрузки составляла 1000 г.; время выдержки под нагрузкой 10 с.; отступ от края образца составил 1 мм. Измерение микро- и нанотвердости производилось в плоскости параллельной плоскости подложки для 3D-печати.

Нанотвердость и модуль упругости получены с использованием нанотвердомер Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X. Усредненные значения нанотвердости и модуля упругости определены по результатам 18 серий проведенных тестов с величиной нагрузки на образец ~ 500 мН и средней глубиной проникновения индентора  $2979,1 \pm 162,5$  нм.

Механические испытания на сжатие проведены в соответствии с ГОСТ 25.503-97 [5] на испытательной машине Instron, скорость нагружения образцов составила 5 мм/мин. Деформация образцов габаритными размерами 5,0x5,0x10,0 мм осуществлялась вдоль наибольшей стороны заготовки [3,6]. Преимущественно, деформация образцов под действием сжимающей нагрузки осуществлялась пластически. Трещин, растрескиваний и других следов инициации хрупкого разрушения по результатам оптической и электронной микроскопии на поверхности поперечных шлифов не обнаружено.

#### Литература:

1. *Oliveira J.P., Santos T.G., Miranda R.M.*, Revisiting fundamental welding concepts to improve additive manufacturing: From theory to practice // Prog. Mater. Sci. – 2020. – Vol.107 – 100590.
2. *Fedorov V. V., Klimenov V. A., Batranin A. V., and Ranga P.* Development of electron-beam equipment and technology for additive layer-wise wire cladding // AIP Conf. Proc. – 2019. – 2167. – 020097.
3. *Moskvina V.A., Panchenko M.Yu., Astafurov S.V., Maier G.G., Melnikov E.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A., and Astafurova E.G.* A comparative study of the macroscopical and microscopical fracture mechanisms in cast



and additively manufactured austenitic stainless steels // AIP Conf. Proc. – 2019. – 2167. – 020234.

4. *Panchenko M.Yu., Maier G.G., Moskvina V.A., Melnikov E.V., Astafurov S.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A., and Astafurova E.G.* Microstructural Inhomogeneity of Phase Composition and Grain Structure in Electron Beam Wire-Feed Additive Manufactured AISI 304 Stainless Steel // AIP Conf. Proc. – 2019. – 2167. – 020261.

5. ГОСТ 25.503-97 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие = Design calculation and strength testing. Methods of mechanical testing of metals. Method of compression testing: – Введ 1999-07-01. – М.: Стандартинформ – 27с.

6. *Panchenko M.Yu., Moskvina V.A., Astafurov S.V., Maier G.G., Melnikov E.V., Rubtsov V.E., Kolubaev E.A., and Astafurova E.G.* On the influence of post-built heat treatment on strength and ductility of AISI 304 steel produced by electron-beam additive technology // AIP Conf. Proc. – 2019. – 2167. – 020262.

## **ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА**

**М.Е. Рыгина, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов**  
**Институт сильноточной электроники СО РАН,**  
**г. Томск, L-7755me@mail.ru**

*Образцы заэвтектического силумина модифицировали импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности воздействия, в результате чего происходило скоростное плавление сравнительно тонкого поверхностного слоя с образованием, при скоростной кристаллизации, нано- и субмикроразмерной многофазной структуры. Выявлено повышение механических и трибологических свойств, что позволяет рекомендовать заэвтектический силумин для использования в качестве материала для изготовления пар трения.*

*Hypereutectic silumin samples were modified by a pulsed electron beam of sub-millisecond exposure duration. As a result, rapid melting of a relatively thin surface layer were occurred with the formation, during rapid crystallization, of nano- and submicro-sized multiphase structures. Increasing of mechanical and tribological properties makes it possible to recommend hypereutectic silumin for use as a material for the manufacture of friction pairs.*

Заэвтектический силумин - бинарный сплав на основе алюминия. В соответствии с диаграммой состояния в равновесии могут находиться эвтектические, доэвтектические и заэвтектические растворы [1]. По

процентному содержанию кремния различают доэвтектические ( $Si < 11\%$ ), эвтектические ( $Si = 11-12,5\%$ ), заэвтектические ( $Si > 12,5\%$ ) силумины [2]. Основной недостаток заэвтектических силуминов - наличие пор, возникающих на этапе отливки, и первичных зерен кремния. Это в значительной степени снижает возможность применения заэвтектических сплавов в промышленности.

Облучение поверхности изделий интенсивным импульсным электронным пучком микро- и субмиллисекундной длительности воздействия позволяет достигать высоких скоростей нагрева и охлаждения сравнительно тонкого (десятки-сотни микрометров) поверхностного слоя [3]. В результате такой обработки в поверхностном слое формируется неравновесная субмикро- нанокристаллическая многофазная структура, что позволяет расширить область использования данной группы сплавов [4].

Целью данной работы является изучение структуры, механических и трибологических характеристик заэвтектического силумина, подвергнутого облучению интенсивным импульсным электронным пучком.

В качестве материала исследования были использованы образцы силумина заэвтектического состава, концентрация кремния в которых составляла (22-24) вес. %. Силумин заэвтектического состава готовили в лабораторной электрической печи сопротивления шахтного типа с карбидокремневыми нагревателями в окрашенном тигле из нержавеющей стали. В качестве шихты использовали технически чистые алюминий А7 (ГОСТ 11069-2001 [5]), и кремний Кр0 (ГОСТ 2169-69 [6]). Полученные отливки представляли собой прямоугольные пластины размером  $55 \times 120 \times 20$  мм. Из полученного слитка вырезали образцы прямоугольной формы с размерами  $15 \times 15 \times 5$  мм. Для испытаний силумина на растяжение были подготовлены плоские образцы в виде двухсторонних лопаток в соответствии с ГОСТ 1497-84 [7]. Перед испытаниями рабочую поверхность части образцов облучали с двух сторон интенсивным импульсным электронным пучком (установка «СОЛЮ» [8]). Режим облучения: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов (15-50) Дж/см<sup>2</sup>, частота следования импульсов 0,3 с<sup>-1</sup>, длительность воздействия пучка электронов 150 мкс, число импульсов облучения 5. Режим облучения выбран согласно тепловым расчетам с учетом переплава всех присутствующих в силумине фаз [9, 10]. Структуру силумина исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Механические свойства силумина характеризовали микротвердостью, трибологические свойства – износостойкостью и коэффициентом трения.

В результате выполненных исследований установлено, что при обработке импульсным электронным пучком происходит скоростное плавление поверхностного слоя силумина толщиной (60-120) мкм (в зависимости от плотности энергии пучка электронов) с образованием нано- и субмикроструктурной структуры. Размеры ячеек скоростной кристаллизации изменяются в пределах (250-400) нм. Кремний приобретает глобулярную форму; методами оптической микроскопии поры в поверхностном слое не обнаруживаются. Микротвердость образцов заэвтектического силумина в литом состоянии составила 1600 МПа; после облучения микротвердость силумина увеличилась в 2,4 раза и составила 3840 МПа. Испытания на растяжение образцов заэвтектического силумина в литом и облученном электронным пучком состояниях, показали, что деформация при растяжении литого силумина составила 3,6 %. После облучения импульсным электронным пучком деформация при растяжении увеличилась в 1,5 и составила 5,4 %. Износостойкость облученных образцов увеличилась в 2,5 раза, коэффициент трения уменьшился в 1,2 раза.

Авторы выражают благодарность Прудникову Александру Николаевичу, доктору технических наук, профессору Сибирского государственного индустриального университета (г. Новокузнецк) за изготовление образцов заэвтектического силумина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №19-52-04009).*

#### Литература.

1. Ласковнев А.П., Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А. и др. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой. - Минск: Белорусская наука. - 2013г. - 287 с.
2. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов: Справочное издание. - М.: «МИСИС». - 2007. - 283 с.
3. Rotshtein V., Ivanov Yu., and Markov A. Surface treatment of materials with low energy, high-current electron beams // Materials surface processing by directed energy techniques / ed. by Y. Pauleau. – Elsevier, 2006. – Ch. 6. – P. 205–240.
4. Ротштейн В.П., Проскуровский Д.И., Озур Г.Е., Иванов Ю.Ф. Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильнофокусированными электронными пучками. – Новосибирск: СО РАН: Наука, 2019. – 348 с.
5. ГОСТ 11069-2001, Алюминий первичный. Марки. - М: Стандартинформ. - 2008. - 7 с.

6. ГОСТ 2169-69 Кремний технический. Технические условия. - М: Издательство стандартов. - 2001. - 6 с.
7. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. - М: Стандартиформ. - 2005. - 24 с.
8. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия вузов. Физика. - 2008. – Т. 51. – № 5. – С. 60-70.
9. Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Иванова О.В., Иконникова И.А., Каченко А.В. Численное моделирование температурного поля сирумينا, облученного интенсивным электронным пучком // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – №4. - С. 46-51.
10. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов / под общ. ред. Н.Н. Коваля и Ю.Ф. Иванова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 312 с.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ ЧАСТИЦ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ НАПЫЛЕНИИ**

**П.А. Рябинкина**

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

*В работе представлены результаты численного моделирования процесса соударения частиц порошка с подложкой при различных исходных температурах частицы. Было выявлено, что исходная температура частицы не оказывает значительного влияния на температуру подложки, степень пластической деформации увеличивается при увеличении исходной температуры напыляемых частиц.*

*The results of numerical simulation of the powder particle/substrate interaction at different initial temperature of the particle are presented in this work. It was found that the initial temperature do not have a marked influence on the substrate temperature. The effective plastic strain rate increases as the initial temperature of the particle increases.*

Процесс детонационного напыления основан на использовании энергии взрыва топливно-кислородной смеси и известен как перспективный способ получения покрытий из различных материалов с хорошей адгезией [1]. Особенности данного метода термического напыления являются импульсный характер процесса и высокие скорости частиц. Частицы напыляемого порошка нагреваются и ускоряются продуктами детонации в направлении подложки и достигают ее в твердом, частично расплавленном или полностью расплавленном состоянии. При

этом термическое воздействие на подложку незначительно, что позволяет избежать термических напряжений и коробления деталей.

В данной работе было проведено моделирование процессов соударения частиц порошка с подложкой с использованием метода гидродинамики сглаженных частиц. В качестве материала подложки и порошка была использована технически чистая медь. Размер частиц составлял 50 мкм, скорость была постоянной – 500 м/с, варьируемым параметром являлась температура частицы – 25 °С, 975 °С (0,9T<sub>пл</sub>), 1083 °С (T<sub>пл</sub>).

Распределение температуры, а также степень пластической деформации, в зависимости от исходной температуры частицы порошка, показаны на рисунке 1. При увеличении исходной температуры частицы не происходит значительного увеличения температуры подложки. Степень пластической деформации становится выше при увеличении температуры частицы, что связано с тем, что по мере приближения к температуре плавления материал подвергается более высоким деформациям даже при приложении малых напряжений.

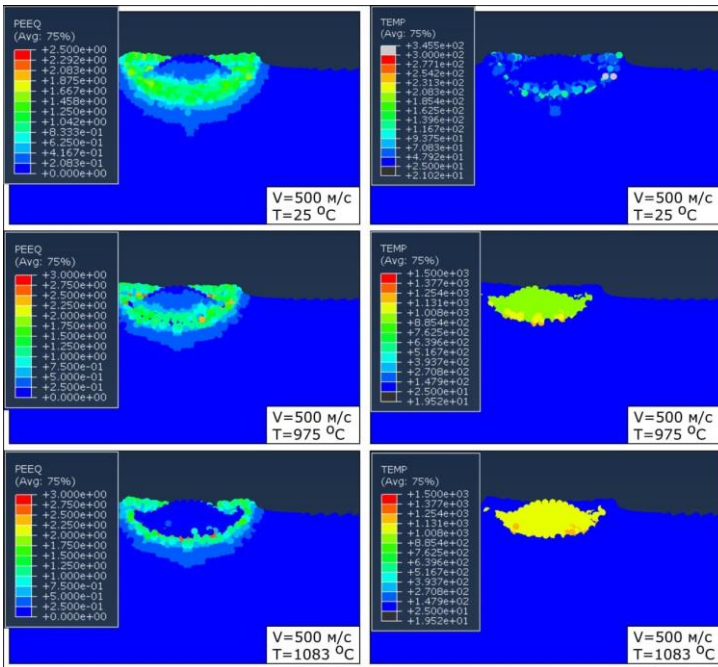


Рис.1 – Результаты численного моделирования процесса взаимодействия частицы порошка с подложкой при различных исходных температурах частицы.

В дальнейшем с использованием данного метода моделирования планируется оценить влияние размера частиц, их скорости в совокупности с температурой на показатели степени деформации, давления, температуры подложки и частицы после соударения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ, научный проект №С20-24.

Литература:

1. *Ulianitsky, V.* Computer-controlled detonation spraying: from process fundamentals toward advanced applications // Journal of Thermal Spray Technology. –2011. – V.20. – P.791–801

## **МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЛ12, УПРОЧНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ AlN**

**М.А. Селиховкин, А.А. Ахмадиева, И.А. Жуков**  
**Томский государственный университет, г.Томск,**  
**Mishselikh@gmail.com**

*Получены магниевые сплавы, содержащие различные концентрации наноразмерных частиц AlN. Проведены измерения твердости, испытания на растяжение при комнатной температуре и интерпретирован характер разрушения исследуемых сплавов.*

*Magnesium alloys containing various concentrations of nanosized AlN particles have been obtained. Hardness measurements, tensile tests at room temperature were carried out, and the nature of fracture of the investigated alloys was interpreted.*

В транспортной и аэрокосмической промышленности снижения общего веса конструкций по-прежнему является актуальной задачей. Дисперсное упрочнение тугоплавкими частицами повышает механические характеристики матриц легких сплавов, за счёт чего возможна замена тяжеловесных сталей на облегченные композиты [1]. Выгодным матричным материалом являются магниевые сплавы, обладающие высокими удельными показателями прочности, жесткости и износостойкости наряду с низкими показателями плотности. Наночастицы нитрида алюминия AlN – перспективный модификатор магниевых сплавов за счет высоких параметров прочности, твердости, теплопроводности, при этом имеющих низкие показатели плотности и теплового расширения [2].

Цель работы: исследование влияния концентраций наночастиц AlN на физико-механические характеристики магниевого сплава МЛ12. Для

получения партий упрочненных сплавов МЛ12 + 0/0,1/0,3/0,5/1/1,5 мас. % AlN использовался метод литья в кокиль при температуре расплава 690 °С. Бесфлюсовая плавка магниевого сплава была реализована с использованием уникального тигля с автоматической подачей инертного газа аргона, обеспечивающего защитную атмосферу между расплавом и воздухом. Проблемы агломерации и флотации частиц [3] решались введением их в расплав в составе лигатур, полученных методом ударно-волнового компактирования. Равномерное распределение частиц в расплаве достигалось введением их в зону воздействия механического смесителя, а разливка сопровождалась вибрацией кокиля. Часть отливок каждой партии исследуемых сплавов, подвергалась 6-тичасовому отжигу при температуре 200 °С (Т1).

Твердость определялась по методу Бринелля на твердомере Duramin-500 А75 с нагрузкой 250 кг. Микроструктура изучалась на микроскопе Neophot-32. Испытания на растяжение проводились при комнатной температуре на разрывном испытательном стенде Instron 3369 со скоростью подвижной траверсы 0,2 мм/мин. Снимки разрушенных образцов были получены на микроскопе Quanta 200 3D.

Результаты измерений твердости представлены в таблице 1. Исходя из полученных данных видно, что значения твердости увеличиваются при термообработке с 49,5 до 57 НВ, но не зависят от концентрации упрочняющих частиц в исходном сплаве.

**Таблица 1 – Показатели твердости исследуемых сплавов**

Сплав	МЛ12	МЛ12 + 0.1 % AlN	МЛ12 + 1 % AlN	МЛ12 + 1.5 % AlN
Тв-ть (НВ)	49,5 ± 0,75	52 ± 0,75	48 ± 0,75	48,5 ± 3,5
Тв-ть после Т1 (НВ)	58,5 ± 0,75	57,8 ± 1,3	54,5 ± 1	57,5 ± 3,5

На рисунке 1 представлены кривые растяжения исследуемых сплавов МЛ12 и МЛ12 + 0,5 мас. % AlN. Оба сплава показывают схожее деформационное поведение при растяжении: участок самоупрочнения существенно преобладает над зоной упругости, стадия неравномерного удлинения практически отсутствует. Значения предела прочности и максимальных деформаций упрочненного сплава заметно увеличились по сравнению с исходным сплавом, что должно объясняться торможением частицами дислокаций по эффекту Орована.

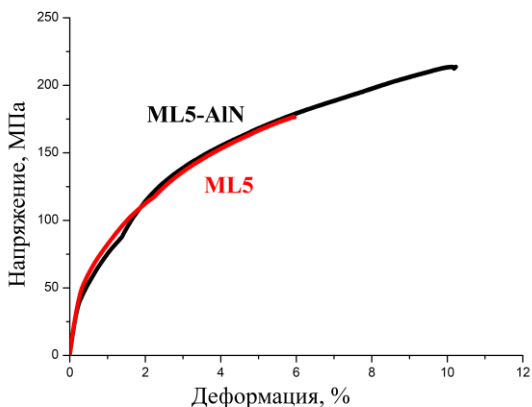


Рис.1 – Типичные диаграммы растяжения сплавов МЛ12 и МЛ12 + 0.5 % АlN

Результаты расшифровки диаграмм растяжения приведены в таблице 2. При введении 0.5 мас. % АlN в сплав МЛ12 увеличивается его предел прочности ( $\sigma_{\text{в}}$ ) со 176 до 214 МПа, значение максимальных деформаций ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) с 6 до 10 %, предел текучести незначительно снизился ( $\sigma_{0.2}$ ) с 65 до 53 МПа.

**Таблица 1. – Мех. Хар-ки сплавов МЛ12 и МЛ12 + 0.5 % АlN**

Сплав	$\sigma_{0.2}$ , (МПа)	$\sigma_{\text{в}}$ , (МПа)	$\epsilon_{\text{max}}$ , (%)
МЛ12	65 ± 4	176 ± 8	6 ± 0.5
МЛ12 + 0.5 % АlN	53 ± 3	214 ± 12	10 ± 1.2

Ниже представлены микрофотографии поверхностей разрушения исходного сплава МЛ12 (рисунок 2) и сплава МЛ12 + 0.5 % АlN (рисунок 3), полученные при анализе изломов образцов после испытаний на растяжение. Поверхность излома представлена чашечными участками с ручьистым изломом между ними. По всей видимости, при комнатной температуре разрушение образцов происходит преобладающе по вязкому механизму до достижения образцом предела прочности, после чего разрушение обусловлено появлением магистральных трещин.



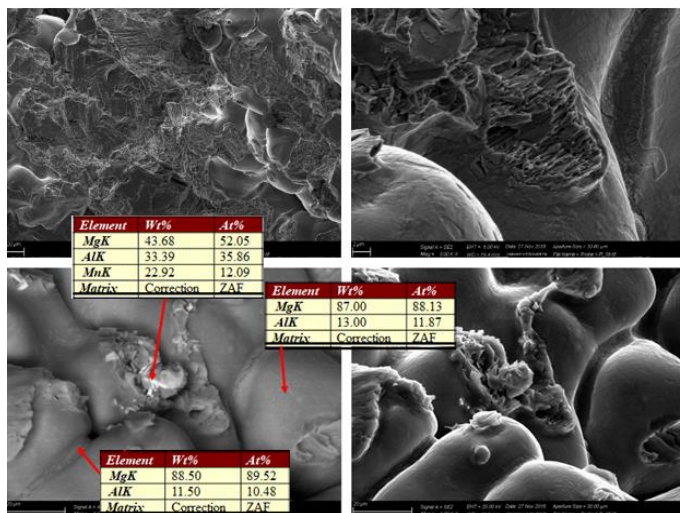


Рис.2 - Фактографические снимки разрушенных образцов сплава МЛ5

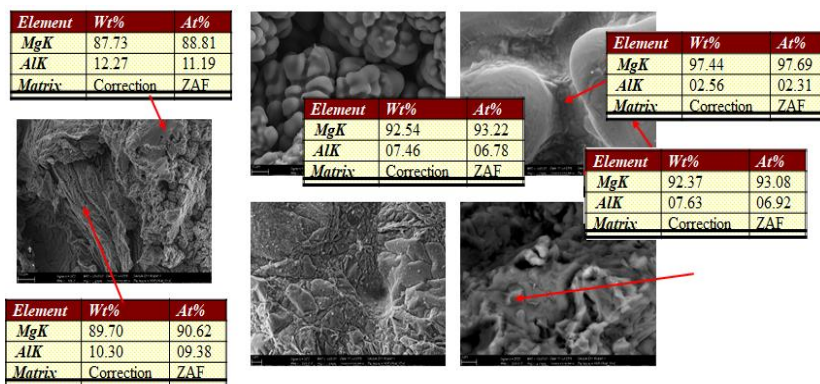


Рис.3 - Фактографические снимки разрушенных образцов сплава МЛ5 + 0.5 % AlN

Выявлено влияние термообработки на показатели твердости, которые мало зависят от концентраций частиц AlN в матрице сплава МЛ12. Исследуемые сплавы демонстрируют схожее деформационное поведение при одноосном растяжении. Наблюдается заметное увеличение предела прочности и значений максимальных деформаций упрочненного сплава по сравнению с исходным. Образцам исследуемых сплавов при комнатной температуре характерно вязкое разрушение до достиже-

ния предела прочности.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0028.

Литература:

1. Исследование влияния модификатора  $TiB_2$  на структуру и физ.-мех. свойства сплава системы ал. -магний / Н.И. Кахидзе, М.Г. Хмелева и др. // Проблемы механики: тезисы докладов. – Нск., 2020. – С. 86–87.

2. Preparation and charac-tion of stir cast-aluminum nitride reinforced aluminum metal matrix comp. / M. N. Wahab, A. R. Daud, M. J. Ghazali, Int. J. Mech // IJME. – Switzerland: Springer, 2009. – № 4. – P. 115–117.

3. *Платов В. В., Кахидзе Н. И., Жуков И. А.* Иссл. воздействия модификатора  $TiB_2$  на структуру и мех. св-ва ал. сплава АМг5 // Персп. разв. фонд. наук: сб. науч. тр. – Томск: ТУСУР, 2020. – С. 146–148.

## МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОРОШКА Al-Mg

**С. Д. Соколов, П.Ю. Никитин**

**Томский государственный университет,**

**г. Томск, sokolovsd95@gmail.com**

*В работе проведено исследование механически активированных порошков Al-Mg, полученных прямым сплавлением, разливкой в кристаллизатор и последующей механической обработкой в планетарной мельнице. Исследован элементный и фазовый анализ полученных порошковых материалов.*

*In this work, a study of mechanically activated Al-Mg powders obtained by direct alloying, casting into a mold and subsequent mechanical treatment in a planetary mill was carried out. Elemental and phase analysis of the obtained powder materials is investigated.*

Последние 40 лет высокие энергетические характеристики топлив обеспечиваются за счет использования порошков металлов (преимущественно порошок алюминия) в качестве металлического горючего. Металлы с высокими энтальпиями сгорания представляют большой интерес в качестве компонентов высокоэнергетических систем и могут использоваться в составах ракетного топлива, взрывчатых веществ, пиротехнических составах и др. В частности, алюминий и сплавы на его основе являются широко исследуемыми и перспективными материалами в различных составах ВЭМ [1-3].

Однако несмотря на интенсивное исследование порошка алюминия в составах ВЭМ его применение остается ограниченным, поскольку воз-

никают препятствия, такие как длительные задержки воспламенения, медленные скорости горения, агломерация частиц до воспламенения и др. Проблемы горения и воспламенения высокоэнергетических материалов на основе алюминия и других металлических порошков представлены в работах [1, 4-5]. Таким образом, решение этого ряда препятствий имеет большой потенциал для использования преимуществ металлического алюминия в широком диапазоне практических применений [6].

Существуют различные способы решения данных препятствий: замена микронных порошков на нанопорошки металлов; металлические и полимерные покрытия; замена чистых металлических порошков на интерметаллические сплавы.

В данной работе исследовался интерметаллический сплав системы Al-Mg полученный прямым сплавлением, разливкой в кристаллизатор и последующей механической активацией в планетарной мельнице.

Элементный анализ механически активированного порошка проводился на приборе XRF-1800 wavelength-dispersive spectrometer. Рентгенофазовый анализ порошка Al-Mg проводился с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Элементный анализ показал, что механически активированный порошок имеет практически одинаковое содержание исходных компонентов.

**Таблица 1. Элементный анализ порошков Al-Mg**

Элемент	Al	Mg	Si	Fe	Ti	O
Результат, %	50.4	48.68	0.18	0.09	0.64	0.01

Результаты рентгенофазового анализа порошков Al-Mg после механической активации в планетарной мельнице показали, что весь порошок представлен фазой  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ , что согласно диаграмме состояния, система Al-Mg находится в эвтектической области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0721-2020-0028.

#### Литература:

1. De Luca L. T. et al. Burning of nano-aluminized composite rocket propellants // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2005. – Т. 41. – №. 6. – С. 680-692.
2. Aly, Y.; Dreizin, E.L. Ignition and combustion of Al-Mg alloy powders prepared by different techniques. Combust. Flame 2015, 162, 1440–14473. M. V. Komarova, V. F. Komarov, A. G. Vakutin, A. V. Yashchenko, Polzunovsky Vestnik. – 2012, – № 4–1. – С. 112.

3. Aly, Y.; Schoenitz, M.; Dreizin, E.L. Ignition and combustion of mechanically alloyed Al-Mg powders with customized particle sizes. Combust. Flame 2013, 160, 835–842.

4. Pavlovets G. Y., Mazalov Y. A., Meleshko V. Y. Modeling and Problems of Combustion Control of Heterogeneous Condensed Systems. – 2001.

5. Simonenko V. N., Zarko V. E. Comparative studying the combustion behavior of fine aluminum //Energetic Materials: Production, Processing and Characterization, 30th Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 21-1–21. – 1999. – Т. 14.

6. Dreizin, E.L. Metal-based reactive nanomaterials. Prog. Energy Combust. Sci. 2009, 35, 141–167.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-MG-SC, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕ- СКОГО НАПЫЛЕНИЯ**

**А.А. Спасенко, В.В. Чеверикин, М.Г. Хомутов**

**Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», г. Москва, [chereshneva.a@misis.ru](mailto:chereshneva.a@misis.ru)**

*Холодное газодинамическое напыление (далее - ХГН) является одним из способов аддитивного производства получения деталей и покрытий из различных групп сплавов. В данной работе были получены образцы из сплава системы Al-Mg-Sc методом ХГН, и проведен анализ микроструктуры, механических свойств и пористости. Установлено, что применение термической обработки и горячего изостатического прессования способствует снижению пористости, увеличению механических свойств.*

*Cold gas-dynamic spraying is one of the methods of additive manufacturing for obtaining parts and coatings from various groups of alloys. In this work, samples were manufactured from an alloy of the Al-Mg-Sc system by Cold gas-dynamic spraying and an analysis of the microstructure, mechanical properties and porosity was carried out. It was found that the use of heat treatment and hot isostatic pressing promotes a decrease in porosity and an increase in mechanical properties.*

Сплавы системы Al-Mg-Sc представляют большой интерес получения деталей авиационной техники методами аддитивных технологий (далее - АТ). Перспективным направлением для получения объемных изделий из сплавов данной системы является технология холодного газодинамического напыления [1]. Процесс послойного формирования изделий и покрытий данным методом реализуется в результате ускоре-

ния твердых частиц порошка до сверхзвуковых скоростей и пластической деформации порошинок при ударе о подложку. В настоящий момент в литературе отсутствуют данные о структуре и свойствах изделий и покрытий из сплавов системы Al-Mg-Sc, полученных методом ХГН. Предметом исследования является анализ микроструктуры и механических свойств сплава системы Al-Mg-Sc с содержанием 0,3 мас. % Sc после ХГН и последующей термической и термо-деформационной обработок.

В работе использовали металлический порошок заданного химического состава. Морфология частиц порошка представлена на рисунке 1.

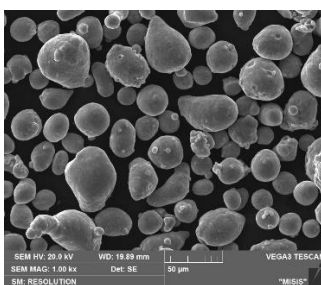


Рис. 1 – Морфология частиц порошка сплава системы Al-Mg-0,3%Sc до напыления, СЭМ

Размер частиц порошка составил 20-100 мкм. Форма частиц округлая. Напыление осуществляли на установке ХГН высокого давления Impact 5/8 (Impact innovation GmbH, Германия) на алюминиевую подложку по оптимальным технологическим параметрам, установленным в работе [2]. В качестве рабочего газа использовали азот.

Термическую обработку образцов после ХГН проводили в печи Nabetherm по режимам, представленным в таблице 1.

**Таблица 1 – Режимы термической обработки**

Наименование режима	Температура (Время)
Режим №1	300 °C (3 ч) + 360 °C (4 ч)
Режим №2	275 °C (2,5ч)+350 °C (5ч)

Горячее изостатическое прессование (далее - ГИП) образцов после ХГН проводили на газостате HIRP70/150-200-1300 фирмы ABRAAG по двухступенчатой выдержке при температурах 300 °C (в течение 3 ч) и 360 °C (в течение 4 ч) и давлении 150 бар в атмосфере аргона.

Исследование микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA LMH с катодом LaB<sub>6</sub> и системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy.

Определение объемной доли пор проводили с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axiovert 200M MAT и программного обеспечения для анализа пористости AxioVision 4.5. Пористость образцов оценивали металлографическим способом по 15 полям.

Для анализа механических свойств проведено измерение микротвердости по Виккерсу с использованием твердомера Wilson Wolpert 402MVD.

На рисунке 2 представлена микроструктура исследуемых образцов в различных состояниях.

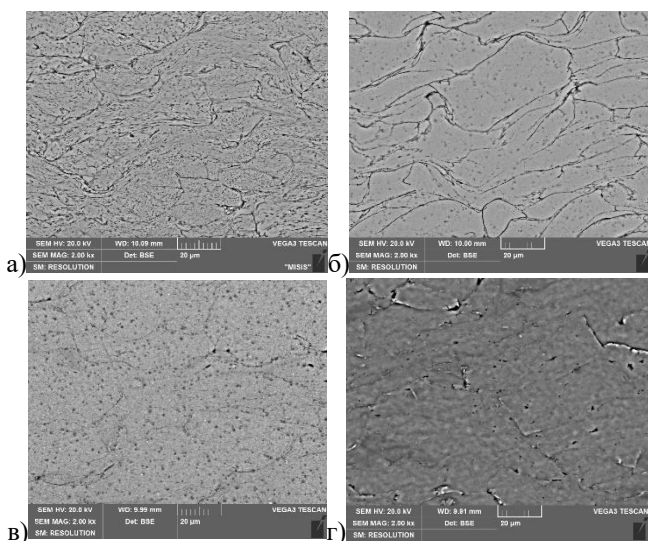


Рис. 2 – Микроструктура образцов из сплава системы Al-Mg-0,3% Sc в различных состояниях, СЭМ: а) – после ХГН; б) – после Т/О по режиму №1; в) – после Т/О по режиму №2; г) – после ГИП

Согласно проведенному анализу микроструктуры и пористости установлено, что пористость в образцах не превышает 1% об. (после ГИП до 0,3% об.), частицы порошка в процессе напыления деформируются и формируется плотная слоистая структура, свойственная образцам сплавов, полученным методами АТ.

Также, в работе был проведен микрорентгеноспектральный анализ порошка, образцов в исходном состоянии после напыления, после термической обработки и горячего изостатического прессования, который свидетельствует об отсутствии изменений в химическом составе и отсутствия перераспределения элементов по границам зерен.

Исследование твердости образцов в различных состояниях показало, что применение термической обработки и ГИП способствует увеличению твердости, что связано с уплотнением структуры и прохождением процессов диффузии.

**Таблица 2 – Твердость образцов в различных состояниях**

Состояние	Твердость, HV5
ХГН	125 ± 5
Т/О по режиму №1	138 ± 3
Т/О по режиму №2	131 ± 5
ГИП	147 ± 3

Выводы:

1. Использование метода холодного газодинамического напыления позволяет получать изделия с минимальной пористостью (до 1% об.);
2. Проведенный микрорентгеноспектральный анализ свидетельствует о сохранении химического состава образцов после Т/О и ГИП;
3. Анализ механических свойств образцов показал, что увеличение твердости является результатом прохождения процессов диффузии, уплотнения образцов и формирования однородной микроструктуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90176\19. The reported study was funded by RFBR, project number 19-38-90176\19.

Литература:

1. *Алимов А.П., Клинков С.В., Косарев В.Ф., Фомин В.М.* Холодное газодинамическое напыление. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 536 с.
2. *M. Khomutov, A. Chereshneva, P. Petrovskiy et al.*, Microstructure of Al-Mg-Sc-Zr alloy cold spray deposits after heat treatment and hot isostatic pressing, Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – С. 157644.

## ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ТИТАНА, НАНЕСЕННЫЕ ВАКУУМНО ДУГОВЫМ НАПЫЛЕНИЕМ НА CU-BE СПЛАВ С17200

**Н.В. Терюкалова, О.С. Новицкая, А.В. Колубаев**  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
г. Томск, natali.t.v@ispms.tsc.ru

*С целью повышения эксплуатационных характеристик медно-бериллиевого сплава необходимо улучшить его механические свойства за счет модифицирования поверхности, которое достигается нанесением функциональных покрытий. Покрытия на основе меди и титана, полученные вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на бериллиевой бронзе используются в данной работе для решения этой задачи. Покрытия имеют более высокие значения микротвердости по сравнению с подложкой, что делает целесообразным их использование для улучшения износостойкости.*

*In order to improve the performance characteristics of the copper-beryllium alloy, it is necessary to improve its mechanical properties by modifying the surface, which is achieved by applying functional coatings. Coatings based on copper and titanium obtained by the vacuum-arc plasma-assisted method on beryllium bronze are used in this work to solve this problem. The coatings have higher microhardness values compared to the substrate, which makes it expedient to use them to improve wear resistance.*

Медно-бериллиевые (Cu-Be) сплавы обладают высокими показателями механических свойств, отличной электро- и теплопроводностью, а также коррозионной стойкостью. Благодаря такому сочетанию свойств Cu-Be сплавы широко используются в качестве материалов для опор скольжения, пружин, электрических контактов в аэрокосмической, нефтехимической и машиностроительной областях [1]. Бериллиевая бронза (С17200), содержащая около 1,8-2,5 % Be, превосходит по трибологическим свойствам другие виды бронз. Однако для работы в узлах трения её износостойкость недостаточна.

С целью повышения эксплуатационных свойств бериллиевой бронзы используют различные методы модифицирования, то есть изменение химического состава поверхности за счет диффузии отдельных элементов в поверхностные слои материала. Наиболее широко применяются твердые покрытия на основе нитридов металлов. В работе [2] были улучшены механические и трибологические свойства С17200 посредством образования на поверхности сплава пленки Cu-Ti градиентного состава с помощью двойного магнетронного распыления с контролем мощности и дальнейшим плазменным азотированием пленки. В работе [3] для повышения износостойкости медно-бериллиевого сплава (С17200) на поверхность образцов наносили пленку титана методом



магнетронного распыления с последующей термообработкой в водородной плазме. Таким образом, исходя из анализа литературы, видно, что поиск новых методов упрочнения поверхности бериллиевой бронзы, а также оптимизация существующих технологий, является актуальным направлением.

Целью данной работы было исследование микроструктуры, измерение микротвердости и определение фазового состава Cu-Ti покрытий, полученных вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на медно-бериллиевом сплаве С17200.

Осаждение покрытий Cu-Ti производили на закаленную бронзу (БрБ2) при температуре 320÷330 °С. При данной температуре нанесения покрытий закаленная бериллиевая бронза становится состаренной. Состаренный сплав имеет двухфазную структуру, состоящую из обедненного бериллием  $\alpha$ -твердого раствора и зон прерывистого распада в виде ультрадисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы (CuBe) с твердостью 350 HV. Процессы нанесения покрытий на образцы проводились на установке «КВАДРО», входящей в состав Комплекса уникальных электрофизических установок «УНИКУУМ» ИСЭ СО РАН. Для генерации потоков металлической плазмы использовали дуговые испарители с цилиндрическими катодами диаметром 80 мм из меди (М1) и титана (BT1-0). Плазмогенератор «ПИНК» с накаливаемым и полым катодом являлся источником газовой плазмы [4].

Закаленные образцы бериллиевой бронзы диаметром 5 мм и высотой 10 мм размещались в центре вакуумной камеры на держателе на уровне выходных апертур источников плазмы. Рабочее давление в камере было установлено на уровне 0,3 Па, рабочий газ – аргон. Нанесение покрытий Cu-Ti осуществлялось в двух режимах, показанных в (Таблице 1).

**Таблица 1 – Параметры режимов напыления на Cu-Be подложку**

Режим напыления	Ток испарителя 1 (Ti)	Ток испарителя 2 (Cu)	Ток источника газовой плазмы	Напряж. Смещения в процессе напыления	Темпер. обработки	Время осаждения
	$I_1, A$	$I_2, A$	$I_{GAS}, A$	$U_{см}, B$	$T, ^\circ C$	$t, мин$
№1	90	90	≈ 40	100	320-330	120
№2	(30÷90)*	90	≈ 30	100	320-330	240

\* Начальное 30 А и каждые 20 мин добавляли по 5 А до достижения 90 А.

Структуру покрытий изучали на лазерном конфокальном микроскопе LEXT OLS4000, а также на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM 515 с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором «Genesis». Рентгенофазовый анализ покрытий был выполнен на

рентгеновском дифрактометре ДРОН–3.0 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Для определения фазового состава покрытий использовали программу PowderCell. Измерение микротвердости покрытий осуществляли на приборе ПМТ–3 при нагрузке 20 г.

Поперечное сечение образцов бериллиевой бронзы с покрытиями показано на (Рисунке 1). Толщина покрытия, полученного по режиму №1, составила 5÷7 мкм, послойный микроанализ показал примерно одинаковое распределение элементов Тi и Cu по сечению покрытия. Толщина покрытия, полученного по режиму №2, составила 6÷8 мкм. Элементный микроанализ показал, что здесь наблюдается градиентное распределение элементов по сечению покрытия. Элементный микроанализ состава сплава под покрытием указал на присутствие титана в материале основы, что обусловлено диффузией титана в подложку. В материале основы обнаружены также частицы  $\text{CuBe}$ , выделившиеся в процессе старения бронзы.

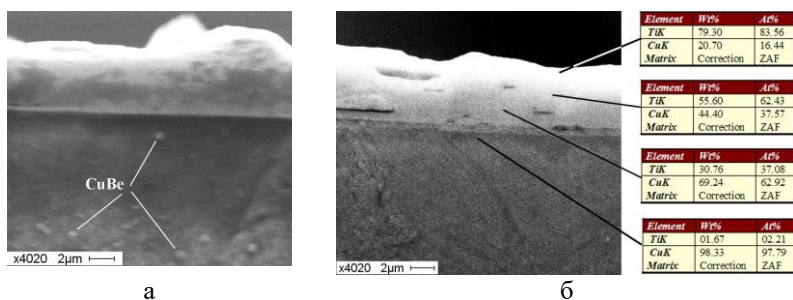


Рис.1 - Поперечное сечение бериллиевой бронзы с покрытиями Cu – Ti, полученными по режиму №1 (а) и режиму №2 (б)

По результатам рентгенофазового анализа покрытий установлено, что осаждаемые элементы формируют многофазную структуру на поверхности медно-бериллиевого сплава, состоящую из меди, титана и соединений  $\text{CuTi}$ , и  $\text{CuTi}_2$  (Таблица 2).

Таблица 2 – Фазовый состав Cu-Ti покрытий на бериллиевой бронзе и микротвердость

Образец	Состав, мас. %					Микротвердость, HV
	Cu	Ti	CuBe	CuTi	CuTi <sub>2</sub>	
БрБ2	95,8	-	4,2	-	-	350
Режим №1	35,0	9,3	-	19,4	36,3	540
Режим №2	3,1	11,9	-	14,4	70,6	530

Небольшая толщина покрытий не препятствует прохождению рентгеновских лучей в материал основы, поэтому рефлекс меди может состоять как из отражений подложки, так и чистой меди, содержащейся в покрытии. Более толстое покрытие №2 обуславливает снижение отражения от подложки.

В результате проведенных исследований было установлено, что микротвердость образцов с покрытиями повысилась до 530-540 HV, независимо от режима осаждения. В то время как микротвердость поверхности состаренного медно-бериллиевого сплава без покрытия составляет 350 HV. Таким образом, ожидается, что покрытия, состоящие из меди, титана и соединений CuTi, и CuTi<sub>2</sub>, применимые в качестве модифицирующих для медно-бериллиевого сплава (C17200) могут использоваться, чтобы продлить срок его службы при трении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-58-00048 Бел\_а).

*Литература:*

1. *Tebyakin A. V., Fokanov A. N., Podurazhnaya V. F.* Multifunctional copper alloys // Proceedings of VIAM. – 2016. - №12(48). – Pp. 37-44. [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2016-0-12-5-5](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-12-5-5).
2. *Zhu Y.D., Yan M.F., Zhang Y.X., and Zhang C.S.* Surface Modification of C17200 Copper-Beryllium Alloy by Plasma Nitriding of Cu-Ti Gradient Film // Journal of Materials Engineering and Performance, 2018. - Vol. 27, iss. 3, - P. 961-969. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3190-4>.
3. *Yang L., Zhang F.Y., Yan M.F., Zhang M.L.* Microstructure and mechanical properties of multiphase layer formed during thermo-diffusing of titanium into the surface of C17200 copper-beryllium alloy // Applied Surface Science – 2014. – Vol. 292. – P. 225– 230. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.121>.
4. *Denisov V.V., Yu. Kh. Akhmadeev, N. N. Koval, S. S. Kovalskii, N. N. Pedin, V. V. Yakovlev.* Plasma Generation in a Pulsed Mode of a Non-Self-Sustained Arc Discharge with a Hybrid Hot-and-hollow Cathode // Russian Physics Journal. – 2019. – V. 62. – P. 541–546. <https://doi.org/10.1007/s11182-019-01743-7>.

## ПОЛУЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ WC10Co4Cr С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

**А.В. Туезов, Е.Е. Корниенко, В.А. Батаев**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, andreytuezov999@gmail.com**

*В данной работе представлены результаты исследования микроструктуры покрытий, полученных сверхзвуковым плазменным напылением с помощью плазматрона «ПНК-50» и результаты испытаний на износостойкость при трении об нежестко закрепленные абразивные частицы.*

*This paper presents the results of studying the microstructure of coatings obtained by supersonic plasma spraying using a PNK-50 plasmatron and the results of tests for wear resistance when rubbing against loosely fixed abrasive particles.*

Добыча нефти – это ответственный процесс, для которого требуется высококачественное оборудование. Современные технологии нанесения покрытий позволяют повысить качество оборудования, используемого в нефтяной промышленности, тем самым увеличив эффективность добычи. Известно, что износостойкие покрытия на основе карбида вольфрама WC могут увеличить срок службы нефтяного оборудования в 3 и более раз [1]. Для нанесения таких покрытий в основном используют метод высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF) в силу его основного достоинства – высокой скорости напыляемых частиц. Кроме того, покрытия, получаемые данным методом, имеют низкую пористость, высокую адгезию с подложкой и высокую твердость. Метод плазменного напыления покрытий из WC используется реже из-за низкой скорости полета частиц порошка, а, следовательно, более низких характеристик, по сравнению с HVOF покрытиями. Решением данной проблемы является модернизация конструкции плазматрона, а именно – установка сопла Лавалья, что позволяет увеличить скорость напыляемых частиц от 300 до 700 м/с и более [2]. Поскольку подобных работ в литературе практически не встречается, то целью настоящей работы является исследование структуры и свойств износостойких покрытий на основе карбида вольфрама, полученных при помощи сверхзвукового воздушно-плазменного напыления.

Для формирования износостойких покрытий использовали коммерческий гранулированный порошок WC-10Co4Cr. Размер частиц порошка – 15-45 мкм. Напыление покрытий проводили с помощью электродугового плазматрона «ПНК-50», разработанного в ИТПМ СО РАН и оснащенного соплом Лавалья. В качестве плазмообразующего, транспор-

тирующего и фокусирующего газов использовался воздух. Для определения влияния силы тока на структуру и свойства покрытий напыление проводили на разных токах дуги: 140 и 200 А. Испытания на износостойкость при трении о жестко закрепленные абразивные частицы проводили в соответствии со стандартом ASTM G65 [3].

В результате удалось получить покрытия толщиной до 250 мкм сопоставимые по качеству с HVOF покрытиями (рисунок 1). Видно, что покрытия характеризуются высокой плотностью и хорошей адгезией с подложкой. Они имеют типичную для газотермического напыления слоистую структуру, где слои карбидов (темно-серого цвета) чередуются со слоями металлической матрицы (светло-серого цвета). Можно отметить, что с увеличением силы тока дуги, объемная доля карбидной фазы в структуре покрытий уменьшается (рисунок 1, в, г). Это вызвано более высокой температурой плазменной струи, что в свою очередь способствует увеличению расплавления карбидных частиц.

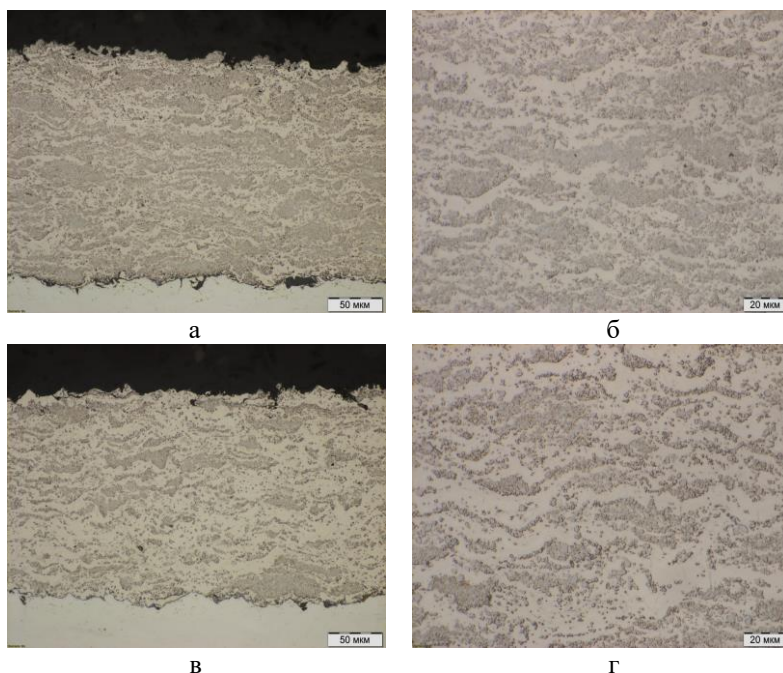


Рис. 1 – Микроструктура покрытий WC10Co4Cr: а, б – сила тока дуги 140 А; в, г – 200 А

При проведении испытаний на износостойкость было выявлено, что более высокая износостойкость (потери объема материала составляют  $1,21 \text{ мм}^3$ ) соответствует покрытиям, полученным на токе дуги 140 А. Материалы, полученные на токе дуги 200 А, характеризуются большими потерями –  $1,57 \text{ мм}^3$ . Полученные результаты можно объяснить уменьшением объемной доли карбидной фазы в структуре покрытий.

Таким образом, использование сопла Лавала в конструкции плазматрона позволяет расширить сферы применения плазменного напыления, получать высококачественные покрытия и отказаться от дорогой зарубежной технологии напыления.

Литература:

1. *Ткаченко Н. В.* Увеличение моторесурса винтовых забойных двигателей за счет упрочнения поверхностного слоя их роторов // Вісник Криворізького національного університету. – 2016. – №. 41. – С. 37-40.

2. Supersonic DC plasma torch for deposition of high-density wear-resistant coatings / Victor Kuzmin, Igor Gulyaev, Dmitriy Sergachev, Sergey Vashchenko, Oleg Kovalev, Elena Kornienko, Andrey Tuezov, Boris Palagushkin // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 19. – P. 2152-2156. – doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.230.

3. ASTM G65-16e1, Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПЛАВЛЕННЫХ СЛОЕВ СОСТАВА AlCoCrFeNi**

**С.А. Тютюнник, Н.А. Киселева, Р.И. Кузьмин**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, rolland.room@gmail.com**

*В данной работе было проведено исследование структуры наплавленного слоя AlCoCrFeNi полученного методом вневакуумной электронно-лучевой обработки. Структура была изучена методами оптической и растровой электронной микроскопии. Элементный анализ наплавленного слоя изучен методом микрорентгеноспектрально анализа. Результаты исследований показали, что структура наплавленного слоя имеет дендритное строение, также следует отметить, что трещин на границе наплав-основа не наблюдалось. Микротвердость наплавленного слоя составила 570 HV.*

*In this work, a study of the structure of the cladding AlCoCrFeNi layer obtained by the method of non-vacuum electron-beam cladding was carried out. The structure was studied by optical and scanning electron microscopy. Elemental analysis of the*

*deposited layer was studied by energy dispersive analysis. The results showed that the structure of the cladding layer has a dendritic structure, it should also be noted that no cracks were observed at the "cladding layer-base material" interface. The microhardness of the cladding layer was 570 HV.*

Высоко энтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой новый класс материалов, который исследуется для широкого спектра возможных применений. В отличие от обычных инженерных сплавов, ВЭС не имеют основного компонента и обычно состоят из пяти или более первичных металлических компонентов в эквипомных или почти эквипомных концентрациях. Многие ВЭС имеют тенденцию образовывать простые гранцентрированные кубические (ГЦК) и/или объемноцентрированные кубические (ОЦК) фазы твердого раствора, что часто объясняется их высокой энтропией смешивания, которая, как полагают, подавляет образование интерметаллических соединений или других равновесных фаз.[2] Было высказано предположение, что сохранение структуры твердого раствора, либо ее сочетание с интерметаллидными частицами, может привести к разработке новых сплавов, обладающих уникальными сочетаниями механических, физических и химических свойств, включая: высокую пластичность, твердость и прочность; хорошую износостойкость, стойкость к коррозии и окислению; и аномально высокую микроструктурную стабильность [1].

Также, такие сплавы возможно обрабатывать для улучшения механических и физических свойств, как это делали в работе [3], в которой высокоэнтропийный сплав системы AlCoCrCuFeNi обрабатывали горячей ковкой при температуре 950 °С, тем самым увеличив прочность и пластичность, по сравнению с исходным литым состоянием.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение закономерностей формирования методом вневакуумной электронно-лучевой обработки материалов с защитным слоем на основе высокоэнтропийного сплава. В данной работе был получен наплавленный слой системы Al-CoCrFeNi на поверхности стали Ст3. Формирование слоя проводили в Институте ядерной физики им Г.И. Будкера СО РАН на ускорителе ЭЛВ-6, модифицированном для возможности вывода электронного пучка в атмосферу. Энергия электронов в пучке составляет 1,4 МэВ. Для получения слоя использовали смесь, состоящую из технически чистых порошков Al, Co, Cr, Ni. Порошковую смесь смешивали с порошком LiF, использованным в качестве флюса, в пропорции 70:30 по массе (AlCoCrNi:LiF) и наносили на поверхность заготовки из стали Ст3. Далее заготовка с порошковой насыпкой поступательно перемещалась под сканирующим электронным пучком со скоростью 15 мм/с. Остальные технологические режимы обработки представлены в таблице 1. Железо,

необходимое для формирования наплавленного слоя требуемого элементного состава, поступало в ванну расплава за счет плавления материала основы.

**Таблица 1 – Режим наплавки порошковой смеси**

Порошок металла	Флюс	Плотность насыпки порошковой смеси, г/см <sup>2</sup>	Ток пучка, мА	Скорость движения заготовки, мм/сек
AlCoCrNi 70%	LiF 30%	0,45	20	15

ДюрOMETрическое исследование показало, что твердость наплавленного слоя, полученного по режиму, представленному в таблице 1, составляет около 570 HV, при этом твердость основы составляет 170HV.

Микроструктура наплавленного слоя представлена на рисунке 1. Четко выявляется дендритное строение, так же видны границы зерен. На рисунке 1 (а) представлена структура наплавленного слоя в средней части, видно, что зерна достаточно сильно различаются в размерах, это объясняется тем, что в результате неравновесной кристаллизации дендриты с близкими ориентировками могут срастаться в одно зерно.

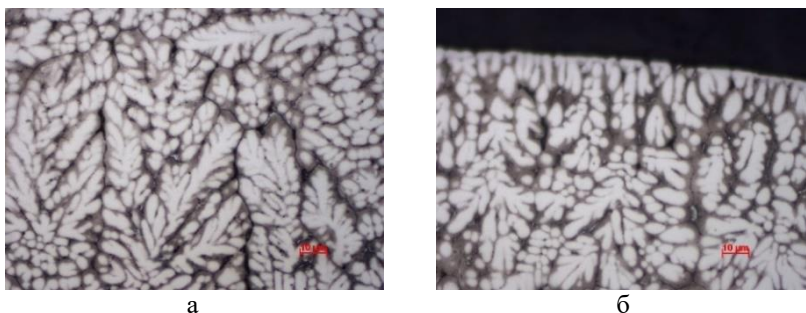


Рис.1 - Структура наплавленного слоя а) структура в середине наплава; б) структура в верхнем слое наплава.

На рисунке 1 (б), где показано дендритное строение сплава в самой верхней его области, наблюдается преимущественно вертикальная ориентация дендритов, что объясняется возникающим градиентом температур при кристаллизации. Элементный анализ показал, что образовавшиеся дендриты обогащены алюминием и кремнием, а междендритное пространство кремнием, так же как и включения (таблица 2).



**Таблица 2 – Средний элементный состав**

Область исследования	Al, ат. %	Co, ат. %	Cr, ат. %	Fe, ат. %	Ni, ат. %
Дендриты	27,4	21,2	17,2	8,7	25,1
Междендритное пространство	18,6	22,6	26,5	11,3	20
Включения	20,6	19,6	35,8	10,2	16,4

На рисунке 2 представлена граница между наплавленным слоем и материалом основы. Видно, что трещин и отслоений на границе не наблюдается. В зоне термического влияния можно отметить образование Видманштеттова феррита. Образование данной структуры объясняется значительным перегревом и высокой скоростью охлаждения.



Рис.2 - Структура сплава и стали на стыке.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант Президента МК-2226.2020.8, соглашение № 075-15-2020-110).

Литература:

1. *Butler, T. M., Alfano, J. P., Martens, R. L., & Weaver, M. L.* (2014). High-Temperature Oxidation Behavior of Al-Co-Cr-Ni- (Fe or Si) Multicomponent High-Entropy Alloys. // JOM, 67
2. *W.-H. Wu, C.-C. Yang, and J.-W. Yeh,* Ann. Chim. Sci. Mater. 31, 737 (2006).
3. *А.В. Кузнецов.* Влияние микроструктуры на механические свойства при растяжении высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi // Научные ведомости. - 2012. -№6 (74). - С.60-62.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

<sup>1,2</sup>Д.Э. Фазылбекова, <sup>2</sup>Д.С. Чебоचाков, <sup>3</sup>Б.Б. Канагатов  
<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,  
<sup>2,3</sup>ООО “Тюбол Центр НСК”  
г. Новосибирск, darina\_797@mail.ru

*Показана возможность создания полимерных электронагревающихся покрытий с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ), а также исследовано влияние состава покрытия на его электропроводность и нагревательную способность.*

*The possibility of creating e-heating polymer coatings based on single-walled carbon nanotubes (SWCNT) is shown. Also, the effect of the coating composition on its electrical conductivity and heating capacity is researched.*

Полимерное электронагревающееся покрытие представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из связующего, пластификатора, пигмента, функциональных добавок, а также наполнителя [1], в роли которого выступают ОУНТ. Графеновые нанотрубки (или ОУНТ), представляя собой свернутые в трубку графеновые плоскости. Данный аддитив является универсальным, поскольку уникальные физические свойства дают возможность улучшить удельные свойства 70% базовых материалов [2]. На рисунке 1 приведено СЭМ-изображение продукта TUBALL™ 5% со связующей эпоксидной смолой.

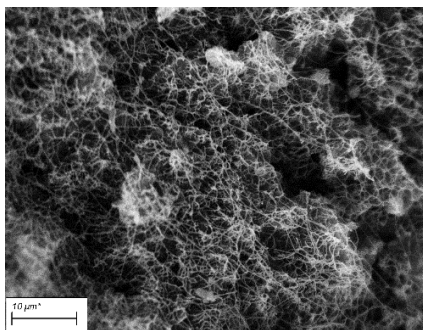


Рис. 1 – СЭМ-изображение продукта TUBALL™ 5% со связующей эпоксидной смолой

На рисунке 1 наблюдается формирование электропроводящей сетки ОУНТ TUBALL™ в эпоксидной смоле, вероятно это объясняется плот-

ной сеткой сшивок вокруг нанотрубки с олигомерами эпоксидных групп. В данном композите на основе ОУНТ наблюдается улучшение механических и электропроводящих свойств. Такие материалы находят применение в антистатических покрытиях, где сопротивление достигает  $10^6$ - $10^9$  Ом/кв [3] и в электропроводящих покрытиях с сопротивлением от  $10^4$  Ом/кв и менее. Так, электронагревающиеся покрытия на основе ОУНТ являются перспективными для применения в таких областях, как антиобледенительные покрытия и нагревающиеся элементы интерьера [1,3-5].

Целью данной работы является разработка и оптимизация рецептов электропроводящих покрытий, а также методов их нанесения.

В данной работе исследовано влияние различных связующих, таких как акриловая эмульсия, полиэфирная и эпоксидная смола. Исследования электронагревающихся полимерных покрытий на основе ОУНТ TUBALL™ показали, что с ростом концентрации ОУНТ TUBALL™ и увеличением толщины нанесения смеси на подложки, снижается сопротивление поверхности образцов и соответственно растет температура нагрева. Ниже представлены результаты исследований, где к электродам приложена разность потенциалов 118 В (условия теплоотвода - свободная конвекция воздуха над горизонтально размещенной пленкой ПЭТ толщиной 195 мкм).

На рисунке 2 приведена диаграмма зависимости сопротивления поверхности образца на основе эпоксидной смолы от содержания ОУНТ TUBALL™ в покрытии с толщиной нанесения смеси 200 мкм.

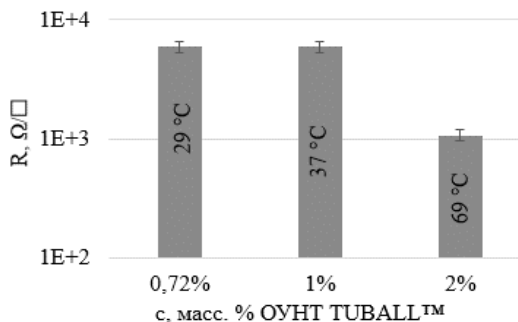


Рис. 2 - Зависимость сопротивления поверхности образца на основе эпоксидной смолы от содержания ОУНТ TUBALL™ в покрытии с толщиной нанесения смеси 200 мкм

По диаграмме (рисунок 2) видно, что чем больше содержание ОУНТ TUBALL™ в покрытии (больше вязкость), тем меньше сопротивление и больше температура, соответственно. Покрытие, обеспечивающее мак-

симальный нагрев наблюдается с 2% содержанием ОУНТ TUBALL™ при сопротивлении поверхности образца равном  $1,1 \cdot 10^3$  Ом/кв.

В таблице 1 представлен анализ покрытий с различными связующими и их значениями теплопроводностей.

**Таблица 1 – Анализ покрытий с различными связующими**

	$\lambda$ связующего, Вт/м·К	C, масс.% ОУНТ TUBALL™	$T_{\max}$ , °С
Акриловая эмульсия	0,17	1	27
Полиэфирная смола	0,22		36
Эпоксидная смола	0,59		69

Покрытия на основе эпоксидной смолы и ОУНТ TUBALL™ демонстрируют наиболее эффективный нагрев до 69 °С. Это может быть связано с тем, что эпоксидная смола является наиболее теплопроводящим типом данных связующих.

Также был создан полимерный электронагревающийся прототип на основе эпоксидной смолы и ОУНТ TUBALL™ размером 42×42 см<sup>2</sup> (рис. 3), а также использовался тепловизор для наглядного представления процесса нагрева в полимерных покрытиях, где виден равномерный температурный профиль.

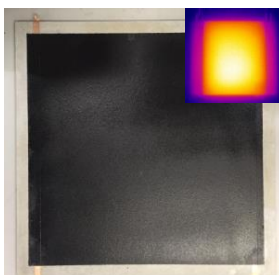


Рисунок 3 – Полимерный электронагревающийся прототип

Представленные результаты исследований показали возможность применения ОУНТ и различных связующих для создания электронагревающих покрытий. В зависимости от типа связующего, наблюдается разная способность к нагреву покрытий, что может быть связано с тем, что каждое связующее обладает разной теплопроводностью, а также

данные покрытия могут быть применены в различных областях, в зависимости от варьирования требований.

Дальнейшие работы будут включать в себя использование наполнителей для улучшения теплопроводности покрытий.

Литература:

1. Из чего состоит краска? [Электронный ресурс] / Авторы справочника // Система краски, 2015. — Режим доступа: [https://www.tikkurila.ru/o\\_kontserne\\_tikkurila/nauka\\_i\\_proizvodstvo/iz\\_chemo\\_sostoit\\_kraska](https://www.tikkurila.ru/o_kontserne_tikkurila/nauka_i_proizvodstvo/iz_chemo_sostoit_kraska). – (Дата обращения: 05.10.2019).
2. Что такое графеновые нанотрубки? [Электронный ресурс] / Авторы сайта // Графеновые нанотрубки, 2020. — Режим доступа: <https://ocsial.com/ru/nanotubes/>. – (Дата обращения: 27.09.2020).
3. Flexible carbon nanotube/polyurethane electrothermal films / J. Luo, H. Lu, Q.Zhang, Y. Yao, M. Chen, Q. Li // Carbon. – 2016. – P. 16-25.
4. Study of electric heating effects on carbon nanotube polymer composites / K. Chu, D.-J. Yun, D. Kim, H. Park, S.-H. Park // Organic electronics. – 2014. – Vol. 15. – P. 2734-2741.
5. Антистатическое покрытие пола [Электронный ресурс] / Авторы справочника // Справочник - как сделать пол, 2019. — Режим доступа: <https://pol-spec.ru/raznoe/antistaticheskoe-pokrytie-pola.html>. – (Дата обращения: 10.11.2019).

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ РАЗНОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ НАПЛАВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВОЙНОГО ЭЛЛИПСОИДА**

**А.С. Федорино, А.А. Никулина**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [Nastiy1999@gmail.com](mailto:Nastiy1999@gmail.com)**

*В работе представлены результаты моделирования структуры и температурных полей разнородных соединений при дуговой наплавке неплавящимся вольфрамовым электродом. Задача определения температурных полей в материале решалась с использованием двойного эллипсоида в качестве источника тепла в программном комплексе Sysweld.*

*The paper presents the results of modeling the structure and temperature fields of dissimilar joints in arc surfacing with a nonconsumable tungsten electrode. The problem of determining the temperature fields in the material was solved using a double ellipsoid as a heat source in the Sysweld software package.*

Наплавка является одним из основных методов восстановления поверхностного слоя деталей и конструкций, а также используется для придания новых функциональных свойств изделию. Для получения качественного наплавленного слоя необходимо учитывать множество факторов: силу тока и напряжения дуги, полярность и род тока, количество слоев и квалификацию мастера [1]. Разнородные соединения характеризуются химической и структурной неоднородностью в зоне слияния сталей. С целью сокращения возможных дефектов необходимо провести компьютерную имитацию математической модели наплавки при помощи специальных программных комплексов.

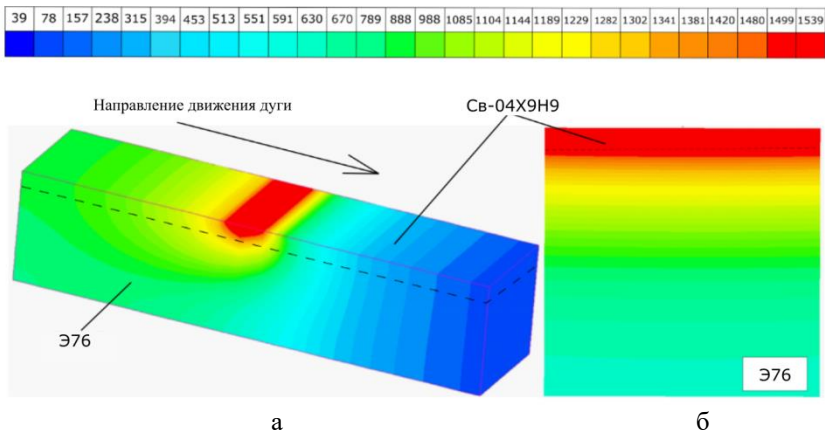
Одна из главных проблем получения соединений из перлитной и аустенитной и феррито-перлитной и аустенитной сталей является их плохая свариваемость – при наплавке образуется хрупкий мартенситный слой или карбидная гряда в объеме переходной кристаллизационной прослойки, уровень легирования металла которой снижается, приближаясь к перлитной стали может произойти хрупкое разрушение соединения [2]. Характер проплавления основного металла определяется степенью перемешивания основного металла с наплавляемым. Увеличение доли основного металла в наплавленном снижает эффективность действия легирующих элементов электродного металла [3]. Таким образом, целью работы является предварительное моделирование структуры и температурных полей разнородных соединений при наплавке.

Рассчитаем температурные поля и структуру полученного соединения в зависимости от толщины наплавляемого слоя и подложки при помощи программного комплекса *Sysweld*. Принимаем толщину слоя эквивалентной толщине шва экспериментальных образцов, полученных при помощи дуговой наплавки неплавящимся вольфрамовым электродом. В программном продукте *Sysweld* из стандартных библиотек были выбраны аналоги используемых материалов, стали Э76 соответствует CF35, стали 20 – S355\_Tempering, а Св-04Х19Н9 – X20Cr13. Следует отметить, что слои наплавлились и будут рассчитаны при различных режимах силы тока: 125 А, 150 и 175 А. Изменяемые параметры тока необходимы для того, чтобы определить, как изменяются в объеме материала нежелательные структуры, такие как, мартенсит, видманштеттов феррит и карбидные гряды. Размеры и данные расчетной функции представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Данные расчетной функции и размеры модели**

Режим	Материал в программе			Сила тока, А	Размеры двойного эллипсоида, мм				P, В т	Размеры модели, мм		
	C1	C2	Bead		af	ar	b	c		a	b	c
1-1	S355	X20Cr13		125	0,2	1	0,1	40	400	25	4,7	5,86
2-1	CF35			150	0,2	1	0,1	40	350	25	4,6	5,85
3-1	CF35			125	0,2	1	0,1	30	230	25	3	5,76
4-1	CF35			175	0,2	1	0,1	50	480	25	6	5,93
5-1	S355			150	0,2	1	0,2	40	420	25	5	6
6-1	S355			175	0,2	1	0,2	50	500	25	6,3	6,3

На рисунках 1 и 2 представлены распределения температур образцов ( $I=175$  А) на поверхности и в сечении материала, полученных методом математического моделирования. Полученные данные позволяют оценить уровень максимальных температур, которые возникают в металле в процессе наплавки. Анализ результатов распределения тепла в материале говорит о том, что при относительно одинаковом тепловом потоке и размерах геометрической модели, температурные поля полностью зависят от материала основы, времени действия источника и толщины наплавляемого шва.



**Рис. 1 – Распределение тепловых полей при режиме 4-1 ( $I = 175$  А): а – на поверхности; б – в сечении**

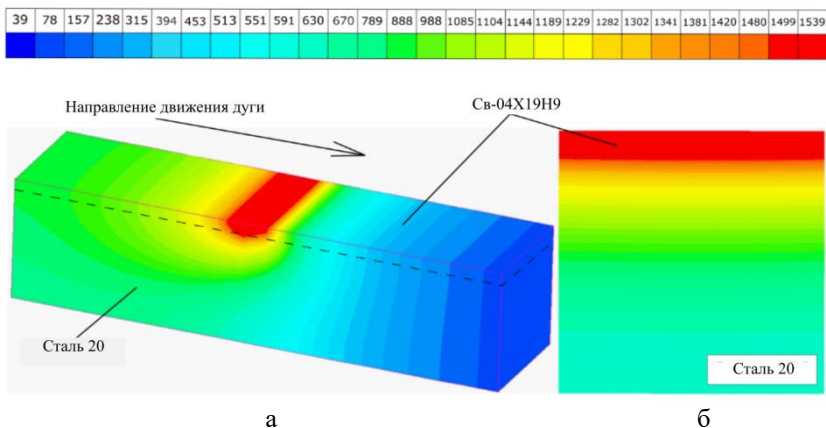


Рис. 2 – Распределение тепловых полей при режиме 6-1 ( $I = 175$  А): а – на поверхности; б – в сечении

На рисунке 3 представлено распределение фаз в сечении образца 4-1 в процессе наплавки. Высокие скорости охлаждения разнородного соединения способствуют образованию преимущественно мартенситной структуры и видманштеттова феррита (до 70 %). Наплавленный слой во всех образцах полностью состоит из аустенита, а на границе разделения сталей возможно диффузионное перемещение углерода из основного материала в наплавленный, поскольку процентное содержание фаз мартенсита и аустенита в той области примерно равно.

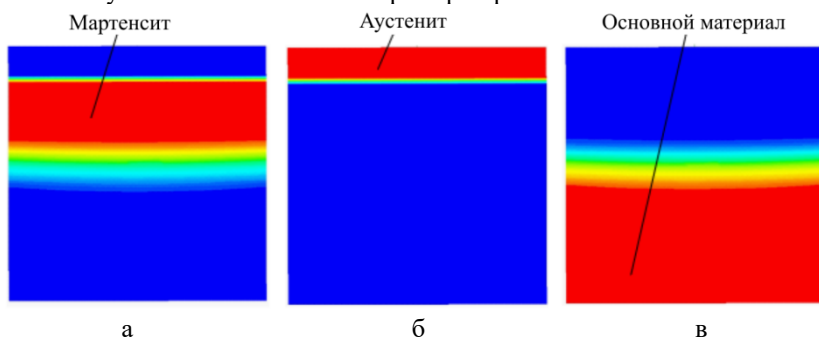


Рис. 3 – Распределение фаз при режиме 4-1 ( $I = 175$  А): а – структура мартенсита; б – структура аустенита; в – основной материал

Полученные результаты и выводы могут быть полезны в области разработки новых и модернизации имеющихся технологических процессов



в области ремонта и восстановления металлических элементов в ходе эксплуатации объектов транспортного строительства в условиях режимов различной интенсивности. Решение задач такого рода позволят оптимизировать процесс наплавки и сварки, проводя натурные испытания лишь для определения свойств материала и проверки модели.

Литература:

1. Соловьев Н.И., Иванова П.М. Моделирование геометрических параметров наплавки низкоуглеродистых сталей // Современные наукоемкие технологии. – 2017. – № 6. – С. 83-87.
2. Готальский Ю.Н. Сварка разнородных сталей. – Киев: «Техника», – 1981. – 184 с.
3. Кравцов Т.Г. Электродуговая наплавка электродной лентой. – М.: «Машиностроение». – 1978. – 168 с.

## **ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЖС6У, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ НАПЛАВКИ**

**А.В. Масс, Р.Р. Хабиров, А.В. Фелюфьянова**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, surlyrockfox@rambler.ru**

*В статье изучается микроструктура жаропрочного никелевого сплава ЖС6У после послойной наплавки с использованием электронного луча. Материал имеет дендритную структуру с матрицей  $\gamma$ -фазы, упрочненной частицами  $\gamma'$  произвольной формы. Наблюдались включения карбидов в междендритном пространстве и по границам кристаллитов. После отжига при 1200 °С в течение 1 часа дендритная структура сохранилась. Вероятно, образовались дисперсные частицы  $\gamma'$  фазы, не видимые при использованном увеличении микроскопа. Морфология и расположение карбидных включений не изменились.*

*The paper studies the microstructure of heat-resistant nickel alloy ZhS6U after layer-by-layer surfacing using an electron beam. The material has a dendritic structure with a  $\gamma$ -phase matrix reinforced with arbitrary-shaped particles  $\gamma'$ . Inclusions of carbides were observed in the interdendritic space and along the boundaries of crystallites. After annealing at 1200 °C for 1 hour, the dendritic structure was preserved. Dispersed  $\gamma'$  particles which are not visible at the used microscope magnification were formed. The morphology and location of carbides did not change.*

Температура газов в камере сгорания газотурбинного двигателя (ГТД) определяет его коэффициент полезного действия. В последнее время наблюдается тенденция по увеличению рабочей температуры

ГТД. Одними из наиболее нагруженных деталей являются лопатки двигателя, которые подвергаются давлению газового потока, растяжению под действием центробежных сил и нагреву до высоких температур. Поэтому материал лопаток должен обладать высоким пределом длительной прочности и сопротивляться коррозии в условиях нагрева [1].

Основным материалом для изготовления турбинных лопаток на сегодняшний день являются жаропрочные никелевые сплавы. ЖС6У относится к литейным дисперсионно-твердеющим никелевым сплавам. Он состоит из  $\gamma$ -фазы (высоколегированный твердый раствор никеля), интерметаллидной фазы  $\gamma'$ , дисперсных карбидов вольфрама, титана, хрома и боридов. Сплав имеет равноосную структуру и плотность 8,4 г/см<sup>3</sup> [2].

В данной работе исследованы типы образцов, изготовленных методом электронно-лучевой наплавки. Подложкой для материала проволоки служила стальная пластина из AISI 321. Проволока состояла из шихты, содержащей легирующие элементы сплава ЖС6У в стехиометрическом соотношении, завёрнутой в оболочку из никелевой ленты. Источником энергии являлся электронный луч, недостатком использования которого является необходимость применения вакуумной камеры, но несравненным преимуществом – высокая скорость наплавки. Для снятия внутренних напряжений после кристаллизации, гомогенизации дендритной структуры и формирования оптимальной микроструктуры проводили термическую обработку полученного образца в муфельной печи. Так как сплав ЖС6У отличается высокой рабочей температурой, для него применяется высокотемпературный отжиг при 1210 °С в течение 1 часа. Во избежание возникновения термических напряжений в материале охлаждение после отжига проводилось с низкой скоростью вместе с печью [3].

Для исследования влияния термической обработки на микроструктуру материала были проведены металлографические исследования образцов до и после термической обработки методом оптической и растровой электронной микроскопии.

На рисунке 1, а представлена микрофотография образца после наплавки без термической обработки. В результате последовательной наплавки в структуре материала заметно слоистое строение и характерные для литого состояния дендриты. Матрица материала представлена  $\gamma$ -твёрдым раствором с включениями дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы произвольной формы. Известно [3], что с увеличением когерентности решетки фаз  $\gamma$  и  $\gamma'$ , форма частиц последней приближается к кубической. При этом улучшается стабильность механических свойств сплава при высоких температурах.

На границах кристаллитов и в междендритных промежутках наблюдаются карбидные включения различной морфологии, характерные для сплава ЖС6У. Согласно [3] частицы, выделившиеся на границах кристаллитов, могут соответствовать карбидам типа  $M_{23}C_6$  и  $M_6C$ . Эти фазы имеют высокую твердость и увеличивают хрупкость материала, поэтому их наличие нежелательно. Первичные карбиды типа  $MC$ , расположенные в междендритном пространстве, способствуют дисперсионному упрочнению сплава.

Таким образом, оптимальная структура сплава ЖС6У должна состоять из матрицы  $\gamma$ -твердого раствора, упрочнённого большим количеством дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы кубической формы. Также положительное влияние на механические свойства оказывают дисперсные карбиды типа  $MC$  сферической формы, расположенные внутри зёрен.

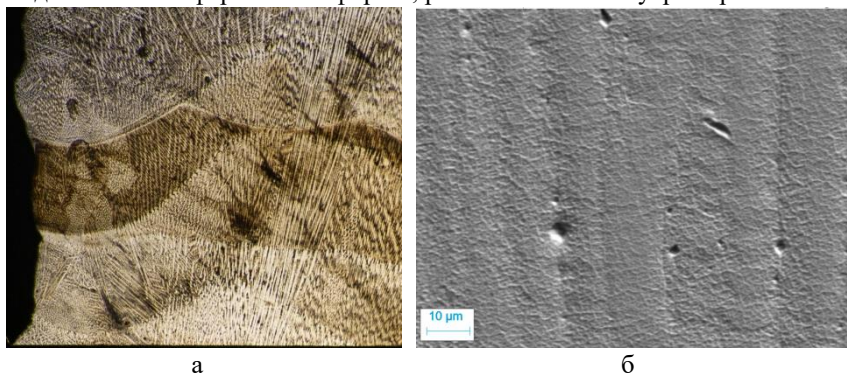


Рис. 1 – Микроструктура образца до отжига: а – на световом микроскопе, б – на растровом электронном микроскопе

Установлено, что после высокотемпературного отжига в сплаве сохраняется дендритная структура (рисунок 2). Наблюдается увеличение размера междендритных промежутков в результате активной диффузии атомов при отжиге. Частицы  $\gamma'$ -фазы в структуре не видны. Можно сделать вывод, что в результате термической обработки выделяются мелкодисперсные частицы  $\gamma'$ , не заметные при данном увеличении. Снижение размера частиц должно привести к увеличению длительной прочности материала [4]. Отжиг не оказал значительного влияния на морфологию, размер и распределение карбидных частиц в сплаве.

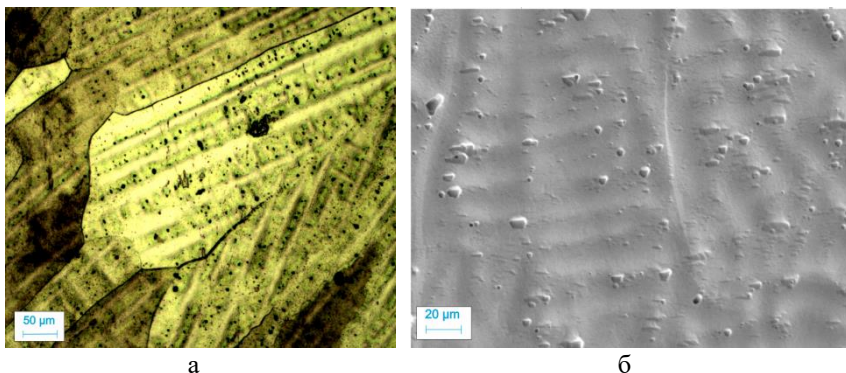


Рис. 2 – Микроструктура образца после отжига: а – на световом микроскопе, б – на растровом электронном микроскопе

По результатам проведенных исследований было установлено, что структура жаропрочного сплава ЖС6У, нанесённого на подложку методом послойной наплавки, состоит из компонентов, характерных для данного материала в литом состоянии. Образец имеет слоистое строение с ярко выраженными дендритными кристаллами. Наблюдается выделение дисперсных частиц  $\gamma'$ -фазы в матрице  $\gamma$ -твёрдого раствора, также заметны карбидные частицы в междендритных промежутках и на границах кристаллитов. В результате отжига при  $1210\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 час дендритное строение сплава сохранилось, но увеличение междендритных промежутков говорит о протекании диффузионных процессов. Отсутствие в структуре фазы  $\gamma'$  может свидетельствовать о выделении мелкодисперсных частиц данной фазы при отжиге. Форма и размер карбидных включений в материале не изменились.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности высокотемпературного отжига для термообработки сплава ЖС6У, полученного послойной наплавкой. Необходимо изучить влияние отжига с большей продолжительностью выдержки и большей скоростью охлаждения на микроструктуру материала.

*Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.*

#### Литература:

1. Каблов Е. Н. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой / Е.Н. Каблов, И.Л. Светлов, Н.В. Петрушин /Материаловедение. – 1997. – №. 4. – С. 32-39;

2. *Рогов В. А.* Материаловедение и технология конструкционных материалов. Штамповочное и литейное производство: учебник для вузов / В. А. Рогов, Г. Г. Позняк. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2018. — 330 с.

3. *Кишкин С. Т.* Литейные жаропрочные сплавы на никелевой основе / С.Т. Кишкин, Г.Б. Строганов, А.В. Логунов / М.: Машиностроение. — 1987. — 116 с.

4. *Sims C. T.* Superalloys II / C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel / New York: Wiley, 1987. — P. 198.

## **ОТРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНЕСЕНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ ОБМАЗОК**

**Г.В. Хамгушкева, В.А. Батаев**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, g,h1111@yandex.ru**

*Данная работа посвящена подбору компонентов и их концентрации в борсодержащих обмазках для получения высококачественного упрочненного слоя высокоэнергетическими методами. В качестве упрочняющего компонента был использован аморфный бор.*

*This work is devoted to the selection of components and their concentration in boron-containing pastes to obtain a high-quality hardened layer by high-energy methods. Amorphous boron as a strengthening phase was used.*

Детали цилиндрической формы широко используются в различных отраслях промышленности, например, втулки и валы в узлах машин. Решающую роль в обеспечении высокой надежности данных деталей играют поверхностные и подповерхностные слои, являющиеся по условиям работы наиболее нагруженными и самыми ответственными зонами. Материалами данных деталей обычно являются конструкционные углеродистые стали, которые требуют дополнительного упрочнения.

Для обеспечения требуемой прочности применяются различные методы поверхностного упрочнения. Одним из методов является химико-термическая обработка (ХТО) с нанесением обмазок и суспензий, но ХТО длительный процесс, который может достигать до нескольких десятков часов и получаемый слой является незначительным, поэтому чтобы ускорить процесс упрочнения можно применить высокоэнергетические методы, которые более эффективные, но, чтобы осуществить подбор режимов для наплавления необходимо подготовить состав обмазки, который был взят по аналогии из ХТО.

Метод упрочнения деталей токами высокой частоты основан на том, что если в переменное магнитное поле, создаваемое проводником-индуктором, поместить металлическую деталь, то в ней будут индуцироваться вихревые токи, вызывающие нагрев металла. Чем больше частота тока, тем тоньше получается закаленный слой. Схема обработки представлена на рисунке 1 [1].

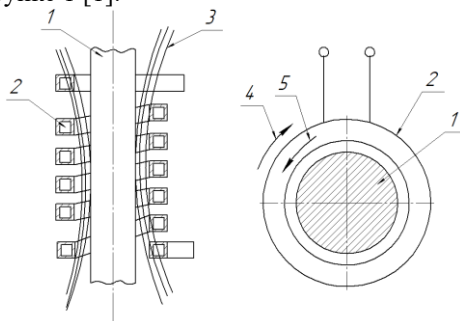


Рисунок 1 – Схема индукционного нагрева: 1 – нагреваемая деталь; 2 – виток индуктора; 3 – магнитные силовые линии; 4 – направление тока в индукторе; 5 – направление тока в детали

Дальнейшие исследования включают использование стальных цилиндров в качестве материала основы. В состав обмазки входит порошок аморфного бора, который равномерно перемешивается с порошком железа и флюсом в постоянном соотношении. Данная смесь смешивается с ПАВом и силикатным клеем до пастообразного состояния. Концентрация ПАВА к клею используется в разном соотношении.

В дальнейшем планируется подобрать компоненты и их концентрации в обмазке для обеспечения высокого качества упрочненного слоя, провести обработку поверхности стали с нанесенными обмазками с помощью обработки ТВЧ, исследование микроструктуры с использованием световой микроскопии, провести рентгенофазовый анализ, а также измерить микротвердость полученных слоев.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № проекта 19-33-90201. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ССМ НГТУ.

#### Литература:

1. Зенин Б.С. Современные технологии модифицирования поверхности и нанесения покрытий : учеб. пособие / Б.С. Зенин, Б.Б. Овечкин – Томск : ТПУ – 2008. – 75 с.

## УСТАНОВЛЕНИЕ РОЛИ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ МWCNT/BN В ПОЛИФАЗНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ

Хань Лян, Ю.А. Мировой, С.П. Буякова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г.Томск  
fiercehan0108@gmail.com

*В работе рассмотрены керамические композиты на основе диборида циркония, карбида кремния, нитрида бора и углеродных нанотрубок, исследованы свойства, полученных методом горячего прессования композитов, а также приведены рентгенофазовые исследования полученных образцов. Установлено, что добавление многостенных углеродных нанотрубок в состав исследуемых композитов приводит к увеличению их свойств.*

*In this work, ceramic composites based on zirconium diboride, silicon carbide, boron nitride and carbon nanotubes are considered, properties after hot pressing are investigated, and X-ray phase studies of the samples obtained are presented. It was found that the research results showed the effectiveness of the selected processing method for obtaining enhanced properties in the investigated ceramic composites. The relevance of the work is the introduction of the low-modulus component BN, CNT, into the high-modulus matrix provides the implementation of the Cook-Gordon mechanism.*

Полифазные керамические композиты благодаря их высокой температуре плавления, хорошей износостойкости и высокой твердости находят все более широкое применение во многих отраслях промышленности [1]. Создание полифазной структуры в керамиках в первую очередь направлено на увеличение их ударной вязкости. Известно, что керамические материалы обладают имманентной хрупкостью. Низкая ударная вязкость является основной причиной низкой надежности керамик [2-3]. Один из механизмов эффективного улучшения ударной вязкости - механизм бифуркации или полной остановки трещин на относительно слабых внутренних границах раздела между матрицей и армирующими компонентами в гетеромодульной керамике (механизм Кука-Гордона). В керамических композитах часто наблюдается одновременное увеличение твердости и вязкости объемной доли высокомодульных включений, что связано с появлением механизмов диссипации энергии вершины трещины (трансформационное упрочнение, отклонение трещины на включениях, микрорастрескивание, мостикование), отсутствующих в монофазных керамиках без фазовых превращений. [4]

Цель исследований данной работы – получение полифазных гетеромодульных керамических композитов  $ZrB_2-SiC-BN-CNT$ , изучение их структуры и свойств.

В качестве исходных компонентов использованы порошки  $ZrB_2$  (средний размер частиц  $\langle d \rangle = 2.9 \mu m$ ),  $SiC$  (средний размер частиц  $\langle d \rangle = 5.5 \mu m$ ),  $h$ -BN (средний размер частиц  $\langle d \rangle = 6.0 \mu m$ , и многостенные углеродные нанотрубки MWCNT. Основными компонентами в составе композитов являлись порошки  $ZrB_2$  и  $SiC$ , с добавлением BN 5 vol.% и MWCNT 1 vol.%, ZSB5( $ZrB_2$ - $SiC$ -BN); ZSC1( $ZrB_2$ - $SiC$ - MWCNT); ZSB5C1( $ZrB_2$ - $SiC$ -BN- MWCNT). Порошки  $ZrB_2$ ,  $SiC$ , BN, CNT смешивали в планетарной мельнице. Образцы керамических композитов  $ZrB_2$ - $SiC$ -BN-CNT были получены горячим прессованием порошковых смесей в атмосфере аргона при давлении 19 МПа с изотермической выдержкой в течение 15 мин при температуре 1900 °С. Данные о морфологии порошковых смесей и структуре композитов были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega 3 при ускоряющих напряжениях 20 и 30 кВ в режимах обратного рассеяния и вторичных электронов. Анализ фазового состава исходных порошков и композитов был проведен по дифрактограммам, полученным с использованием монохроматического  $CuK\alpha$ -излучения в диапазоне углов дифракции  $2\theta = 10 - 120^\circ$ . Твердость композитов определена при индентировании пирамиды Berkovich HBerk с нагрузкой 500 мН.

Измеренные плотность и твердость всех полученных композитов представлены в таблице 1. РЭМ-изображения образцов показаны на рисунке 1.

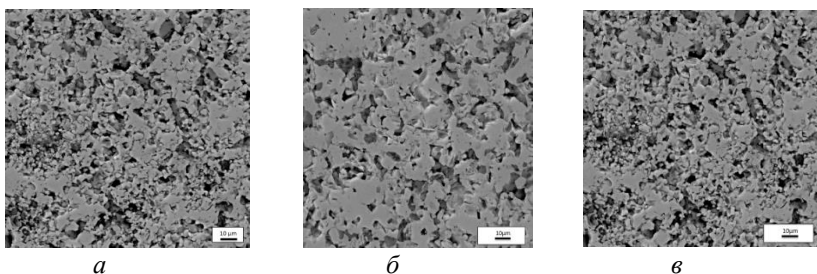


Рис.1 - РЭМ изображения образцов: *a* - ZSB5; *б* - ZSC1; *в* - ZSB5C1



**Таблица 1 - Свойства полученных образцов**

Материал исследования	Теоретическая плотность(г/см <sup>3</sup> )	Практическая плотность(г/см <sup>3</sup> )	Относительная плотность, %	Твердость (ГПа)
ZSB5	5.48	5.37	0.98	26.44±0.3
ZSBC1	5.62	5.46	0.97	40.59±0.4
ZSB5C1	5.48	5.36	0.98	28.28±0.2

Плотность и твердость композита с содержанием 1об.%CNT, ZSBC1, составляет 5.37 г/см<sup>3</sup> и 40.59±0.4 ГПа. Твердость ZSBC1 в 1.53 и 1.44 раза выше чем у композитов ZSB1 и ZSB5C1, а плотности композитов имеют близкие значения, в сравнении с другими компонентами. Относительная плотность всех полученных образцов близка к теоретической. Анализ снимков полированных поверхностей композитов показал, что, полученные образцы имеют однородную структуру. По результатам рентгенофазового исследования керамических композитов ZSB5, ZSC1 и ZSB5C1 не наблюдаются фазовые превращения.

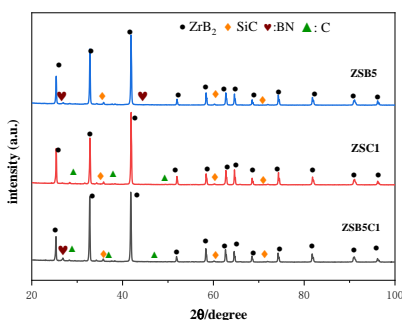


Рис.2 - Рентгеновская дифрактограмма образцов

**Заключение.** Основным результатом данного исследования является сравнительный анализ относительной плотности и твердости всех образцов. Установлено, что композиты ZSC1 с содержанием 1% MWCNT имеют наибольшую твердость 40.59±0.4 Гпа, по сравнению с композитами состава ZSB5 и ZSB5C1.

В целом, выполненные исследования подтверждают возможность использования керамических композитов, где введение вторичных низкокомодульных фаз реализуют механизм, препятствующий распространению трещин.

нию трещин в хрупких материалах. Будущие исследования будут направлены на исследование механические свойства композитов.

Литература:

1. *Squire, T.H., Marschall, J.*, Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications, J. Eur. Ceram. Soc., 2010, vol. 30, pp. 2239–2251.
2. *Zhang, X., Li, W., Hong, C., Han, W.*, Microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-based composites reinforced and toughened by zirconia, Int. J. Appl. Ceram. Tech., 2008, vol. 5, no. 5, pp. 499–504.
3. *Lu, Y., Zou, J., Xu, F., Zhang, G.-J.* Volatility diagram of ZrB<sub>2</sub> - SiC-ZrC system and experimental validation. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(8), 3627–3635.
4. *А. С. Буяков, Ю. А. Мировой, С. П. Буякова* Влияние низкомолекулярных включений bp на свойства у-тзр керамики //Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. сварка. Инновации: материалы междунар. симпозиума, – Минск, 2019. – С. 2. – С.444-445.

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – НОВОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Д.З. Цыдыпылов<sup>1,2</sup>, Н.В. Косова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, [tsydypylovdima@gmail.com](mailto:tsydypylovdima@gmail.com)

*Исследованы условия механохимического синтеза, кристаллическая структура и электрохимические свойства нового анодного материала TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. При его циклировании со скоростью 0.1C в диапазоне рабочих напряжений 3.0–1.0 В начальная разрядная емкость составляет 236 мАч/г. Установлено уменьшение емкости при понижении нижнего предела напряжения. Методом гальваностатического прерывистого титрования рассчитаны коэффициенты диффузии Li<sup>+</sup> в ходе разряда/заряда.*

*The conditions of mechanochemical synthesis, crystal structure and electrochemical properties of a new anode material TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> were investigated. TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> shows an initial discharge capacity of 236 mAh/g at 0.1C rate within voltage range of 3.0–1.0 V. The decrease in capacity was found when the lower cut-off voltage is reduced. The diffusion coefficient of the Li<sup>+</sup> during charge/discharge was calculated by GITT.*

В работе исследован ниобат титана TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (TNO) в качестве нового анодного материала для литий-ионных аккумуляторов [1]. Его рабочий

потенциал выше 1 В, что предполагает отсутствие образования SEI, как в случае с графитом. Изменение объема элементарной ячейки TNO в ходе циклирования составляет 9,2 %, что ниже по сравнению с другими известными анодами, например, с кремнием, который увеличивает объем в 4 раза. Удельная емкость TNO в два раза превосходит емкость  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Таблица 1).

**Таблица 1 – Характеристики анодных материалов**

Материал анода	$U_{\text{раб}}$ , В отн. $\text{Li}/\text{Li}^+$	$Q_{\text{теор}}$ , мАч/г	Недостатки
С(графит)	0,15–0,25	372	Образование SEI
Si	0,3–0,4	4010	Сильное изменение удельного объема, разрушающее электрод
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1,55	175	Низкая электронная и ионная проводимость
$\text{TiNb}_2\text{O}_7$	1,64	387,6	Низкая электронная и ионная проводимость

Твердофазный синтез TNO, как правило, проводят при высоких температурах в течение длительного времени (1000-1400 °С, 12-24 часов) [2]. Цель данной работы состояла в исследовании условий механохимически стимулированного твердофазного синтеза TNO, его кристаллической структуры и электрохимических свойств.

Синтез проводили с использованием  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в качестве реагентов путем их предварительной механической обработки в планетарной мельнице АГО-2 (900 об/мин) в течение 5 минут и последующего отжига на воздухе при 1000°С в течение 4 часов.

Фазовый состав и структуру продукта исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance. TNO кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр.  $C2/m$ . Уточнение параметров элементарной ячейки проводили по методу Ритвельда с помощью программы GSAS (Рисунок 1а).

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована морфология образца TNO (Hitachi S-3400N). По данным СЭМ, частицы имеют округлую форму диаметром ~500 нм, наблюдается и достаточно узким распределением частиц по размерам (Рисунок 1б).

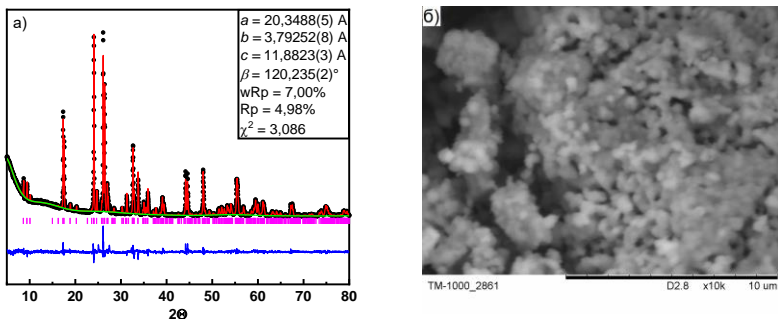


Рис. 1 – Дифрактограмма (а) и микрофотография (б) образца  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

Электрохимические свойства изучали в электрохимических ячейках с противозлектродом из металлического лития. Исследуемый электрод состоял из TNO и сажи (П277) в соотношении 80:20 по массе. Сборку ячеек типа Swagelok проводили в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Стекловолоконный сепаратор Whatman, Grade GF/C смачивали 1M раствором соли  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната с диметилкарбонатом в соотношении 1:1 по массе в качестве электролита. Циклирование ячеек проводили в гальваностатическом режиме в пределах напряжений 3,0–1,0 В при скорости 0,1С, соответствующей полному разряду(заряду) ячейки за 10 часов, на установке Bio-Logic Science Instruments BCS-805. На кривых циклирования наблюдается плато при 1,6 В, при котором (де)интеркаляция лития протекает по двухфазному механизму. На начальном и конечном участках кривых процесс протекает по механизму твердых растворов (Рисунок 2а). На кривых дифференциальной емкости присутствует три пика, относящиеся к трем окислительно-восстановительным парам:  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$  и  $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ . С ростом числа циклов разница между соответствующими окислительными и восстановительными пиками возрастает (от 0,18 В после первого цикла до 0,96 В после 50-го цикла), а их интенсивность становится меньше (Рисунок 2б).

Первичная разрядная емкость составляет 270 мАч/г, а зарядная емкость – 236 мАч/г. При последующем циклировании обратимая емкость снижается и после 50 циклов составляет 120 мАч/г (Рисунок 2в). Кулоновская эффективность близка 100%. Снижение емкости можно объяснить отсутствием высокопроводящего углеродного покрытия и недостаточной проводимостью электрода. Для увеличения емкости был расширен интервал напряжения путем постепенного понижения нижнего напряжения на 0.1 В. Однако оказалось, что при этом наблюдается рост

сопротивления, что вызвано протеканием побочных реакций электрода с электролитом, и удельная емкость TNO снижается (Рисунок 2г).

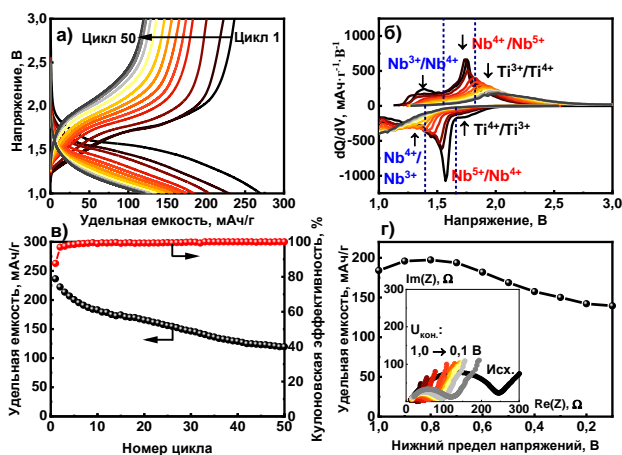


Рис. 2 – Кривые циклирования (а), кривые дифференциальной емкости (б), зависимость удельной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла (в), удельная емкость и спектры электрохимического импеданса в зависимости от нижнего предела напряжений (г) для  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$

Исследование изменения коэффициента диффузии ионов лития в ходе процессов заряда/разряда проводили методом гальваностатического прерывистого титрования (ГИТТ). Значения коэффициента диффузии находятся в интервале от  $1 \cdot 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  до  $5 \cdot 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Минимальное значение соответствует плато при 1.6 В (Рисунок 3).

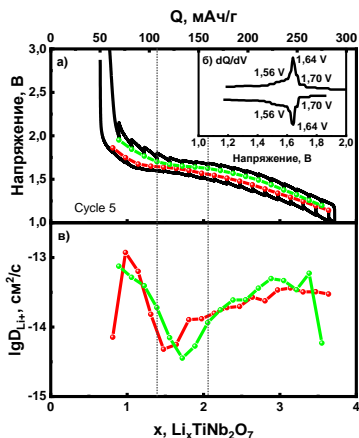


Рис. 3 – Кривая GITT с равновесной кривой циклирования (а), равновесная кривая дифференциальной емкости (б), зависимость коэффициента диффузии  $\text{Li}^+$  от  $x$  в  $\text{Li}_x\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (в)

Таким образом, показано, что использование МА ускоряет процесс синтеза TNO. Полученный продукт является однофазным и кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр.  $C2/m$ . Первичная разрядная емкость составляет 270 мАч/г, а зарядная емкость – 236 мАч/г. Понижение нижнего напряжения циклирования приводит к усилению побочного взаимодействия TNO с электролитом и ростом сопротивления. Определено изменение коэффициента диффузии ионов лития в ходе циклирования; среднее значение  $D_{\text{Li}}$  составляет  $1 \cdot 10^{-13}$  -  $5 \cdot 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ .

#### Литература:

1. New anode framework for rechargeable lithium batteries / J.-T. Han, Y.-H. Huang, J.B. Goodenough // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23., iss. 8 – P. 2027–2029. – doi: 10.1021/cm200441h.
2. Low-strain titanium-based oxide electrodes for electrochemical energy storage devices: design, modification, and application / C.-A. Zhou, Z.J. Yao, X.H. Xia, X.L. Wang, C.D. Gu, J.P. Tu // *Materials Today Nano*. – 2020. – Vol. 11., N 100085. – doi: 10.1016/j.mtnano.2020.100085.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНОГО КРИСТАЛЛА GaSe ЭЛЕМЕНТАМИ СЕРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 1550 НМ

О.Н. Шевченко

Новосибирский государственный технический университет,  
shewchenko.lesia@yandex.ru

*Исследована эффективность детектирования терагерцового излучения в кристаллах GaSe с различной степенью легирования S: 0, 1, 5, 6, 8, 11 % атомных масс с помощью фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны 1550 нм. Их оптические свойства сравнены со свойствами кристалла GaAs. Показано падение чувствительности детектора на основе GaSe с ростом вхождения серы в составе кристалла.*

*The efficiency of THz radiation detection in GaSe crystals with various degrees of doping S: 0, 1, 5, 6, 8, 11 % atomic masses using femtosecond laser pulses with a wavelength of 1550 nm is investigated. Their optical properties are compared with those of a GaAs crystal. The sensitivity of the GaSe-based detector is shown to decrease with the increase in the occurrence of sulfur in the crystal.*

Терагерцовый диапазон частот электромагнитного спектра излучения находится в интервале от 0,1 до 10 ТГц и соответствует длинам волн от 3 мм до 30 мкм.

Исследования в области ТГц спектроскопии открывают возможности для решения широкого спектра задач фундаментальной науки и техники в области биологических и медицинских исследований, систем безопасности, а также для измерения диэлектрических свойств материалов, перспективных для применения в данном диапазоне.

Особый интерес для инженерии устройств прикладной оптики в ТГц диапазоне частот представляет разработка эффективных детекторов излучения методами нелинейной оптики. Для достижения данной цели необходим не только поиск новых эффективных нелинейных кристаллов, но и изучение физических свойств уже известных как элементов системы детектирования.

Одним из распространенных материалов для задач генерации и детектирования излучения в среднем и дальнем ИК диапазонах, в том числе субтерагерцовом, является нелинейный кристалл GaSe. Однако, в некоторых работах сообщается об использовании GaSe в качестве детектора ТГц излучения [1]. Это связано с более высоким электрооптическим коэффициентом  $r_{22} = 14,4$  пм/В [3] в сравнении с распространенным ZnTe, обычно используемым для детектирования ТГц излучения на

длине волны 800 нм. Несмотря на такие положительные свойства GaSe, как широкий (0,62 – 20 и  $\geq 50$  мкм) диапазон спектральной прозрачности [1], высокая теплопроводность и др., в чистом виде кристалл также обладает почти нулевой твердостью по шкале Мооса и большим количеством дефектов и макродефектов. Таким образом, литературные данные о параметрах нелегированного GaSe значительно разнятся, и объективная оценка перспектив применения данного нелинейного кристалла становится затруднительной.

Легирование GaSe изовалентными химическими добавками позволяет модифицировать механические, оптические и иные физические свойства кристалла. В качестве легирующих элементов принято использовать S, Al, Te, Er, In, причем для каждого элемента должен существовать свой оптимальный уровень легирования, при котором будут достигнуты наилучшие характеристики системы детектирования.

В настоящее время львиная доля публикаций, посвящённая использованию GaSe для генерации и детектирования ТГц волн, содержит данные о преобразовании длин волн в окрестности 0,8 мкм [4, 5, 8, 9], 1 мкм [6, 7, 10], 2 мкм [12] и 10 мкм [11]. Однако применение данного кристалла в телекоммуникационном диапазоне (1550 нм), перспективном для радиофотоники, остается малоизученным.

Таким образом, целью данной работы является определение оптимальной степени легирования кристалла GaSe элементом серы для задачи детектирования ТГц волн с помощью фемтосекундных лазерных импульсов на длине волны 1550 нм.

Для проведения эксперимента в Институте физики твердого тела РАН были изготовлены образцы нелегированного GaSe и легированного серой GaSe<sub>0,7</sub>S<sub>0,3</sub>. Также, в Институте геологии и минералогии СО РАН было изготовлено несколько образцов Ga<sub>50%</sub>Se<sub>50-x%</sub>S<sub>x%</sub>, где x принимает значения: 0, 1, 5, 6, 8, 11. Атомное вхождение серы определялось методом ЭДС СЭМ.

Для нелинейно-оптических исследований в качестве источника излучения был использован фемтосекундный эрбиевый волоконный лазер с генерацией излучения на длине волны 1550 нм. Генератором терагерцового излучения являлся полупроводниковый кристалл InSb в магнитном поле. Регистрация терагерцового излучения основана на эффекте Погкельса. В работе проведено сравнение эффективности детектирования терагерцового поля в вышеупомянутом ряде кристаллов и приведено сравнение с наиболее распространенным детектором для длин волн 1550 нм – кристаллом GaAs.

Предварительные результаты демонстрируют падение чувствительности кристалла детектора на основе GaSe с ростом атомов серы в со-



ставе кристалла, а также падение чувствительности детектора на основе GaSe относительно GaAs в 2,2 раза с учетом потерь на переотражение. Оценки показывают, что в кристалле GaSe<sub>0,7</sub>S<sub>0,3</sub> наблюдается падение значения электрооптического коэффициента до  $r \sim 2,3$  относительно GaSe со значением  $r=12,44$  (для длин волн 1550 нм). Подробные результаты будут представлены в докладе.

Литература:

1. Chu W. – C., Ku S. – A., Wang H. J. Widely linear and non-phase-matched optical-to-terahertz conversion on GaSe:Te crystals // Opt. Lett. – 2012. – Vol. 37. – N 5. – P. 945–947.
2. Оптимальное легирование кристаллов GaSe для нелинейно-оптических применений / Ю. М. Андреев, Е. А. Вайтулевич, К. А. Кох, Г. В. Ланский, В. Ф. Лосев, Д. М. Лубенко, В. А. Светличный, А. Н. Солдатов, А. В. Шайдуко // Известия высших учебных заведений. – 2013. – Т. 56, №11. – С. 37-44.
3. Ching-Wei Chen, Tsung-Ta Tang, Sung-Hui Lin, Jung Y. Huang, Chen-Shiung Chang, Pei-Kang Chung, Shun-Tung Yen, and Ci-Ling Pan. Optical properties and potential applications of  $\epsilon$ -GaSe at terahertz frequencies // J. Opt. Soc. Am. B. – 2009. – Vol. 26. – No9. – P. 58-65.
4. Shin An Ku, Wei-Chen Chu, Chih Wei Luo, Yu. M. Andreev, Grigory Lanskiy, Anna Shaidukoi, Tatyana Izaak, Valery Svetlichnyi, Kaung Hsiung Wu, and T. Kobayashi. Optimal Te-doping in GaSe for non-linear applications // Optics express. – 2012. – Vol. 20. – N 5. – P. 5029 – 5037.
5. Maxim M. Nazarov, Sergey Yu. Sarkisov, Alexander P. Shkurinov and Oleg P. Tolbanov. Terahertz Generation in GaSe<sub>0,71</sub>S<sub>0,29</sub> and GaSe Crystals via eee- and eoo-Type Optical Rectification // IEEE. – 2012.
6. Wei Shi, Yujie J. Ding, Nils Fernelius and F. Ken Hopkins. Observation of difference-frequency generation by mixing of terahertz and near-infrared laser beams in a GaSe crystal // Appl. Phys. Lett 88. – 2006. - doi: 10.1063/1.2177363.
7. Zhiming Rao, Xinbing Wang, Yanzhao Lu. Tunable terahertz generation from one CO2 laser in a GaSe crystal // Optics communications. – 2011. - doi:10.1016/j.optcom.2011.08.009.
8. C. Kübler, R. Huber, S. Tübel, A. Leitenstorfer. Ultrabroadband detection of multi-terahertz field transients with GaSe electro-optic sensors: Approaching the near infrared // Applied Physics Letters. – 2004 – Vol. 85. – N 16. – P. 3360 – 3362.
9. Masatsugu Yamashita, Hideki Takahashi, Toshihiko Ouchi and Chiko Otani. Ultra-broadband terahertz time-domain ellipsometric spectroscopy

copy utilizing GaP and GaSe emitters and an epitaxial layer transferred photoconductive detector // Appl. Phys. Lett. 104, 051103 – 2014.

10. *Wei Shi, Yujie J. Ding, Nils Fernelius, Konstantin Vodopyanov* // Efficient, tunable, and coherent 0.18–5.27-THz source based on GaSe crystal // Optics Letters. – 2002. – Vol. 27. – N 16. – P. 1454 – 1456.

11. *Sergei Ya. Tochitsky, Chieh Sung, Sarah E. Trubnick, Chan Joshi, and Konstantin L. Vodopyanov*. High-power tunable, 0.5–3 THz radiation source based on nonlinear difference frequency mixing of CO<sub>2</sub> laser lines // J. Opt. Soc. Am. B. – 2007. – Vol. 24. – N 9. – P. 2509 – 2516.

12. *Dexian Yan, Yuye Wang, Degang Xu, Pengxiang Liu, Chao Yan, Jia Shi, Hongxiang Liu, Yixin He, Longhuang Tang, Jianchen Feng, Jianqin Guo, Wei Shi, Kai Zhong, Yuen H. Tsang, Jianquan Yao*. High-average-power, high-repetition-rate tunable terahertz difference frequency generation with GaSe crystal pumped by 2 μm dual-wavelength intracavity KTP optical parametric oscillator // Photonics Research. – 2017. – Vol. 5. – N 2. – P. 82 – 87.

## СМЕШАННО-АНИОННЫЕ ЖЕЛЕЗО-НАТРИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЯ КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ОБРАТИМОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ Li<sup>+</sup>

**А.А. Шиндров, Н.В. Косова**

**ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, A.Shindrov@yandex.ru**

*В последние годы в качестве перспективных Na-содержащих катодных материалов рассматривают смешано-анионные соединения. Среди них, ортопирофосфат  $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$  (NFPP) и гидросульфат  $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  (NFSOH) железа и натрия привлекают особое внимание благодаря высоким электрохимическим характеристикам. Исследование электрохимических свойств показывает, что NFPP выделяется большей стабильностью при циклировании и более высоким значением рабочего напряжения (3,2 В), чем NFSOH.*

*Last years, mixed-anion Na-containing compounds are considered as promising cathode materials. Among them, sodium-iron ortho-pyrophosphate  $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$  (NFPP) and hydroxysulfate  $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  (NFSOH) attract a special attention due to their high electrochemical characteristics. The study of electrochemical properties shows that NFP is characterized by higher stability during cycling and higher operating voltage (3.2 V) then NFSOH.*

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) играют важную роль в накоплении энергии и имеют широкий спектр применений,

от портативных электронных устройств до постоянно растущего числа электромобилей и крупномасштабных накопителей энергии [1]. Однако такое широкое использование, а также низкое количество и неравномерное распределение ресурсов лития в земной коре вызывают резкий рост цен на ЛИА. Гораздо более дешевой альтернативой являются натрий-ионные аккумуляторы (НИА) [2]. Благодаря аналогичному механизму действия и более высоким запасам натрия, НИА рассматривают как ближайшую замену ЛИА, особенно в области крупномасштабного хранения энергии. К сожалению, в связи с большим ионным радиусом ионов  $\text{Na}^+$  по сравнению с ионами  $\text{Li}^+$ , обратимая интеркаляция  $\text{Na}^+$  является более затруднительной, что влияет на электрохимические характеристики электродных материалов. Поэтому очень важно преодолеть недостатки НИА, используя при этом преимущества ЛИА. Гибридные натрий/литий-ионные аккумуляторы на основе натрийсодержащих катодов и литийсодержащих анодов демонстрируют улучшенные электрохимические свойства по сравнению с НИА и более низкую стоимость, чем ЛИА. Для гибридных натрий/литий-ионных аккумуляторов с высокой плотностью энергии необходим тщательный выбор катодного материала. В качестве перспективных материалов для обратимой интеркаляции ионов лития могут рассматриваться смешанно-анионные соединения, такие как  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  (NFPP) и  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (NFSOH). NFPP кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой  $Pna2_1$ ; NFSOH кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой  $R-3m$ . В структурах присутствуют трех- (NFPP) и двухмерные пути (NFSOH) для диффузии ионов щелочных металлов. В настоящей работе проведено сравнительное исследование кристаллической структуры и электрохимических свойств NFPP и NFSOH.

Синтез NFSOH и NFPP проводили с использованием гидротермального и механохимически стимулированного твердофазного синтеза соответственно. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), полученные образцы являются однофазными (рисунок 1а, б). Согласно данным сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ), NFPP демонстрирует частицы субмикронных размеров (1-10 мкм) (рисунок 1в), а NFSOH (рисунок 1г) содержит как небольшие частицы, так и агрегаты размером до 100 мкм.

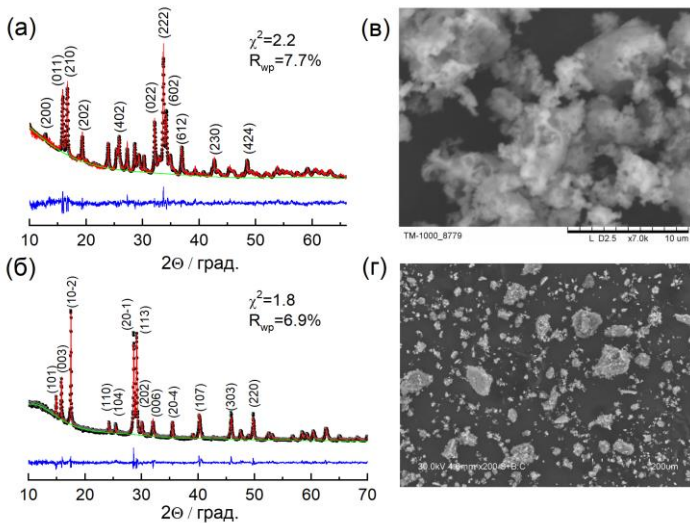


Рис. 1 – Уточненные дифрактограммы и изображения СЭМ образцов NFPP и NFSOH.

Электрохимические свойства NFPP и NFSOH были исследованы с методом гальваностатического циклирования в диапазоне напряжений 2,0-4,0 В (NFSOH) и 2,0-4,5 В (NFPP) (рисунок 2) с использованием литиевого электролита 1М LiPF<sub>6</sub>/EC: DMC (1:1) и металлического лития в качестве анода. При этом образец NFPP был предварительно десодирован в Li ячейке, после чего помещен в новую Li ячейку для дальнейшего циклирования. Разрядные емкости для NFPP и NFSOH равны 106 (Q<sub>теор.</sub> = 129 мА·ч·г<sup>-1</sup>) (C/5) и 113 мА·ч·г<sup>-1</sup> (Q<sub>теор.</sub> = 166 мА·ч·г<sup>-1</sup>) (C/20) соответственно (рисунок 2а). Однако после первого цикла наблюдается резкое падение емкости NFSOH до ~80 мА·ч·г<sup>-1</sup>, которая практически не изменяется при последующем циклировании. Зависимость емкости от скорости циклирования представлена на рисунке 2г. При скорости циклирования C/10 значения емкостей равны 109 мА·ч·г<sup>-1</sup> (NFPP) и 67 мА·ч·г<sup>-1</sup> (NFSOH). Емкости образцов становятся соизмеримыми лишь при высоких скоростях циклирования (5C). Стоит также отметить, что рабочее напряжение NFPP равно 3,2 В, что на 0,5 В выше, чем для NFSOH.

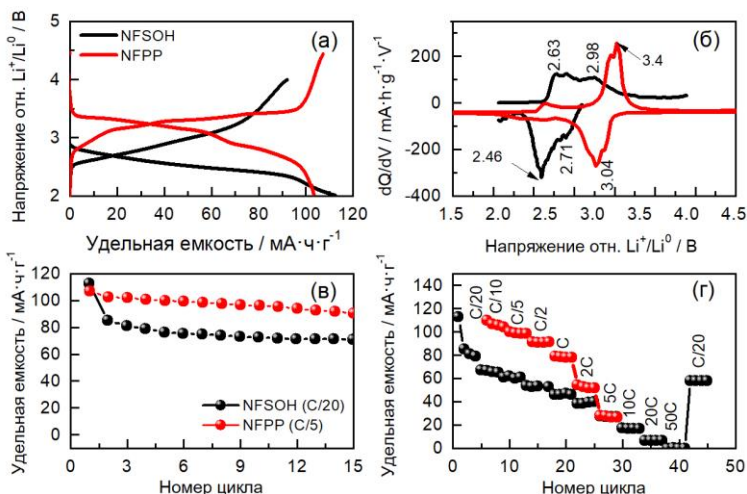


Рис. 2 – Профили заряда/разряда (а), кривые дифференциальной емкости (б), зависимость емкости от номера цикла (в) и скорости циклирования (г) для образцов NFPP и NFSOH.

Такое сильное различие в значения емкости при циклировании, предположительно, заключается в более сильной структурной устойчивости NFPP в процессе обратимой интеркаляции ионов Li.

Различие в потенциале окислительно-восстановительной пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в NFPP и NFSOH свидетельствует о различии ковалентности связи в полианионах [3,4]. Но несмотря на большую электроотрицательность серы по сравнению с фосфором, NFPP демонстрирует значение напряжения больше, чем у NFSOH. Для более подробного объяснения требуется проведение теоретических расчетов.

Основываясь на полученных экспериментальных данных, ортопирофосфат  $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$  является более перспективным катодным материалом для гибридных натрий/литиевых аккумуляторов благодаря высокой стабильности при циклировании и высокому рабочему напряжению по сравнению с NFSOH. Однако стоит отметить, что значение теоретической емкости для NFSOH выше, чем для NFPP. Использование различных методов синтеза, позволяющих регулировать морфологию, а также использование низкотемпературных методов создания композиционных материалов с углеродом может в дальнейшем приве-

сти к увеличению значения практической емкости и стабильности NFSON при циклировании.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90203.

Литература:

1. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-ion battery materials: Present and future // *Materials Today*. – 2015. Vol. 18, N 5. P. 252–264.
2. Fang Y., Xiao L., Chen Z., Cao X. Ai, Y., Yang H. Recent advances in sodium-ion battery materials // *Electrochemical Energy Reviews*. – 2018. Vol. 1. P. 294–323.
3. Padhi K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. Vol. 144, N. 4. P. 1188–1194.
4. Manthiram A., Goodenough J.B. Lithium insertion into  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  frameworks // *Journal of Power Sources*. – 1989. Vol. 26, N.3-4. P. 403–408.

## **ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОФАЗНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЁВ ПРИ ОТЖИГЕ СВАРЕННЫХ ВЗРЫВОМ КОМПОЗИТОВ**

**Эмурлаева Ю.Ю.**

**Новосибирский Государственный Технический Университет,  
Новосибирск, yulia.emurlaeva@gmail.com**

*В данной работе исследованы слоистые металл-интерметаллидные композиты на основе сваренных взрывом соединений Al - Zr, Al - Nb, Al - Ta. С использованием методов дифракции синхротронного излучения были определены стабильные интерметаллидные фазы, формирующиеся в процессе отжига. Также была исследована кинетика формирования интерметаллидных слоёв при нагреве сваренных взрывом заготовок, выделены особенности метода получения заготовок, влияющего на скорость роста диффузионных слоёв.*

*In this work, metal-intermetallic laminates based on explosion-welded joints Al - Zr, Al - Nb, Al - Ta were investigated. Stable intermetallic phases formed during annealing were determined using synchrotron radiation diffraction methods. The kinetics of intermetallic layer formation during heating of explosion-welded samples was also investigated, the features of the explosive welding, which affect the growth rate of diffusion layers, were highlighted.*

Слоистые металл-интерметаллидные композиты (СМИК) на основе интерметаллидов алюминия обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, что делает их привлекательными для применения в

области аэрокосмической техники, вооружения и защиты наземных и воздушных военных транспортных средств. Они отличаются высоким пределом текучести при повышенных температурах, высокой вязкостью разрушения, высокой коррозионной стойкостью, низкой плотностью и стабильностью размеров. Кроме того, поскольку Al относительно недорог СММК на его основе являются достаточно привлекательными с экономической точки зрения.

На сегодняшний день достаточно подробно изучены процессы структурообразования в системе на основе соединения Al - Ti. При этом большинство других систем было изучено недостаточно подробно, либо они до сих пор не рассматривались вовсе. В данной работе исследованы слоистые металл-интерметаллидные композиты систем Al - Zr, Al - Nb, Al - Ta. Поскольку материалы имеют разные физические свойства, такие как температура плавления, сварка этих комбинаций процессами дуговой сварки трудна. Таким образом, соединение этих материалов обычно достигается с помощью процессов сварки в твердом состоянии, таких как сварка взрывом.

Сварка взрывом – это сварка с применением давления, основанная на использовании энергии взрыва. Привариваемая (метаемая) деталь устанавливается под углом к неподвижной детали (мишени). При соударении деталей от взрыва образуется кумулятивная струя металла, распространяющаяся по поверхности деталей, происходит совместная пластическая деформация обеих деталей и они свариваются [1].

На границе соединения пластин может образоваться как прямолинейная, так и волнообразная граница, в зависимости от режима сварки.

Создание слоистых композитов методом сварки взрывом имеет некоторые особенности, влияющие на рост интерметаллидного слоя во время отжига:

1. Во время пластической деформации и выброса кумулятивной струи образуется зона смешивания, которая служит источником элементов для переноса и создания устойчивых интерметаллидных фаз, что приводит к неравномерному росту диффузионного слоя на начальных этапах отжига.

2. Большое количество дислокаций могут действовать как быстрые диффузионные пути. Их количество напрямую зависит от степени пластической деформации. Степень деформации меняется по толщине образца, максимальные ее значения находятся непосредственно на границе раздела пластин и в околосшовной зоне, затем уменьшаются при движении к поверхности, что приводит к неравным начальным условиям для каждого из рассмотренных образцов.

3. Очистление поверхности во время выброса струи от оксидных пленок, влияющих на скорость диффузионного роста. Так как очистление могло произойти неравномерно по всей поверхности раздела во время контролируемого взрыва.

Околошовная зона после сварки имеет волнистую морфологию и состоит из мелких зерен, хрупких кристаллических, нанозернистых, аморфных фаз.

При отжиге композитов системы Al - Zr в интерметаллидном слое образуются следующие дефекты, присущие всем слоистым композитам: образование пористости и пустот около границ алюминием; образование пор на границе с базовой пластиной, вызванное большой разницей в термическом коэффициенте расширения и скорости диффузии атомов Al и атомов парного металла, а также эффектом Киркендалла; поперечные хрупкие трещины, появляющиеся при квазистатическом или усталостном нагружении.

Согласно рентгенофазовому анализу (Рисунок 1), а также энергодисперсионному анализу, при отжиге диффузионным пар систем Al-Zr, Al-Nb, Al-Ta образуется однофазный диффузионный слой, состоящий из триалюминида.  $ZrAl_3$ ,  $NbAl_3$ ,  $TaAl_3$  имеют тетрагональную сингонию. Других фаз в данных системах при твердотельном отжиге не было обнаружено.

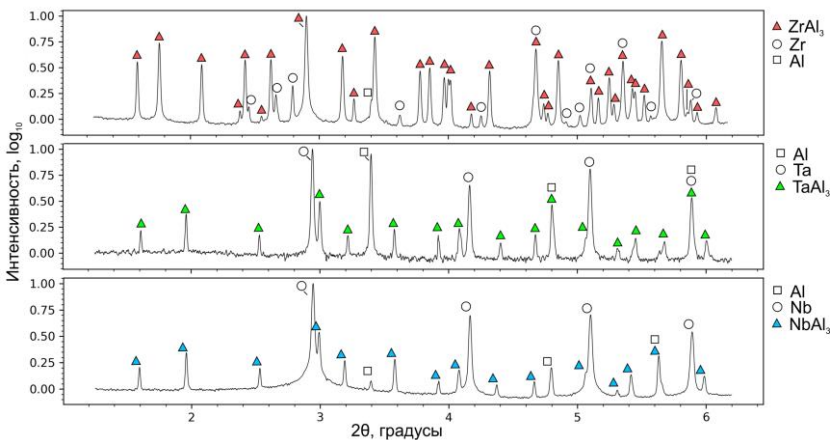


Рис. 1 – Рентгенограммы сваренных взрывом образцов после отжига при 630 °С и 100 ч выдержки.



Скорость роста для однокомпонентного диффузионного слоя подчиняется параболическому закону.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90164.

Литература:

1. *Дерибас А.А.* Физика упрочнения и сварки взрывом. – Новосибирск: Наука, 1980. – 207 с.

## **РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ДАННЫХ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ АНАЛИЗЕ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**А.Б. Юргин, И.В. Иванов**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [yurgin2012@yandex.ru](mailto:yurgin2012@yandex.ru)**

*В работе был разработан программный код, предназначенный для анализа структурных параметров материалов, исследуемых методом дифракции синхротронного излучения. Была изучена структура образцов из технического чистого железа с разной степенью деформации, установлены закономерности между степенью деформации, размерами областей когерентного рассеяния и микротвердостью.*

*There is a program code was developed to analyze structural parameters of materials which was studied by the diffraction of synchrotron radiation. The structure of samples made of ARMCO iron with varying degrees of deformation was studied, regularities were established between the degree of deformation, size of coherent scattering regions and microhardness.*

В настоящее время существует множество методов изучения структуры материалов. Наиболее распространенными из них являются световая микроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ. Ввиду того, что данные методы основаны на использовании различных типов излучения, обладающих различными энергиями, их разрешающая способность существенно различается. Отдельно стоит выделить методы исследования, в которых применяется синхротронное излучение. Помимо возможностей, связанных с высокой энергией, их преимущество также заключается в высоком временном и пространственном разрешении, что позволяет прово-

дить исследование более мелких структурных элементов материалов в течение небольших временных промежутков.

Профильный анализ дифракционных максимумов, полученных в ходе рентгеноструктурного анализа, позволяет получить сведения о параметрах кристаллической решетки, степени ее искажения, а также о размерах областей когерентного рассеяния (ОКР). Но, так как все вышеперечисленные данные выявляются в ходе косвенных вычислений, крайне важно подобрать наиболее подходящий способ обработки рентгенограмм.

В данной работе были проанализированы результаты, полученные при обработке данных с использованием классического метода Вильямсона - Холла без учета и с учетом различий модуля упругости по различным кристаллографическим направлениям. Разница между этими подходами заключается в том, что последний учитывает анизотропность кристаллической решетки исследуемой фазы.

В качестве образцов в данном исследовании использовалось 10 пластин из АРМКО-железа, подвергнутых пластической деформации методом холодной прокатки (таблица 1).

**Таблица 1 – Исследуемые образцы из технически-чистого железа**

Номер образца	Инженерная степень деформации, %	Номер образца	Инженерная степень деформации, %
1	0	6	39,4
2	8,5	7	48,5
3	16,2	8	55,9
4	25,2	9	63
5	32,3	10	73,1

Дифракционная съемка образцов производилась на «Немецком Электронном Синхротроне» (DESY) в просвечивающем режиме. Разработанный в рамках данного исследования программный код позволяет проводить предварительную математическую обработку полученных двумерных дифракционных картин, профильный анализ и построения по вышеупомянутым методам Вильямсона - Холла.

Из построенных графиков зависимости соответствующих параметров по методам Вильямсона-Холла (рисунки 1, 2) можно увидеть, что при учете анизотропии кристаллической решетки, значения коэффициента детерминации  $R^2$  не ниже 0,9, что говорит о большей точности получаемых значений.

На рисунке 3 представлены значения размеров ОКР, относительных искажений и напряжений кристаллической решетки, полученных с ис-

пользованием методов профильного анализа. Видно, что рост степени деформации приводит к повышению искажений, однако поведение размеров ОКР не однозначно и требует проведения дополнительных исследований.

Согласно проведенным механическим испытаниям, повышение степени деформации приводит к росту микротвердости (рисунок 4), что хорошо коррелирует со значениями относительных искажений и напряжений кристаллической решетки.

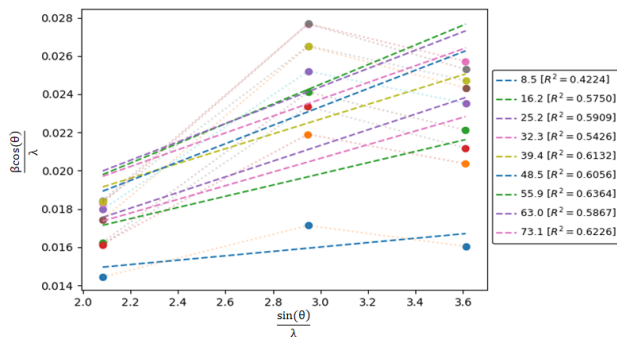


Рис. 1 – Построение согласно методу Вильямсона-Холла

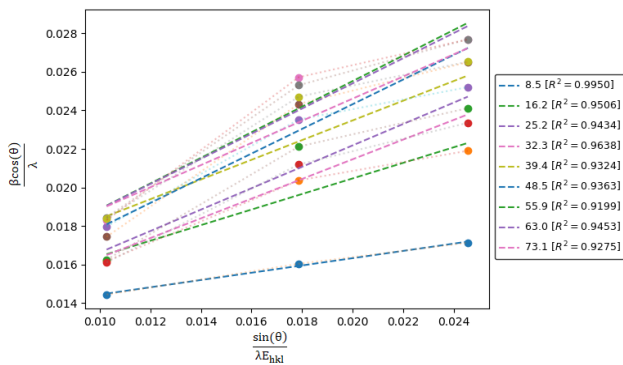


Рис. 2 – Построения согласно методу Вильямсона-Холла, с поправкой на модуль Юнга по кристаллографическим направлениям

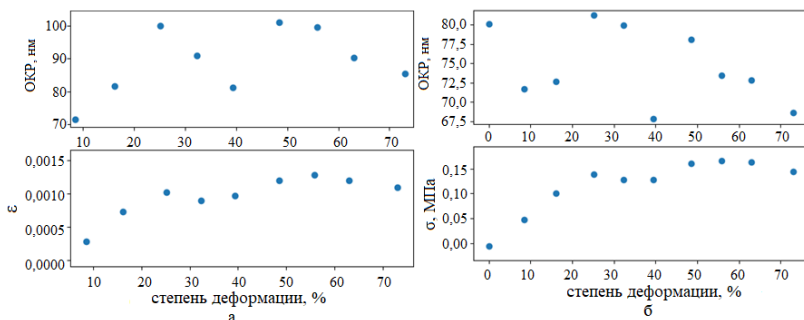


Рис 3 – Значения ОКР, искажений и напряжений кристаллической решетки, полученных с использованием метода Вильямсона - Холла: а – без учета; б – с учетом анизотропии кристаллической решетки.

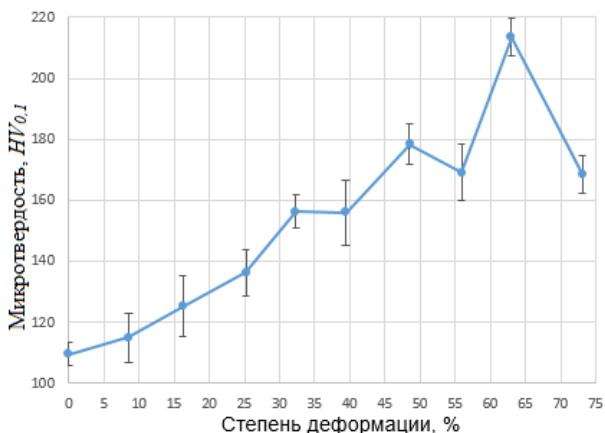


Рисунок 4 – Зависимость микротвердости от степени деформации

Таким образом, полученные данные подтверждают, что метод Вильямсона - Холла с поправкой на модуль Юнга дает более точные значения, так как учитывается анизотропия материала, а разработанный программный код значительно снижает трудоемкость процессов вычисления.

Выявленные зависимости коррелируют с уже существующими: чем выше степень деформации металла, тем выше степень внутренних напряжений и микротвердость.

Литература:

1. *Гуляев А.П.* Металловедение [Текст] / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
2. *Nazanin Forouzanmehr, Mahmoud Nili-Ahmadabadi, and Matthias Bonisch*, “The Analysis of Severely Deformed Pure Fe Structure Aided by X-ray Diffraction Profile,” *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 117, no. 6, pp. 624–633, 2016.
3. *G. E. Dieter*, *Mechanical Metallurgy* (McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering, New York, 1986), 3rd Ed.
4. *W. Vandermeulen, M. Scibetta, A. Leenaers, J. Schuurmans, and R. Gürard*, “Measurement of the Young modulus anisotropy of a reactor pressure vessel cladding,” *J. Nuclear Mater.* 372, 249–255 (2008).
5. *Бакхауз Г.* Анизотропия упрочнения. Теория в сопоставлении с экспериментом // Известия АН СССР. Механика твердого тела. 1976. № 6. С.120 - 129.

**Секция ТЕХНОЛОГИЯ ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ОБРАБОТКИ**  
**МАТЕРИАЛОВ**

**ДИЗАЙН-ПРОЕКТ КОРПУСА РЕЦИРКУЛЯТОРА «FUTURE»**

**А.В. Власенко**

**Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, [vlasenkoalena1@vandex.ru](mailto:vlasenkoalena1@vandex.ru)**

*Целью проекта является разработка рециркулятора, который не только бы выполнял свою функцию, но и гармонично вписывался в интерьер помещения. В соответствии с этапами проектирования был проведен анализ аналогов данного изделия, выполнены эскизы, которые направлены на поиск оптимальной формы, композиции и стиля рециркулятора. Также обоснован выбор материала и технология изготовления данного изделия.*

*The aim of the project is to develop a recirculator, which not only fulfilled its function, but would also harmoniously fit into the interior of the room. In accordance with the design stages, an analysis of the analogs of this product was carried out, sketches were made to find the optimal shape, composition and style of the recirculator. The choice of material and manufacturing technology of this product is also justified.*

В настоящее время рециркуляторы стали очень популярными. Их уже можно увидеть не только в больницах, но и в университете, офисах, даже в жилых помещениях. У этого прибора множество плюсов, например, он убивает до 99% микробов, делает воздух чистым, безопасен для людей и животных, возможность использовать независимо от общей системы вентиляции и низкий уровень шума. Принцип работы очень прост: воздух из комнаты забирается из помещения и проходит через камеру с ультрафиолетовыми бактерицидными лампами. Обеззараживание воздуха достигается оптимальным соотношением мощности бактерицидного потока ламп и скорости прохождения воздушного потока.

Рециркулятор не выпускает лучи наружу, своими вентиляторами он порционно захватывает воздух и обеззараживает его внутри. Выходит только чистый воздух. Прибор не пропускает в воздух озон, который вреден для человека, поэтому проветривать помещение после него не нужно. Удаляются все неприятные запахи в помещении. В отличие от кварцевых ламп не остается ошущения медицинской стерильности.

При проведении анализа аналогов было обращено внимание на скудность форм корпусов рециркулятора, отсутствие их декорирования. Самая распространенная форма – параллелепипед. В данном проекте было решено отойти от нее и за основу взять форму летательного судна. Она

отличается простотой формы и лаконичностью, выглядит интересно и футуристично. Задуманный рециркулятор будет выполнять не только функцию очищения воздуха, но и его увлажнения, также на нем будет подсветка. В корпусе снизу планируется установить вентилятор, далее бактерицидная лампа, сверху фильтр для увлажнения воздуха. Вентилятор будет поднимать воздух снизу, прогоняя его через лампу и водяной фильтр. Таким образом, создавая максимально комфортные условия в помещении. Управляться система будет с помощью сенсорного дисплея, расположенного на корпусе. Вода для увлажнителя наливается непосредственно в горло. Высота рециркулятора планируется не более 450 мм, а наибольший диаметр – 250 мм.

Было выяснено, что корпус можно изготовить из стали или пластика. В данном проекте было решено выбрать пластик. Выбор такого материала обусловлен его легкостью, высокой коррозионной стойкостью, долгим сроком службы, простотой в изготовлении, прочностью. Лучше всего будет изготовить корпус рециркулятора литьем.

Технологический процесс изготовления рециркулятора:

- подготовительные работы: разработка чертежей для корпуса, закупка необходимого оборудования (лампы, вентилятора, фильтра-увлажнителя);

- разработка рецептуры полимерного состава; расчет пропорций материала; настройка оборудования и программ литья; установка и закрепление пресс-форм;

- нагревание полимеров до жидкого состояния;

- перемещение расплава шнеком по литниковым каналам в пресс-форму;

- остывание и извлечение готовых деталей (при необходимости, выполняется механическая доработка изделий);

- обеспечение интерактивного интерфейса посредством внедрения микропроцессорных технологий.

Разработанная технология изготовления рециркулятора позволяет создать множество подобных изделий.

Литература:

1. *Елисютина А.Г.* Программа клинических испытаний препарата Галавит [Электронный ресурс]: [https://breeeth.com/upload/images/documents/clinical\\_research\\_report](https://breeeth.com/upload/images/documents/clinical_research_report)

2. *Каадзе А.Г.* Бактерицидный облучатель-рециркулятор: почему важно обеззараживать воздух [Электронный ресурс]: <https://aif.ru/boostbook/obluchatel-retsirkuljator>

3. *Ефремов Н.Ф.* Производство тары из полимерных пленок и листов.-М.:Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова, 2009. - 341 с.

## **ДИЗАЙН-ПРОЕКТ НАПОЛЬНОГО КАШПО «GEOMETRICALFIGURE»**

**Д.В. Давыдан, Ю.В. Веселова**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, [davydandasha@yandex.ru](mailto:davydandasha@yandex.ru)**

*Целью проекта является разработка напольной кашпо, служащей для украшения интерьера современной квартиры или офиса. В соответствии с этапами проектирования был проведен анализ аналогов данного изделия, выполнены эскизы, которые были направлены на поиск оптимальной формы, композиции и стиля, Обоснован выбор материала и технология изготовления напольной подставки под цветы.*

*The aim of the project is the development of floor stand for flowers, used to decorate the interior of modern apartment or office. In accordance with the design stages, an analogue of this product was analyzed. Sketches were made that were aimed at finding an optimal form(their style and composition).The choice of material and manufacturing technology is justified for making a floor stand for flowers*

Человек издавна стремился украсить свое жилище. Мебель - одна из вещей, которая приносит в дом удобство и уют. Изготовление мебели относится к особой области декоративно-прикладного искусства. Разрабатываемый предмет мебели не относится к числу самых популярных, и его функциональность, к сожалению, по достоинству оценили не так много людей. Но все, кто относится к комнатным растениям с любовью, стараются создать для них наиболее интересные и функциональные подставки, соответствующие стилю окружающего интерьера, способствующие росту и цветению растений. Подставки для цветов бывают весьма разнообразны по количеству уровней, способу крепления и установки (напольные, настенные), внешнему виду. Они могут быть как стационарными, так и передвижными, цвета варьируются от светлого дуба до небесно-голубого цвета, от оттенков красного дерева до венге. Несмотря на постоянное внедрение новых технологий изготовления подставок из разнообразных материалов, деревянные изделия всегда остаются современными, актуальными и пользуются огромным спросом.



Наилучшим образом подчеркнуть красоту и индивидуальность интерьера любого помещения сможет подставка для цветов, совмещающая в себе формы конструктивного и эстетического дизайна.

В процессе разработки был произведен анализ аналогов данного изделия, особо обращалось внимание на формы подставки под цветы.

Был выполнен ряд поисковых эскизов, целью которых был поиск оптимальной формы, конструкции, цветового решения проектируемого изделия. В результате был выбран оптимальный, с нашей точки зрения, эскиз кашпо под названием «GEOMETRICAL FIGURE». Подставка для цветов выполнена в стиле лофт. Основой кашпо является двойной металлический каркас, в форме неправильного шестиугольника, а полки выполнены из древесины. Полки закрепляются между частями каркаса, расположенными параллельно друг другу. Между шестиугольным каркасом закреплены четыре полки – одна внизу, одна сверху и две – по бокам, в соответствии с геометрической формой каркаса. Высота изделия составляет 800 мм, ширина – 500мм

Материалом для полок была выбрана осина. Отличительной особенностью осиновой древесины является практически полное отсутствие сучков. Имеет высокую устойчивость к воздействию влаги, не коробится, практически не растрескивается. С осиной легко работать. Она мягкая, податливая, хорошо режется, колется, легко полируется, надежно склеивается. Недостатком осины является быстрое усыхание[2].

Чтобы сохранить деревянные детали изделия, необходима пропитка для дерева от влаги и гниения. Выбирая пропитку для обработки древесины, необходимо учитывать, что изделие будет установлено внутри помещения, поэтому, в первую очередь нужно обратить внимание на экологичность и безопасность раствора. Таким требованиям отвечают средства на водной основе, с натуральными растворителями и маслами[3].

Технологический процесс изготовления кашпо осуществляется следующими этапами:

1. Выбор заготовок и способов их изготовления с технико-экономической оценкой, где оцениваются точностные характеристики способов изготовления и качества поверхности, выбираются методы обработки;

2. Предварительная просушка торцов деталей при наличии на них влаги.

3. Процесс сварки

4. Покраска металлической конструкции

5. Процесс изготовления полочек

6. Нанесение пропитки

В завершении производится сборка изделия.

Напольная подставка под цветы «GEOMETRICAL FIGURE» может использоваться как кашпо, а также как подвесная полка для самых разных аксессуаров в интерьере. Разработанная технология изготовления кашпо позволяет создать множество подобных изделий, способных украсить любой интерьер.

Литература:

1 . Цветочные подставки: история их появления и современные тенденции [Электронный курс] URL: [https://studwood.ru/1784683/tovarovedenie/mebel\\_materialy\\_ispolzuemye\\_iz\\_gotovlenii](https://studwood.ru/1784683/tovarovedenie/mebel_materialy_ispolzuemye_iz_gotovlenii)(Дата обращения 10.09.2020)

2.Древесина: свойства древесины различных пород [Электронный курс] URL: <https://fb.ru/article/176903/drevesina-svoystva-drevesinyi-razlichnyih-porod>(Дата обращения 28.09.2020)

3. Пропитка для дерева: виды, состав, цвет, расход, производители, фотопород [Электронный курс] URL: <https://building-ooo.ru/kraska/propitka-dlya-dereva-vidyosostavcvetrasxodproizvoditelifoto/.html>(Дата обращения 28.09.2020)

## ДИЗАЙН – ПРОЕКТ ЖУРНАЛЬНОГО СТОЛИКА

**О.А. Денисова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, denis0vaolha@yandex.ru**

*Целью проекта является разработка журнального столика, состоящий из металлических ножек в виде силуэта животного и стеклянной столешницы. Данный стол может служить, как место для хранения предметов, так и для украшения любой комнаты в доме, кафе или в офисных помещениях. Стол удобен тем, что он экономит пространство, а нижняя часть стола исполнена в оригинальной манере.*

*The aim of the project is to develop a coffee table consisting of metal legs in the form of an animal silhouette and a glass tabletop. This table can serve as a place to store items, as well as to decorate any room in the house, cafe or office space. The table is convenient because it saves space, and the bottom of the table is made in an original manner.*

На сегодняшний день, люди настолько привыкли к удобству столов, что в доме они находятся практически в каждой комнате, дополняют интерьер и выполняют свои функции на отлично. Многие даже не задумываются, как появились эти предметы в обиходе людей и какова их история.

Мебель начали делать после того, как научились распиливать дерево на доски. Впервые столы начали делать в Древнем Египте, более трех тысяч лет назад, но тогда им не придавали такое же эстетическое значение, как например кроватям и саркофагам. Обеденный стол был маленьким и на одной деревянной ножке, рабочий стол был без ножек и представлял собой доску, которую клали на колени.

В Греции стол впервые начали делать красивым и удобным в применении. Существует легенда, что стол в Греции появился из табурета, который сделали настолько красивым, что на нём было уже непозволительно. Грекам принадлежит изобретение высоких столов-подставок на трех ногах, на которых хранили напитки, а трапезничали за маленькими столами, которые после приема пищи выносили на улицу.

В средневековые столы потеряли своё изящество и были изготовлены из массивных досок. На Руси столы появились в жилищах простых крестьян и делались из глины, дерево пришло на замену глине лишь спустя время.

В Эпоху Возрождения столам вновь вернулся эстетический вид, и они начали развиваться как отдельный предмет интерьера. Столы были разнообразных форм с неограниченным вариантом ножек.

Первый журнальный столик (тогда он назывался кофейным) появился в Англии в начале 19 века, делался из дерева и был предназначен для комфортного чаепития знати, которые постоянно звали гостей в дом. Комфортная на то время высота стола была 70 см, а создателем был Эдвард Уильям Гудвин – английский архитектор. Популярность кофейного столика и скудность мебельного производства заставляла идти на хитрость и спиливать ножки у обычных столов.

В начале шестидесятых годов прошлого столетия стали появляться различные виды журнальных столиков, они оказались практичной мебелью и поэтому прижились в домах у людей. Сегодня журнальный столик это элемент хорошо продуманного интерьера, привнося изыск и комфорт в окружающую среду.

Металлический каркас в виде силуэта животного – это простой и необычный дизайн, который удобен в применении за счет устойчивости стола и прочности материала. Столешница из стекла — это самый стандартный вариант выбора, так как она выглядит эстетично, приятный на ощупь и вид, а небольшое углубление в центре стола позволит ставить посуду или вазы и не бояться, что они могут упасть.

Технологический процесс металлических ножек столика осуществляется этапами:

- термообработка
- ковка

- сборка
- декорирование

Художественная ковка еще издревле применялась в ремесле. Ковка – это в первую очередь надежные и прочные изделия, которые выглядят изысканно и красиво. Изысканные изделия, исполненные из грубого и холодного металла, украшали дома и близлежащие участки земли, предназначенные для садоводства. Металлические каркас геометрической формы и ножки для столешницы выполнены методом холоднойковки, это экономичнее, чем горячая ковка и позволит создавать столы на массовом производстве. Столешница выполняется отдельно, затем производится сборка изделия.

Журнальный столик может, как и идеально сочетаться с общим стилем, так и наоборот, выбиваться из общего интерьера и быть контрастной деталью. Предлагаемый журнальный столик может быть уместен не только в гостиной у дивана, а в прихожей или в спальне.

Литература:

1. Урвачев В.П. Ювелирное и художественное литье по выплавляемым моделям сплавов меди – М.: Металлургия, 1991. –165 с.
2. История появления журнального столика [электронный ресурс] <https://tvorcheskie-proekty.ru/> (дата обращения:25.10.2020)
3. Журнальный столик: история, разновидности и применение [электронный ресурс] <http://www.mebelrestoran.ru/> (дата обращения:25.10.2020)

## **ДИЗАЙН-ПРОЕКТ ЮВЕЛИРНОГО НАБОРА «TRIGON»**

**А.Д. Глиненко**

**Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, [aglinenko@ya.ru](mailto:aglinenko@ya.ru)**

*Целью проекта является разработка мужского ювелирного набора, состоящего из броши, запонок и зажима для галстука. Набор является украшением классического костюма, подчёркивает индивидуальность человека, дополняет строгий и немного агрессивный стиль. В соответствии с этапами проектирования был проведен анализ аналогов данного изделия, выполнены эскизы, которые были направлены на поиск оптимальной формы, композиции и стиля набора. Обоснован выбор материала и технология изготовления ювелирных изделий.*

*The aim of the project is to develop a men's jewelry set consisting of a brooch, cufflinks and a tie clip. The set is an adornment of a classic suit, emphasizes a person's individuality, complements a strict and slightly aggressive style. In accordance with the design stages, an analysis of the analogues of this product was carried out, sketches were made, which were aimed at finding the optimal form, composition and style of the set. The choice of material and technology for making jewelry are substantiated.*

Ювелирное искусство – один из древнейших и широко распространенных видов декоративно-прикладного искусства. В нем находит воплощение присущее человеку стремление к красоте. Ювелирные изделия – предметы украшения и быта из благородных металлов в сочетании с драгоценными, полудрагоценными и поделочными камнями, а также художественных изделий из недрагоценных материалов, выполненных с большим мастерством и отвечающих высоким эстетическим требованиям.

Для ювелирного искусства характерно тонкое понимание особенностей материала, умелое выявление его декоративных свойств и высокое мастерство художественного исполнения. Мастера-ювелиры стремятся к тому, чтобы ожил камень, заиграл металл, засверкало стекло.

Ювелирное искусство возникло еще в глубокой древности. В 7 веке до нашей эры в Древней Греции зародилось искусство глиптики – резьбы по камню. В Древнем Риме большой популярностью пользовались разнообразными изделиями с драгоценными камнями.

Золото и серебро издавна использовали во всех видах древнерусского искусства. В России в 11-13 веках ювелиры Киева и Новгорода с большим мастерством обрабатывали созданные природой различные цветные камни. Особенно славился изделиями из драгоценных металлов (золота и серебра) Великий Новгород, откуда это искусство затем перешло в Великий Устюг и Тотьму (Вологодская область).

По указу Петра I в январе 1725 года в Петергофе была создана первая в России гранильная фабрика. В 1726 году в Екатеринбурге была построена шлифовальная фабрика, которая изготовляла ценные камнерезные изделия. В 1787 г был построен Колывано-Воскресенский шлифовальный завод, а несколько позже вблизи Екатеринбурга – мраморный завод. На этих заводах перерабатывались местные декоративные яшма и мрамор.

Во второй половине 19 и начале 20 в особенно выделялось ювелирное дело фирмы Фаберже, основанной в Петербурге в 1848 году. Эта фирма объединила многие небольшие ювелирные мастерские. С большим мастерством и различными способами обрабатывались оправы из золота и серебра, изготавливались изделия из камня без оправ и др.

За последние годы значительно увеличился выпуск ювелирных изделий, расширился их ассортимент, улучшилось качество и художественное оформление. На многих ювелирных заводах страны внедрена лазерная техника, обеспечивающая качественную сварку, резку и сверление драгоценных металлов, увеличился выпуск ювелирных изделий с алмазной гравировкой, чернью, эмалью, рельефным рисунком.

В процессе разработки был произведен анализ аналогов данного набора, в процессе которого обращалось внимание на формы изделий, материалы и различные технологии изготовления. После проведения анализа было выяснено, что в наше время, для выполнения ювелирных изделий сложных форм из драгоценных металлов, используется технология литья по выплавляемым моделям, с последующей обработкой и доработкой резанием и шлифовкой. Также распространено использование декоративной эмали в целях украшения изделия.

В данном проекте предлагается изготовление набора из драгоценных металлов, таких как золото, серебро, вставки выполнить из бриллиантов или из аналога – фианита, некоторые поверхности покрыть эмалью. Был разработан ряд поисковых эскизов, целью которых был поиск оптимальной формы, конструкции, цветового решения проектируемого изделия. В результате был выбран оптимальный с нашей точки зрения эскиз основной формы изделия, под названием «TRIGON».

Минималистичное решение набора сочетает в себе строгость, эстетику и элегантность, а современный геометризм форм подчёркивает динамику, резкость и дерзость. Брошь и запонки будут иметь схожую форму и конструкцию, представляя собой треугольную плоскую основу с выпуклой частью в виде трёх гранёных треугольников. В броши предполагается вставка фианита или бриллианта, в центре пустого пространства между треугольниками. В запонках вместо камня предполагаются дополнительные грани из драгоценного металла. Зажим будет иметь более вытянутую форму, но тоже будет иметь очертания треугольника.

Выбор материалов был обусловлен традиционным подходом к изготовлению ювелирных изделий, а также представлениями о эстетике, красоте и гармонии готового изделия.

Технологический процесс изготовления набора осуществляется этапами:

- изготовление модели изделий из специальных материалов
- изготовление формы по выполненной модели
- заливка формы расплавленным металлом
- последующая обработка изделия
- декорирование

Литература:

1. Орловский Э.И. «Товароведение ювелирных товаров и часов» Москва «Экономика» 1983. -188с.
2. Шепелев А.Ф. «Товароведение и экспертиза ювелирных товаров и часов» Ростов-на-Дону «МарТ» 2001. -192с.

## ИЗУЧЕНИЕ ПОДХОДОВ К ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЗАЩИТЫ СЕРЕБРЯНЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ ПОТУСКНЕНИЯ

С.А. Тюрина, А.В. Макарова, Р.Е. Хвостов  
РТУ МИРЭА, г. Москва, [khvosrovromka2@mail.ru](mailto:khvosrovromka2@mail.ru)

*Многие памятники и объекты культурного наследия, находящиеся в хранилищах или в выставочных витринах музеев, подвержены быстрому потускнению. Такая же проблема возникает при перевозке экспонатов на выставки в другие города и страны. Потускнение серебра объясняется химическим взаимодействием серебра с сернистыми соединениями, входящими в состав воздуха и воды. Единого решения этой проблемы до сих пор не было найдено и поиск все еще ведется.*

*Many monuments and objects of cultural heritage that are in storage or in museum display cases are subject to rapid tarnishing. The same problem arises when transporting exhibits to exhibitions in other cities and countries. The tarnishing is due to a chemical compound with sulfur compounds that make up air and water. A single solution to this problem has not yet been found and the search is still ongoing.*

Цель нашей работы заключалась в нахождении методов предотвращения или существенного замедления процесса потемнения серебра.

Следует отметить, что серебро не используется в чистом виде. В состав ювелирных сплавов на основе серебра обязательно вводится ряд легирующих добавок, улучшающих механические, технологические, эстетические характеристики. Например, медь, входящая в состав серебряных сплавов, при взаимодействии с серой, так же дает - сульфид меди черного цвета. Сульфид меди, как и сульфид серебра, придает изделию из серебра чёрный оттенок. Чем больше меди находится в сплаве серебра, тем интенсивней идет процесс чернения серебра. Следовательно, интенсивность окисления серебра зависит от его пробы, то есть от вида и количества легирующих добавок в сплаве[1,2,3].

Источником коррозионно-активной среды, кроме сероводорода промышленной атмосферы, может быть выделение серы из вулканизированной резины, применяющейся для прокладки в витринах и покрытий для полов, герметика, а также отделочных материалов. К таким

материалам относятся некоторые виды картона, применяемого для упаковки, некоторые виды бумаги, текстильные материалы. При контакте с этими материалами на экспонате могут образоваться темные пятна.

При выборе метода защиты от потемнения объектов культурного наследия следует учитывать ряд особых требований:

- Внешний вид поверхности должен оставаться неизменным;
- Легкая удаляемость;
- Состав материала исходного артефакта, в том числе, в большинстве случаев, изменения, перенесенные в течение истории объекта, такие как патины (поскольку они не угрожают сохранению объекта и его разборчивости) не должен быть изменен;
- Долгосрочная эффективность, поскольку исторические артефакты должны быть сохранены в течение длительного;
- Простота в применении, потому что любая защитная обработка в итоге должна быть обновлена.

Среди возможных методов защиты серебряных сплавов от потускнения следует отметить:

- Ингибирование;
  - Пассивирование серебра, обработка металлов в пассивирующих растворах;
  - Нанесение защитных лаковых или восковых покрытий;
  - Превентивная консервация – создание инертной атмосферы;
- Указанные методы имеют ряд достоинств и недостатков.

Нами был выбран метод защиты от потускнения с использованием сорбентов, то есть поглотителей сернистых соединений. Он прост в применении, не причиняет вреда защищаемым объектам, так как напрямую не взаимодействует с ними, и обладает умеренной стоимостью.

В ходе проведенных поисков нами был выбран ряд подходящих сорбентов. В дальнейшем была проведена серия ускоренных испытаний.

Образцы для испытаний представляли собой пластинки, выполненные из серебросодержащих сплавов.

Испытания образцов серебряных сплавов заключались в следующем: перед испытанием образцы тщательным образом зачищались и помещались в ёмкость с сорбентом. Ёмкость закрывалась крышкой, с разным количеством отверстий. После этого емкость помещалась в эксикатор со специально созданной агрессивной средой с использованием сероводорода.

Образцы в ходе испытаний, с определенной периодичностью извлекались, взвешивались, сканировались.



В качестве сорбентов, нами были исследованы: силикагель КСМГ и активированный уголь АГ-3 пропитанные ингибитором моноэтаноламином.

В ходе эксперимента, нами были получены данные по кинетике изменения массы как серебрянных образцов, так и сорбентов, а также мы проследили за динамикой изменения окраски образцов серебряных сплавов под действием агрессивной газовой среды.

Для оценки изменения цвета использовалась цветовая модель RGB. RGB это аббревиатура английских слов red, green, blue — красный, зелёный, синий или КЗС — аддитивная цветовая модель, описывающая способ кодирования цвета для цветовоспроизведения с помощью трёх цветов, которые принято называть основными. Путем смешения красного, зеленого и синего получается любой цвет.

Интенсивность того или иного цвета выражается целыми числами от 0 до 255 включительно, где 0 — минимальная, а 255 — максимальная интенсивность.

Поскольку потемнение изображения в данной цветовой модели однозначно определяется уменьшением значения каждого параметра (чем меньше – тем темнее), ее можно применить для определения скорости потемнения серебра и даже численно измерить.

Изменение цвета образца фиксировалось путем сравнения среднего значения цвета скана образца до и после выдержки в агрессивной среде.

В ходе проведения исследовательской работы нами была разработана и математическая модель процесса потускнения серебряных сплавов:

$$V_{п} = [V_{к}] \cdot [V_{ц}] \cdot [\Delta\alpha] \cdot [\varphi] \cdot [СП] \cdot [Y] \cdot [X],$$

где:  $V_{п}$  – Скорость потускнения;  $V_{к}$  – Скорость коррозии, выраженная через изменение массы  $\Delta m$ ;  $V_{ц}$  – Скорость изменения цвета;  $\Delta\alpha$  – Изменение краевого угла смачивания;  $\varphi$  – относительная влажность; СП – Индекс стойкости к потускнению, характеристика состава сплава; Y – Ингибирующий эффект, характеристика состава защиты; X – Содержание загрязняющих веществ в среде, выраженное с помощью функции желательности Харрингтона.

В ходе проведенных исследований, установлено, что применение сорбентов в сочетании с ингибиторами паровой фазы позволяет добиться существенного снижения скорости потускнения серебряных сплавов. Наилучший результат показал сорбент, представляющий собой активированный уголь марки АГ-3, пропитанный ингибитором моноэтаноламином.

#### Литература:

1. *Шемаханская М.С.* Металлы и вещи: история. Свойства. Разрушение. Реставрация. – М.: «Индрик», 2015 – 288 с.
2. *Tissot I., Monteiro O.C., Barreiros M.A., Correia J., Guerra M. F.* Corrosion of silver alloys in sulphide environments: a multianalytical approach for surface characterization // The Royal Society of Chemistry – 2016. – Vol.6, iss. 57. – P. 51856–51863. – doi: 10.1039/C6RA05845K.
3. *Costa V.* The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation // Studies in Conservation. – 2001. – Vol. 46, iss. Supplement-1. – P. 18–34. – doi: 10.1179/s

## ДИЗАЙН-ПРОЕКТ НАСТОЛЬНОЙ ЛАМПЫ «SEA MIRACLE»

Л.С. Ильина

Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, [lidkaulitka9991@gmail.com](mailto:lidkaulitka9991@gmail.com)

*Целью проекта является разработка настольной лампы, служащей для декоративного украшения интерьера дома. В процессе проектирования работы был проведен анализ аналогов настольных ламп и ночников, выполнены эскизы, которые были направлены на поиск оптимальной формы, композиции и стиля лампы, обоснован выбор материала и технология изготовления данного изделия.*

*The aim of the project is to develop a table lamp for decorative decoration of the interior of the house. In the process of designing the work, an analysis of analogs of table lamps and night lamps was carried out, sketches were made, which were aimed at finding the optimal shape, composition and style of the lamp. The choice of material and manufacturing technology of this product was substantiated.*

Настольные лампы стали использоваться с XIX века и используются по сей день. Появилось очень много аналогов и видов светильников. Также они совершенствуются не только в техническом плане, но и в художественном, чтобы такое изделие придавало интерьеру красоту и уют. Переломный момент в истории настольной лампы произошел в 1879 году, с момента изобретения Томасом Эдисоном лампы накаливания. С изменением технологии освещения изменился и внешний вид настольной лампы. Если раньше настольные лампы создавали из глины, то сейчас их можно сделать из любого удобного материала [2].

При проведении анализа аналогов было обращено внимание на различные формы настольных ламп, их декорирование и технологии изготовления. Было выяснено, что современные лампы в основном состоят из металлического, либо пластикового плафона и металлической ножки. В данном проекте плафон будет выполнен из пластика, основание

– из металла, а декор для плафона ракушка – из керамики. Для плафона, который будет шарообразной формы, используется прозрачный пластик. На рисунке 1 представлено визуальное представление об изделии.

Выбор такого материала, как пластик, обусловлен тем, что он имеет высокую коррозионную стойкость, высокие теплоизоляционные свойства, что важно при использовании лампы накаливания. Так же у пластмасс хорошие технологические свойства. Изделия из пластмасс изготавливают способами безотходной технологии (без снятия стружки) – литьем, прессованием, формованием с применением невысоких давлений или в вакууме. В данном случае была выбрана такая технология, как процесс литья пластмассовых изделий в термопластавтоматах с ЧПУ [3].

Технологический процесс изготовления настольной лампы.

Ракушка:

- приготовление массы
- формование изделия
- сушка
- обжиг
- декорирование

Плафон:

- подготовительные работы: разработка рецептуры полимерного состава; расчет пропорций материала; настройка оборудования и программ литья; установка и закрепление пресс-форм
- загрузка материала в бункер при помощи вакуумного загрузчика
- нагревание полимеров до жидкого состояния.
- перемещение расплава шнеком по литниковым каналам в пресс-форму.
- остывание и извлечение готовых деталей (при необходимости, выполняется механическая доработка изделий)

Подставка [1]:

- изготовление модели
- создание литниковой системы
- литьё
- обработка детали

Далее происходит сборка и подключение лампы накаливания.

Литература:

1. *Абрамов, Г. Г.* Справочник молодого литейщика / *Г.Г. Абрамов, Б. С. Панченко.* – Москва: Высшая школа, 1991. – 319 с.
2. Настольная лампа: история [Электронный ресурс]: <http://www.4living.ru/items/article/table-lamp-history>

3. Изготовление форм для литья из пластика [Электронный ресурс]: <https://imstech.ru/articles/izgotovlenie-form-dlja-litja-iz-plastika/>

## МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СВЕТОДИОДНЫЙ КОМПЛЕКС «CONSTELLATIO»

**Н.Д. Корнеев, В.С. Сушкова, Д.С. Терентьев**  
Новосибирский Государственный Технический Университет,  
г. Новосибирск, [Nik.korneew@yandex.ru](mailto:Nik.korneew@yandex.ru)

*На сегодняшний день на рынке доступна различная бытовая электроника, направленная на удовлетворение ежедневных потребностей человека и решение определенных задач. В быту широко используется - телевизор, музыкальный центр, светильник, настольная лампа, часы, вентилятор. Эти устройства имеют ограниченную функциональность и являются стационарными.*

*Данный проект направлен на разработку конструкции и изготовление портативного многофункционального светодиодного комплекса. Основным назначением изделия является светодиодная подсветка, воспроизведение видео-, аудио- и графических файлов.*

*Currently, various consumer electronics are available on the market, satisfying daily needs and solving certain problems. In ordinary parlance, TV, music center, table lamps, clocks, fans are widely used. These devices are typically immovable and have limited functionality.*

*This project is aimed to the design engineering and manufacturing a portable multifunctional LED complex. The primary functions of this device are LED backlighting, playing video, audio and graphic files.*

Многофункциональный светодиодный комплекс – устройство, предназначенное для воспроизведения видео-, аудио- и графических файлов. Проигрывание видео- и аудиофайлов может осуществляться одновременно со светодиодной подсветкой.

Проектирование изделия осуществляли в программном комплексе SolidWorks 2018. Дизайн конструкции изделия выполнен в стиле Sci-Fi (научная фантастика). Трехмерная модель изделия разработана с учетом технических требований, обеспечивающих: технологичность механической обработки на станках с ЧПУ и сборки деталей, свободное размещение электронных компонентов внутри корпуса.

Конструкция изделия показана на рис. 1. Корпусные детали были изготовлены на токарных и фрезерных обрабатывающих центрах компании DMG Mori (Германия). В качестве заготовок для механической обработки использовали круглый прокат различного сортамента из деформируемого алюминиевого сплава Д16Т.

Корпусные детали после механической обработки были покрыты белой или черной полимерной краской в соответствии с эскизом изделия. В процессе сборки изделия, корпусные детали соединяли друг с другом с помощью стандартных метрических крепежных деталей, изготовленных из нержавеющей стали.

Габаритные размеры изделия составили: 23 см ширина, 23 см длина, 38 см высота. Конструкция изделия позволяет вращать тарелку и устанавливать её в любое положение в диапазоне углов от 0 до 360°.

Внутри корпуса изделия встроены различные мультимедийные и светодиодные устройства. Проектор, стереоколонки с MP3-плеером и цифровыми часами, эквалайзер, цветомузыкальная RGB светодиодная лента размещены в нижней части корпуса изделия. Вентилятор с подсветкой, адресная многоцветная и одноцветная ленты, лампа, установлены в верхней части корпуса.

Многофункциональный светодиодный комплекс оснащен автономными литий-полимерными аккумуляторами и может работать без подзарядки в течение 4-5 часов. Встроенные аккумуляторы осуществляют питание внутренних компонентов комплекса с рабочим напряжением 5 и 12 В.

Управление светодиодными и мультимедийными устройствами осуществляется по технологии Bluetooth. Через специальные приложения, установленные на смартфоне, регулируется яркость, изменяется цвет и режим подсветки светодиодных лент. Воспроизведение видео-, аудио- и графических файлов осуществляется при беспроводном подключении смартфона к стереоколонкам или проектору.

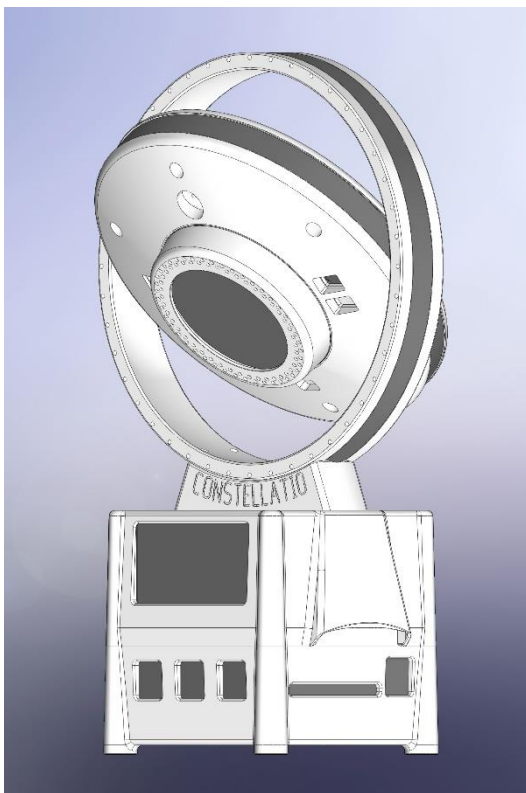


Рис. 1 – Конструкция многофункционального светодиодного комплекса, разработанная в SolidWorks 2018

Компактные габаритные размеры многофункционального светодиодного комплекса позволяют его легко перемещать и транспортировать. Возможность автономной работы продолжительное время, позволяет активно использовать комплекс для проведения досуга, связанного с отдыхом и развлечениями.

Литература:

1. Режущий инструмент : учеб. пособие / Е.Э. Фельдштейн, М.А. Корниевич, М.И. Михайлов. – Минск : Новое знание, 2007. – 400 с.
2. Обработка металлов резанием на фрезерных станках с ЧПУ. Ч. 1 : учеб. – метод. пособие / Д. С. Терентьев, И. С. Лаптев, А. А. Разумаков. – Изд-во НГТУ, 2016. – 42 с.

## ДИЗАЙН-ПРОЕКТ НАБОРА СТОЛОВЫХ ПРИБОРОВ «ПАВЛИНЬЕ ПЕРО»

**Р.В. Морозова, Ю.В. Веселова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [mratmira@mail.ru](mailto:mratmira@mail.ru)**

*Целью проекта является разработка набора столовых приборов, включающего в себя вилку, нож, столовую и чайную ложки. Данный набор служит для украшения стола при сервировке. В соответствии с этапами проектирования был проведен анализ аналогов данных изделий, выполнены эскизы, которые были направлены на поиск оптимального сочетания эргономичности и стиля столовых приборов, обоснован выбор материала и технология изготовления набора.*

*The aim of the project is to develop a set of cutlery, which includes a fork, knife, tablespoon and teaspoon. This set serves to decorate the table when serving. In accordance with the design stages, an analysis of the analogs of these products was carried out, sketches were made, which were aimed at finding the optimal combination of ergonomics and style of cutlery, the choice of material and the manufacturing technology of the set were justified.*

История столовых приборов началась около 2000 г. до н. э. С тех пор они прошли огромный путь, став более эргономичными. Их внешний вид менялся от эпохи к эпохе: они инкрустировались драгоценными камнями, подвергались чернению и золочению, их ручки изгибались в причудливые формы... Менялся и материал – столовые приборы в разное время изготавливались как из различных металлов, так и из дерева, глины, кости, пластика и даже из рога. Обладание столовыми приборами, созданными по последней моде, а также умение правильно ими пользоваться, считались признаком аристократизма.

Интересен тот факт, что самым первым столовым прибором является нож, который изначально был костяным или каменным. Значительно позже появилась ложка, которую изготавливали из щепок, скорлупы орехов или раковин. Первая вилка появилась в Древней Греции и использовалась вовсе не за столом, а для вытаскивания мяса из жаровни. Непривычным для европейского человека столовым прибором являются палочки, в первоначальном своем виде напоминавшие щипцы. Примечательно, что именно палочки – наиболее распространенный столовый прибор, ими пользуется более половины населения Земли [1].

В процессе разработки набора столовых приборов был произведен анализ аналогов данных изделий, в процессе которого обращалось внимание на формы ручек приборов, также на их декорирование и различные технологии изготовления. После проведения анализа было

выяснено, что современные столовые приборы в основном изготавливаются из алюминиевых сплавов и стали. Стоит отметить, что алюминиевые приборы более мягкие, поэтому очень сильно гнутся под действием силы. Этим же объясняется, почему на их поверхности так заметны царапины. Алюминиевые приборы имеют достаточно мягкий блеск [2].

Сталь, из которой изготавливаются стальные приборы, нержавеющая. Она значительно тверже алюминия. Благодаря этому столовые приборы хорошо сохраняют свою заводскую форму. Что касается ножей, их твердость вкупе с острым лезвием позволяет резать даже очень плотные продукты. Стальные приборы обладают очень ярким блеском, из-за чего смотрятся выгодно на фоне алюминиевых. Совокупность всех этих фактов приводит к тому, что наибольшей популярностью на рынке пользуются стальные приборы, хотя они и дороже алюминиевых [3].

Несмотря на видимое разнообразие столовых приборов на рынке, найти эргономичные, красиво декорированные приборы достаточно проблематично. В связи с этим в данном проекте предполагается изготовить набор столовых приборов из серебра, с инкрустацией драгоценными камнями и эмалированием. Был разработан ряд эскизов, целью которых был поиск оптимальной формы, конструкции и цветового решения проектируемых изделий.

Технологический процесс изготовления столового набора состоит из следующих этапов:

- Получение заготовки-пластины;
- Придание ей формы прибора;
- Пробивание рисунка;
- Шлифовка, полировка;
- Эмалирование;
- Инкрустация.

Окончательный эскиз изделий создавался с использованием метода прямых аналогий. Как видно из названия, художественный образ возник под впечатлением от красоты пера павлина. Бирюзовой и светло-синей эмалью украшен конец ручки, которая к этому месту расширяется, подобно пышному перу. Синий и зеленый сапфиры, а также голубой топаз, украшающие ручки приборов, сочетаются с цветами эмали и вписываются в цветовую гамму изделия.

Литература:

1. История столовых приборов – Все про столовые приборы [электронный ресурс]



<https://kedem.ru/various/istoriya-stolovyh-priborov/> (дата обращения: 15.10.2020)

2. Все, что нужно знать о столовых приборах [электронный ресурс] [https://rezat.ru/articles/vse\\_chto\\_nuzhno\\_znat\\_o\\_stolovyh\\_priborah/](https://rezat.ru/articles/vse_chto_nuzhno_znat_o_stolovyh_priborah/) (дата обращения: 18.10.2020)

3. *Гуляев А.П.* Металловедение. М.: "Металлургия" 1986г. 544 с.

## **ДИЗАЙН-ПРОЕКТ НАСТЕННОЙ ВЕШАЛКИ**

**М.Е. Пайхаев**

**Новосибирский Государственный Технический Университет,  
г. Новосибирск, [Matvey.pe@gmail.com](mailto:Matvey.pe@gmail.com)**

*Целью данного проекта является разработка дизайна настенной вешалки, которая помимо выполнения своего прямого назначения – хранение верхней и не только одежды, также должна радовать глаз и дополнять интерьер гардеробной комнаты. После анализа аналогов настенной вешалки, был разработан эскиз нового изделия, продумана технология и материал для выполнения.*

*The goal of this project is to develop the design of a wall hanger, which, in addition to performing its direct purpose-storing outerwear clothes, should also please the eye and complement the interior of the dressing room. After analyzing the analogues of the wall hanger, a sketch of the new product was developed, the technology and material for execution were thought out.*

Вот уже на протяжении многих тысячелетий люди носят одежду, которую нужно где-то хранить. Использование для этих целей настенных вешалок довольно очевидное решение, ведь данная конструкция не занимает много места (в отличие от платяных шкафов, комодов и др.), что очень полезно в прихожих, где места не так много[1].

Однако вешалка может быть не только полезной, но и красивой, оригинальной, не смотря на то, что поверх неё висит одежда. Также вешалка может быть центральной частью в интерьере гардероба и задавать общее настроение прихожей.

Проведенный анализ существующих на рынке вешалок показал, что большинство видов данного изделия обладают довольно скучным исполнением с малым количеством деталей и тематик. Хотя интересные варианты всё-таки есть, но это штучные работы мастеров и цена у данных вешалок весьма высокая.

Идеи для эскизов черпались из природы. В ходе анализа эскизов была определена форма изделия на основе обитателей подводного мира с их разнообразием интересных форм, а также большим количеством

необычных цветов. В конечном варианте вешалка имеет форму медузы размерами 600 мм на 1200 мм. Сама конструкция представляет собой полусферу – шляпку медузы. К трем волнистым полоскам-щупальцам, отходящим от шляпки, привариваются крючки. Внутри полусферы установлена подсветка, поэтому сторона полусферы, направленная к крючкам, сделана из прозрачного материала (оргстекло), чтобы обеспечить возможность освещения одежды в темной время суток (или в тёмных помещениях).

В качестве основного материала используется листовая сталь ст3, а также оргстекло [2]. Изготавливаются части конструкции будут с помощью резки и штамповки, а соединятся с помощью сварки. В качестве защитного и декоративного слоя будет использоваться краска (акриловая)[3].

Крепление вешалки к стене будет главным образом осуществляться через полусферу вешалки, для чего с её обратной стороны предусмотрено отверстие. Сначала на стену устанавливается металлический круг, на котором также расположена вся электрика, подсветка и специальные пазы, затем уже на этот круг устанавливается сама вешалка (при этом подсветка оказывается внутри полусферы благодаря отверстию) и фиксируется на пазах. Также с помощью дюбель-гвоздей или болтов крепятся полоски-щупальцы в районе крючков, чтобы вешалка могла обеспечить надежное хранение одежды.

#### *Литература:*

1. Краткая энциклопедия домашнего хозяйства. – М.: Государственное Научное издательство “Большая Советская энциклопедия”, 1959. – 369 с.
2. *Флеров А.В.* Материаловедение и технология художественной обработки металлов. - М.: Высшая школа, - 2015. - 288 с.
3. *Магницкий О. Н.* Художественная деформация металла: Учеб. Для вузов по спец. “Технология худож. обработки материалов” / *О. Н. Магницкий, В. Ю. Пирайнен, Н. Г. Колбасников.* – Спб., 200. – 256 с.

## ДИЗАЙН-ПРОЕКТ ПОДСТАВКИ ПОД УКРАШЕНИЯ «STORAGE»

П.И. Русанова

**Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, [gusanova-polina@mail.ru](mailto:gusanova-polina@mail.ru)**

*Целью проекта является разработка подставки под украшения, служащей для хранения украшений и облагораживания интерьера. Согласно с этапами проектирования был проведен анализ аналогов данного изделия, выполнены эскизы, которые были направлены на поиск наилучшей формы, композиции и стиля подставки, аргументирован выбор материала и технология изготовления подставки.*

*The aim of the project is the development of a jewelry stand, used for storing jewelry and to decorate the interior. According to the design, stages were the analysis of the analogs of the products made sketches. The sketches were aimed at finding the best form, style, and composition of the stand, the choice of material and technology of manufacture the stand.*

Естественно, что люди не могли не подумать о том, где и как хранить свои браслеты, цепочки и прочую красоту. Подставки для украшений были актуальны в прошлом, в настоящее время своей актуальности они не потеряли, ведь люди не перестали себя украшать.

Оригинальная подставка-держатель для украшений благодаря своей практичности и необычности станет не только идеальным подарком, но и изысканным украшением интерьера. Подставки имеют различные вариации. Некоторые из них оснащены металлическими крючками для подвешивания украшений - на них удобно вешать кулоны, кольца, браслеты. Для серёжек в подставках бывают отдельные держатели - планки с отверстиями. Цепочки можно развешивать на крючках, планках [2].

Хранить украшения таким образом - очень удобно для тех, кто любит и постоянно носит украшения: они всегда на виду, не нужно искать по шкапулкам, где что лежит.

Оригинальные решения для красивого и удобного хранения разных украшений - от колец до бус и цепочек. Если украшения хранятся в коробке или валяются в ящике стола, то подставка является идеальной альтернативой этому. Все драгоценности будут находиться в одном месте и никогда не потеряются.

В настоящее время существует множество идей и технологий для создания подставок. Изделия такого рода стали очень популярны в наши дни. Такими изделиями можно подчеркнуть дизайн интерьера квартиры и офиса.

В процессе разработки был произведен анализ аналогов данного изделия, в процессе которого обращалось внимание на формы подставок, также на их декорирование и различные технологии изготовления. В данном проекте предлагаем выполнить подставку под украшения из комбинированных материалов – металл и смола. Основа подставки представлена в виде руки, которая держит сферу с отверстием внутри. Сама сфера сделана из смолы.

Выбор бронзы был обусловлен ее свойствами, такими как долговечность, устойчивость против механических повреждений и высокая коррозионная стойкость [1]. Чаша выполнена из смолы, т.к. отвержденные смолы характеризуются высокой адгезией к металлам, механической прочностью, тепло-, водо- и химической стойкостью, хорошими диэлектрическими показателями [3].

Обе части подставки выполняются отдельно, затем производится сборка изделия. Подставка под украшения «Storage» может использоваться как изделие для хранения украшений, так и как самостоятельное украшение интерьера. Разработанная технология изготовления подставки позволяет создать множество подобных изделий, способных украсить любой интерьер.

Литература:

1. *Иванов В. Н., Казеннов С. А., Курчман Б. С.* и др.; под общ. ред. Шкленника Я. И., Озерова В.А. *Литье по выплавляемым моделям.* М.: Машиностроение, 1984. – 408 с., ил.
2. Подставки под ювелирные украшения и бижутерию [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://podstavkans.ru/nemnogo-istorii.html> (дата обращения: 13.10.2020)
3. Творчество из эпоксидной смолы [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://practeco.ru/izdeliya/iz-epoksidki-svoimi-rukami.html> (дата обращения: 13.10.2020)

## **ДИЗАЙН-ПРОЕКТ НАСТОЛЬНОЙ ЛАМПЫ «ГЕОМЕТРИ»**

**В.В. Сайко**

**Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, [lerka.saiko@yandex.ru](mailto:lerka.saiko@yandex.ru)**

*Целью проекта является разработка настольной лампы, служащей для украшения интерьера дома или квартиры. В соответствии с этапами проектирования был проведен анализ аналогов данного изделия, выполнены эскизы, которые были направлены на поиск оптимальной формы, композиции и*

*стиля лампы. Обоснован выбор материала и технология изготовления данного изделия.*

*The aim of the project is to develop a table lamp for decorating the interior of a house or apartment. In accordance with the design stages, an analysis of the analogues of this product was carried out, sketches were made, which were aimed at finding the optimal shape, composition and style of the lamp. The choice of material and manufacturing technology of this product was substantiated.*

Первыми настольными светильниками были лампы, лампы – плашки с маслом, в которые был опущен фитиль. Они были придуманы древними греками и римлянами. Привычные нашему взору лампы с абажуром появились в XIX веке, они так же работали на масле, позже их вытеснили керосиновые. Переломный момент в истории настольной лампы произошел в 1879 году, с момента изобретения Томасом Эдисоном лампы накаливания. С изменением технологии освещения изменился и внешний вид настольной лампы.

Сейчас настольные лампы являются неотъемлемой частью нашей жизни, они используются не только для освещения, но и выполняют функцию элемента дизайна интерьера.

При проведении анализа аналогов обращалось внимание на различные формы настольных ламп, их декорирование и технологии изготовления. Было выяснено, что современные лампы в основном состоят из металлического, либо пластикового плафона и металлической ножки.

В данном проекте плафон и основания будут выполнены из пластика. Лампа имеет несложную геометрическую форму, ее прототипом послужили фонтаны с льющейся водой. В данном случае вода будет заменена оптоволоконным освещением.

Выбор такого материала, как пластик, обусловлен тем, что он имеет высокую коррозионную стойкость, высокие теплоизоляционные свойства. Так же у пластмасс хорошие технологические свойства. Изделия из пластмасс изготавливают способами безотходной технологии (без снятия стружки) – литьем, прессованием, формованием с применением невысоких давлений или в вакууме. В данном случае была выбрана такая технология, как процесс литья пластмассовых изделий в термопластавтоматах с ЧПУ. Замена обычной лампы накаливания на оптоволокно является интересной идеей именно для данного изделия, где им будет заменен образ воды.

Технологический процесс изготовления настольной лампы:

- подготовительные работы: разработка рецептуры полимерного состава; расчет пропорций материала; настройка оборудования и программ литья; установка и закрепление пресс-форм

- загрузка материала в бункер при помощи вакуумного загрузчика
  - нагревание полимеров до жидкого состояния.
  - перемещение расплава шнеком по литниковым каналам в пресс-форму.
  - остывание и извлечение готовых деталей (при необходимости, выполняется механическая доработка изделий)
- Элементы лампы отливаются отдельно, после происходит сборка. Разработанная технология изготовления лампы позволяет создать множество подобных изделий, способных украсить любой интерьер.

Литература:

1. С.В. Власов. Основы технологии переработки пластмасс. 2004.
2. Настольная лампа: история [Электронный ресурс]: <http://www.4living.ru/items/article/table-lamp-history>
3. Изготовление форм для литья из пластика [Электронный ресурс]: <https://imstech.ru/articles/izgotovlenie-form-dlja-litja-iz-plastika/>

## **ПРОЕКТ РЕСТАВРАЦИИ И СТАЙЛИНГА КЕРАМИЧЕСКОЙ ЧАЙНОЙ ПАРЫ**

**Д.М. Сальвассер**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [dashakem99@gmail.com](mailto:dashakem99@gmail.com)**

*Целью проекта является реставрация и новое декорирование керамической чайной пары. В реставрацию входит восполнение осколков блюдца, снятие старого покрытия. Последующий стайлинг включает в себя выбор и нанесение нового декора чайной пары при помощи акриловой краски. Данная чайная пара не сможет в дальнейшем использоваться по функциональному назначению, но будет служить в качестве декора для в современного интерьера дома.*

*The purpose of the project is to restore and new decoration of the ceramic tea pair. The restoration includes replenishing fragments of saucer, removing the old coating. Subsequent styling involves selecting and applying a new tea pair decor using acrylic paint. This tea pair will not be able to be used for its functional purpose in the future, but will serve as decor for the modern interior of the house.*

Считается, что первые чайные чашки появились вместе с фарфором. Но чай в Китае пили и раньше. Чайные чашки изготавливались из фаянса, обычной глины, серебра и золота. В VI веке китайцы научились делать фарфор, и с тех пор чайные чашки, чаще всего, именно фарфоровые.

В Россию чайные чашки с ручками пришли вместе с чаем, но до XX века многие пили его по старинке — из пиал или блюдец. Так раньше пили настои и отвары лекарственных трав, которые заменяли чай.

Чайное блюдце в паре с чашкой — чисто европейское изобретение.

Чайное блюдце и чашка вместе составляют чайную пару. Подобные изделия, на сегодняшний день производятся из фарфора, обычной керамики, пластика, стекла и различного металла. В данном случае рассмотрим именно керамическую чайную пару.

Изделия из керамики (от *keramos* – глина) - дали начало гончарному искусству, основанному на низкотемпературном обжиге размельченной влажной глины с минеральными и органическими добавками шпата, кварца, известняка, магнезита, молотой кости, и пр. материалов. При спекании образуется камневидный водостойкий материал, который впоследствии может порываться глазурью и красочно декорироваться. Цвет черепка у таких материалов - от желтого до темно-красного. Ассортимент керамических предметов крайне широк: от простого цветочного горшка до многоцветно декорированных глазурированных элементов интерьера помещений.

По сравнению с фарфором керамические чашки и блюдца тяжелее, но прочнее и дешевле. Не смотря на то, что керамика прочнее, изделия имеют тенденцию, со временем, портиться. Края блюдец бьются, ручки чашек отламываются. Многие выбрасывают сломанную вещь, но если предмет является подарком дорогого человека или прилично стоит, на помощь приходит мастерство реставрации.

Реставрация — это комплекс мероприятий, направленный на предотвращение последующих разрушений и достижение оптимальных условий продолжительного сохранения различных предметов материальной культуры.

Существуют «художественная» и «техническая» реставрации. «Художественная» предполагает восполнение утрат с целью создания законченного произведения. «Техническая» реставрация предполагает консервацию и избегает существенного вмешательства в облик произведения.

В данной работе предполагается именно художественная реставрация, которая подразумевает стилизацию предметов быта для дальнейшего их использования.

Технологический процесс реставрации и стайлинга чайной пары:

- Очистка верхнего слоя эмали
- Выравнивание поверхности
- Заделывание сколов и трещин
- Просушка

- Декорирование

Чайная пара будет иметь исключительно декоративный характер, поскольку декор будет выполнен акрилом. Стиль декора – минимализм в растительной тематике. Минимализм — стиль в дизайне, характеризующийся лаконичностью выразительных средств, простотой, точностью и ясностью композиции. Минимализм в растительной тематике предполагает наличие растительного элемента стилизованного в стиле «одной линии», расположенного на однотонном фоне. В данном проекте будет использован стилизованный рисунок дерева, растянутого на поверхности всей чашки, а блюдец будет иметь кайму в виде травяного узора по краю. Рисунок будет выполнен темно-зеленым цветом на белом фоне. Обратная сторона блюдец в цвет рисунка.

Основываясь на определении минимализма, можно сделать вывод, что данный стиль хорошо впишется в практически любую концепцию интерьера и будет его дополнять, а не перетягивать на себя всё внимание, как это бывает в случаях с очень яркими акцентами, которые подходят лишь для малого количества интерьеров.

При декорировании помещений и создании уютной атмосферы дома важными элементами являются посуда и текстиль. Чайная пара – прекрасный элемент декора помещений. Она дополнит интерьер и будет радовать глаз, как хозяйина, так и гостей.

#### Литература:

1. *Степанов Ю.В.* Основы реставрации: учебное пособие / *Ю.В. Степанова.* – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – 56 с.
2. Большая российская энциклопедия: Керамика [электронный ресурс] URL: [https://bigenc.ru/technology\\_and\\_technique/text/2061059](https://bigenc.ru/technology_and_technique/text/2061059) (дата обращения: 26.10.2020)
3. Посуда чайная пара: история происхождения [электронный ресурс] URL: <https://dom-chaya.ru/blog/chaynye-aksessuary/posuda-chaynaya-para-istoriya-proiskhozhdeniya> (дата обращения: 26.10.2020)



## РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА КОРОБКИ ДЛЯ ИГРАЛЬНЫХ КАРТ «MAGIC: THE GATHERING»

**И.Е. Соснин**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [sosnin.98@mail.ru](mailto:sosnin.98@mail.ru)**

*«Magic: The Gathering» (далее MTG или Magic) является старейшей в мире коллекционной карточной игрой в жанре фэнтези. На 2017 год игровое сообщество «Magic: The Gathering» насчитывало несколько десятков миллионов игроков и охватывало семьдесят стран, говорящих на одиннадцати языках. Самым главным элементом MTG для каждого игрока является собранная им колода карт, многие из которых часто имеют довольно высокую стоимость, поэтому остро встаёт вопрос хранения и транспортировки этой самой колоды. Данная работа направлена на разработку дизайна и последующее изготовление уникальной в своём роде коробки для хранения MTG-колоды.*

*Magic: The Gathering (below MTG or Magic) is the world's oldest collectible fantasy card game. As of 2017, the Magic: The Gathering gaming community numbered tens of millions of players from seventy countries, speaking eleven languages. The most important element of MTG for each player is the deck of cards he or she has collected, many of which often have a rather high cost, therefore, arises the problem of their reliable storage and safe transportation. This work is aimed at developing the design and subsequent production of a unique box for storing the MTG deck.*

Разрабатываемая конструкция представляет собой разъёмный пластиковый контейнер, закреплённый внутри металлической оболочки, при открывании которой основная ёмкость поднимается вверх при помощи шестерней и направляющей зубчатой рейки. На металлических частях методом лазерной резки нанесены декоративные элементы, сверху имеется стилизованная кнопка, обеспечивающая фиксацию половинок металлической крышки в закрытом положении. Внешний вид будущего изделия представлен на рисунке 1.

Главное достоинство такой конструкции заключается в герметичности и надёжной защите от случайного открытия, которая обеспечивается наличием двух отдельных крышек (внутренней пластиковой и внешней металлической). Примерная конструкция изделия представлена на рисунке 2. Помимо этого, в открытом положении карты легко извлекаются из коробки, так как её внутренние стенки выполнены под углом, благодаря чему край коробки оказывается меньше высоты карт. Также преимуществом данного варианта является механическая составляющая, придающая изделию уникальность и выделяющая его среди аналогов.

Пластиковые элементы изделия планируется выполнить при помощи печати на 3D-принтере, металлические пластины вырезать лазером из листа алюминия. Закрывающую кнопку отлить с помощью выплавляемой модели.



Рисунок 1 – Внешний вид будущего дек-бокса

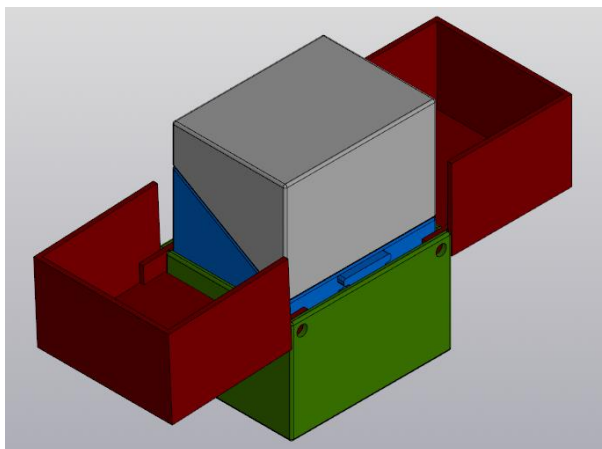


Рисунок 2 – клетка поля А1, обозначенная шрифтом Брайля

## Литература:

1. *Дальский А. М.* Технология конструкционных материалов: Учебник для машиностроит. спец. вузов / А. М. Дальский, Т. М. Барсукова, Л. Н. Бухаркин и др.; Под общ. ред. А. М. Дальского. - М., 1993. - 447с. : ил.

2. Всё, что вам нужно знать о Magic: The Gathering Arena | MAGIC: THE GATHERING [Электронный ресурс] URL: <https://magic.wizards.com/ru/articles/archive/feature/everything-you-need-know-about-magic-gathering-arena-2017-09-07> (Дата обращения 15.10.2020)

## ДИЗАЙН-ПРОЕКТ НОЧНИКА “ALADDIN”

Д.А. Сотникова

Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [dachenjka00@mail.ru](mailto:dachenjka00@mail.ru)

*Цель проекта заключается в разработке ночника, предназначенного для освещения детской комнаты. В процессе проектирования были пройдены такие этапы, как анализ аналогов изделия, разработка собственных эскизов, среди которых в дальнейшем был выбран оптимальный вариант по композиции, форме, стилю. Был подобран материал и разработана технология изготовления ночника.*

*The purpose of the project is to develop a nightclub designed to illuminate the children's room. During the design process, such stages as the analysis of product analogues, the development of their own sketches were completed, among which the optimal option for composition, shape, style was later chosen. The material was selected and a technology for making a nightclub was developed.*

Прообразы детских ночников появились в глубокой древности, когда человек только-только освоился с огнем. Но именно тогда, в древние времена огонь ассоциировался у людей с безопасностью и уютом. Первым ночником были угли сгоревшего костра. Затем люди изобрели лучины и факелы и научились крепить источники света на стенах своих жилищ. У этих первых светильников были свои недостатки – они быстро сгорали, требовали запаса веток и были пожароопасными[1].

Определенным прорывом стало изобретение масляных ламп и светильников. Масло горело дольше, издавало приятный аромат. Масло можно было поместить в компактную емкость, в стеклянную колбу и разместить поблизости от кровати. Такой ночник был гораздо безопаснее факела или лучины[2].

Свеча – еще один древнейший источник освещения, который активно используется и поныне. Чтобы свечами было удобно пользоваться и

освещать большие по площади помещения, для них придумали множество приспособлений - изящные подсвечники, люстры, канделябры. Для небольшого ночного светильника по-прежнему требовалась 1 свеча, которую в целях безопасности помещали в лампу с прозрачными стенками, где она постепенно догорала, когда дети уже крепко спали [1].

Технологии не стояли на месте и со временем в качестве горючего люди научились использовать нефтепродукты. Керосиновая лампа появилась в 19 веке и довольно быстро завоевала популярность в разных социальных кругах.

Керосин горел ярче и, самое главное, конструкция такого ночника позволяла регулировать яркость свечения. Таким образом в быту появился осветительный прибор, который мог выполнять функции и «большой лампы» и ночного светильника.

Жизнь очень сильно изменилась с изобретением ламп накаливания. Теперь человек мог не зависеть от времени дня и ночи и организовать себе световой день любой продолжительности. Но это не касается детского режима. Как бы не светили электрические лампочки – засыпать ребенку все равно нужно было в одно и то же время. И желательно в полумраке при свете своего персонального ночника. Электрический свет дал простор дизайнерам. Теперь лампа была достаточно безопасна для того, чтобы вокруг нее сконструировать элегантное обрамление. Появились лампы из натурального дерева, металлов, в том числе и драгоценных[2].

Параллельно с тем, как изобретались все новые и новые электрические светильники, инженеры задумались о том, чтобы не зависеть от проводов и организовать искусственное освещение в любом месте. Еще в начале 18 века появился прообраз первой батареи, которую изобрел итальянский ученый Алессандро Вольты, а уже в начале 20 века Томас Эдисон изобрел батарейки, похожие на те, которыми мы пользуемся сейчас. Детский ночник тем и хорош, что для его работы не требовалась какая-то запредельная мощность, поэтому варианты ночников на батарейках быстро завоевали популярность.

Очень удобно, когда ночник светит аккуратным ровным светом, его можно поставить в любой уголок спальни, он безопасен, так как практически исключено короткое замыкание, он легкий и компактный[3].

Чем больше развиваются технологии, тем больше возможностей для дизайнеров по свету. Появление светодиодных ламп, сенсорных панелей, электронных блоков управления – это настоящий прорыв. Теперь минимумом средств можно в детской комнате сотворить настоящее

звездное небо, «оживить» детские игрушки, добавить позитивных и радостных эмоций. Впрочем, ночник нужен не только самим детям, чтобы крепко спать и видеть яркие сны. [2]

Детский ночник – чрезвычайно полезная вещь для родителей новорожденных. Первые месяцы жизни, когда малыш часто просыпается, маме или папе необходимо быстро проснуться, и подойти к кроватке ребенка. Если этот путь, который обычно родители преодолевают еще в полусне, осветить ночником, то это сильно облегчит задачу[3].

Детские светильники производят из самых разных материалов. Однако к качеству любого из них предъявляются строгие требования. В частности, все материалы для ночников должны быть натуральными и отвечать нормам экологической и пожарной безопасности. В качестве основы для производства ночников используют древесину, пластик и стекло. Это самые популярные материалы.

В процессе разработки основным материалом для светильника была выбрана древесина. Главное преимущество древесины — это натуральный материал, наполняющий дом уютом. Из дерева производят светильники, как простых форм, так и вычурных — с резьбой и детализацией. Дерево отлично сочетается практически с любым интерьером — как классическим, так и современным.

Ночник “Aladdin” представляет собой “ковер – самолет”, на краю которого прикреплена “лампа Джина” из сказки про Алладина. В лампе сконцентрирован основной источник света, исходящий из ночника, подающийся через орнаментальные узоры на ее поверхности, а из носика лампы выходит гирлянда, зигзагообразно разложенная вдоль прямоугольной подставки, на которой закреплено изделие. На “ковре-самолете” также присутствуют вырезанные силуэты и лица главных персонажей сказки с подсветкой. Гирлянду можно регулировать по цвету, мерцанию и расположению в комнате, ограничиваясь лишь ее длиной.

#### Литература:

1. Ночник. Виды и особенности. Материал и лампы [Электронный ресурс]// Тех.Приборы.Ру. - URL: <https://tehpribory.ru/glavnaia/oborudovanie/nochnik.html> (дата обращения: 26.10.2020)

2. Ночник в детскую комнату [Электронный ресурс]// 220гуру -URL: <https://220.guru/osveshhenie/svetilniki/nochnik-v-detskuyu-komnatu.html> (дата обращения: 26.10.2020)

3. Ночник в детскую комнату – критерии выбора [Электронный ресурс]// Какие бывают ночники для детской - URL: <http://diskmag.ru/osveshhenie/nochniki-dlya-detskoj.html> (дата обращения: 26.10.2020)

## **ДИЗАЙН-ПРОЕКТ ШКАТУЛКИ «УТРЕННИЙ ЦВЕТОК»**

**В.С. Сушкова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [val.sushkova@gmail.com](mailto:val.sushkova@gmail.com)**

*Целью проекта является разработка деревянной шкатулки, которая может стать украшением интерьера в деревенском стиле. Данная шкатулка классической прямоугольной формы, удобна и надежна при использовании. Оригинальным является сочетание материалов корпуса и отделки: светлую буковую основу украшает традиционная вышивка крестом.*

*The aim of the project is to develop a wooden box that can be used as a decoration for a rustic interior. The box has a classic rectangular shape which is convenient and reliable to use. The combination of body materials and ornament is original: the light beech base is decorated with traditional cross-stitching.*

Шкатулка — один из самых удобных способов хранить небольшие, но ценные вещи. Известные с древнейших времен, они поражают разнообразием форм и материалов. Способов изготовления и украшения шкатулок столь много, что вряд ли можно выделить какой-то конкретный «стандартный» её вид. Поэтому при создании дизайн-проекта шкатулки первоочередной задачей был выбор более узкой темы. В процессе поисков выделились несколько опорных идей: во-первых, был определен стиль интерьера, для которого создавалась шкатулка — деревенский, согревающий уютom и простотой. Во-вторых, исходя из стиля, были определены материалы — натуральные, теплые, широко распространенные. В-третьих, стало ясно, что форма и внутреннее устройство шкатулки должны быть достаточно простыми.

В итоге после создания эскизов было решено сделать шкатулку прямоугольной формы из дерева с крышкой на петлях, латунными ножками и замком. В качестве украшения крышку было решено украсить вышивкой. Таким образом, простая по форме шкатулка должна выделяться сочетанием двух материалов, редко используемых вместе.

При разработке проекта шкатулки были рассмотрены и проанализированы аналоги различных форм, материалов, техник изготовления и декорирования. Также были рассмотрены примеры

вышивки по деревянной основе. По итогам анализа было выяснено, что схожие по стилю шкатулки изготавливаются, в основном, из различных пород дерева и украшаются резьбой или выжиганием по дереву, реже встречаются украшения из металла (например, чеканные). Вышивка по дереву является довольно популярным способом декорирования натуральных украшений (серег, кулонов, браслетов) и интерьерных панно.

В процессе разработки шкатулки в качестве основного материала был выбран лесной бук. Это древесина беловато-коричневого цвета с гладкой и однородной текстурой. На светлом фоне бука вышивка будет видна ясно и четко; тонкая текстура древесины подходит для изделий небольшого размера.

Для отделки была выбрана плотная хлопковая нить 8 цветов. Такое количество цветов позволит, с одной стороны, сделать отделку достаточно декоративной и интересной, но при этом не перегрузит излишним количеством деталей и переходов оттенков.

Технологический процесс деревянной шкатулки осуществляется следующими этапами:

- создание корпуса и крышки шкатулки на фрезерном станке;
- сверление необходимых для вышивки отверстий;
- отделка древесины, включая покрытие лаком;
- сборка шкатулки, прикрепление фурнитуры;
- декорирование вышивкой.

Таким образом, для создания шкатулки используются традиционные и доступные технологии деревообработки. Результат — оригинальная деревянная шкатулка, способная стать не только украшением интерьера, но и удобным местом для хранения небольших предметов.

#### Литература:

1. *Ventura, L. K. Sculpted Band Saw Boxes. Design, Inspiration and Construction / Lois Keener Ventura.* — Cincinnati: Popular Woodworking Books, 2008. — 127 p.
2. *Джексон, А.* Энциклопедия работ по дереву / Альберт Джексон, Дэвид Дэй; пер. с англ. Ю. Е. Суслова. — М.: Астрель, 2005. — 319 с.: ил.
3. *Егорова, Д. В.* Вышивка: самое полное и подробное пошаговое руководство для начинающих / Д. В. Егорова, И. Ключникова, А. Шантуаль. — М.: Издательство «Э», 2017. — 208 с.: ил. — (Новейшая энциклопедия).

## ДИЗАЙН-ПРОЕКТ ФОНАРЯ-КАЧЕЛЕЙ «ЦИРКУЛЬ»

Д.П. Фирсова

Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [dfirsusha@gmail.com](mailto:dfirsusha@gmail.com)

*Целью проекта является разработка фонаря-качели, которая станет арт-объектом, фотозоной и местом для отдыха на территории сквера нашего университета. В соответствии с этапами проектирования был проведен анализ аналогов данного изделия, выполнены эскизы, которые были направлены на поиск оптимальной формы, композиции и стиля качели, обоснован выбор материала и технология изготовления вазы.*

*The purpose of the project is to develop a swing lamp, which will become an art object, a photozone and a resting place in the square of our university. In accordance with the design stages, the analogues of this product were analyzed, sketches were made that were aimed at finding the optimal shape, composition and swing style, material selection and vase manufacturing technology were justified.*

Неизменный атрибут детства – качели, имеет свою долгую и интересную историю. Один из грустных древнегреческих мифов гласит о том, что качели пришли в наше время из-за гибели Икария и его дочери Эригоны. А согласно еще одной истории, их предшественником были обыкновенные люльки, в которых мамы качали своих маленьких детей. Хотя качели были популярны и на Руси, но относительно этой забавы в 1648 году вышел «антикачельный» царский указ. Он был принят в городе Курске с подачи Гаврилы Малышева, который занимал должность выборного от детей боярских. Гаврила посоветовал царю подписать особый указ, который запретил бы народные гуляния, и в частности, запрет кататься на качелях из-за того, что много крестьян «убивается до смерти» [1].

Традиционно качели изготавливают из дерева, металла и сочетания этих материалов. Однако сиденье для качелей может быть из пластика, металлических труб, брусьев, прочного каната, старого стула или кресла без ножек.

История возникновения уличных фонарей берет начало в XV веке. В первых уличных фонарях применяли свечи и масло, поэтому освещение было тусклым. Со временем использование в них керосина позволило несколько увеличить яркость, однако все равно этого было недостаточно. В начале XIX века начали использовать газовые фонари, что существенно улучшило качество освещения. Поистине, невероятным событием стало изобретение электрического освещения. Первая в мире лампа накаливания была создана русским электротехником Александром Лодыгиным. За это он был отмечен Ломоносовской премией



Петербургской академии Наук. Спустя несколько лет американец Томас Эдисон представил лампочку, которая лучше освещала и при этом была недорогой в производстве. Несомненно, это изобретение вытеснило газовые фонари с городских улиц[2].

Для разработки данного проекта были проанализированы аналоги уличных фонарей и качелей. Решено было выполнить изделие, соединив в нем функции уличного освещения, арт-объекта, выражающего символику технического университета и небольшую лавку- качели, в качестве места для фото на память. Получившийся арт-объект построен на основе формы циркуля, где ножки циркуля выполнены из металлического профиля, скрепленного сваркой. Опорные столбы качелей представляют собой вытянутые вверх трапеции, декоративно заполненные отрезками металлического профиля. Цилиндрическое навершие «циркуля» является фонарем. Само сиденье качелей имеет чуть вытянутую и слегка изогнутую форму в соответствии с формой перекадины циркуля. Движение раскачивающихся качелей будут ограничивать опорные столбы – «ножки» циркуля. В данном проекте источником энергии для работы фонаря станут солнечные батареи – экологичный, неиссякаемый и доступный источник энергии. Материалом для основной части качелей станут металлические прутья, сиденье качелей выполнено из дерева.

Литература:

1. История возникновения качелей [электронный ресурс] <http://pletenka.com.ua/novosti/istoriya-vozniknoveniya-kachelej.html> (Дата обращения: 23.10.2020)
2. История уличных фонарей [электронный ресурс] <https://история-вещей.рф/konstruktsii/istoriya-ulichnyih-fonarey.html> (Дата обращения: 23.10.2020)

## **ДИЗАЙН-ПРОЕКТ СЕРЕГ-КАФФ «DELIGHT»**

**А.М. Фрелих, Ю.В. Веселова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [frelih\\_arina@inbox.ru](mailto:frelih_arina@inbox.ru)**

*Целью проекта является разработка ювелирного украшения - серег-кафф, предназначенных для женской аудитории молодого возраста. В соответствии с этапами проектирования был проведен анализ аналогов данного изделия, выполнены эскизы, которые были направлены на поиск оптимальной формы,*

*дизайна и стиля серег. Обоснован выбор материала и технология изготовления украшения.*

*The purpose of the project is to develop jewelry - sereg-kuff, intended for a female audience of young age. In accordance with the design stages, the analogues of this product were analyzed, sketches were made that were aimed at finding the optimal shape, design and style of earrings. The choice of material and the technology for making jewelry is justified.*

Ювелирное дело появилось в глубокой древности. Золото и серебро издавна нашли свое предназначение в древнерусском искусстве. Изделия, использовались не только в качестве украшений, но и для выявления социальной принадлежности владельца, а также носили магический смысл.

С давних пор ювелирное искусство претерпело изменения, но несмотря на это, оно актуально и по сей день, и с уверенностью можно сказать, что в будущем, ювелирное дело также будет иметь высокую ценность. Сегодня, в качестве материалов используются разнообразные виды драгоценных металлов и их сплавы, поделочные камни, стекло, кость, эмаль и тд. Для создания ювелирного изделия необходимо не только умение работы с материалом, но и художественные навыки и большое исполнительское мастерство [1].

Прежде чем создавать украшение, был произведен опрос среди группы девушек и молодых женщин. Это было необходимо чтобы понять какие украшения пользуются спросом и из какого материала.

Анализируя полученные результаты опроса, можно сделать вывод, что большинство опрошиваемых предпочли бы в качестве украшений серьги и кольца. Как и предполагалось, лидерами среди металлов стали серебро и золото.

После проведения опроса было принято решение изготовить серьги, в частности, серьги – каффы, так как на сегодняшний день они ничем не уступают по популярности традиционным серьгам. Наоборот, данное изделие необычное, красивое и изящное, позволяющее украсить не только мочку уха, но и другие его части, а также висок, иногда волосы, и даже шею.

В процессе разработки был произведен анализ аналогов данного изделия, в процессе которого обращалось внимание на актуальность стилей и формы серег, также на крепление камней, если они присутствуют в изделии, и различные технологии изготовления.

После проведения анализа было выяснено, что современные серьги-каффы в основном выполняются из серебра. В данном проекте предлагаем выполнить украшение также из серебра в актуальном на сегодняшний день стиле - минимализм. Был выполнен ряд поисковых

эскизов, целью которых была разработка оптимальной формы, конструкции, цветового решения проектируемого изделия. В результате был выбран оптимальный с нашей точки зрения эскиз серег-кафф под названием «Delight».

За основу художественного образа серег-кафф была взята форма птицы – павлина. Эта форма пластична, может органично подчеркнуть форму уха, а пышность, красота и роскошный хвост данной птицы позволяет создавать, как множество композиционных, так и декоративных решений серег.

Технологический процесс изготовления серег-кафф осуществляется методом литья по выплавляемым моделям [2].

Ювелирные вставки выполнены из синего и зеленого фианитов. Фианит — это не драгоценный камень, так как кристаллы вырабатывают искусственно. Когда полученный минерал тщательно обрабатывают, он приобретает блеск из-за которого его легко спутать с бриллиантом [3]. Именно поэтому он часто используется в ювелирном деле. Камни будут крепиться с помощью крапанов. Они будут располагаться на хвостовой части павлина, и чуть меньшего размера вставка из камня, в качестве его глаза.

Литература:

1. Ювелирное искусство [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://dic.academic.ru>– Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 25.10.2020)
2. Литье ювелирных украшений [электронный ресурс] [https://uvelir.info/articles/chto\\_takoe\\_oroка\\_v\\_yuvelirnom\\_dele\\_process\\_litja\\_yuvelirного\\_ukrasheniija/](https://uvelir.info/articles/chto_takoe_oroка_v_yuvelirnom_dele_process_litja_yuvelirного_ukrasheniija/) (дата обращения: 25.10.2020)
3. Фианит, происхождение [электронный ресурс] <https://1kamni.ru/fianit/> (дата обращения: 25.10.2020)

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОЛЬЦА С ПЕРГОРОДЧАТОЙ ЭМАЛЬЮ «HARMONY»**

**О. В. Боброва, Д.В. Моисеенко**  
Дальневосточный Федеральный Университет,  
г. Владивосток, [heilgard@mail.ru](mailto:heilgard@mail.ru)

*Пергородчатая эмаль, или клуазоне, что в переводе с французского означает «помещенный в ячейку» – сложная древняя техника ювелирного искусства, не теряющая своей актуальности и по сей день. Целью этой работы является разработка проекта кольца, совмещающего современный дизайн и старинную технику эмали.*

*Cloisonne enamel, which in French means “placed in a cell”, is a trying technique of jewelry art that does not lose its relevance to this day. The aim of this work is to develop a design for a ring that combines modern forms and ancient enamel technique.*

История перегородчатой эмали начинается в Древнем Египте, своего расцвета эта техника достигла в Европе в 8-15 веках. Но уже с древности этот способ изготовления украшений был известен во многих странах, таких как Индия, Грузия, Китай и, конечно же, Русь. Ее до сих пор используют как для изготовления самостоятельных украшений, так и в качестве красивого обрамления для драгоценных камней, использовавшихся в изделии. Свою популярность данная техника получила благодаря уникальной возможности воспроизводить практически любой рисунок на металлических поверхностях [1].

Перегордчатая эмаль делится на холодную и горячую. В холодной эмали используются жидкие полимеры, застывающие при 450° С, в горячей – сухие кварцевые порошки с добавленными красителями, запекающиеся при 700-900° С, нанесение порошка и запекание происходит послойно в несколько этапов [2].

В обоих случаях, суть техники одна и та же – на металлической основе процарапывается рисунок, затем в эти углубления торцом приклеивается или напивается тонкая плоская проволока, не превышавшая 1 мм шириной. В промежутки наносится жидкий или порошкообразный стекловидный материал, запекающийся в печи. Лучше всего эмаль ложится на серебро и медь [3].

Перегордчатая эмаль позволяет создавать даже сложные рисунки, проволоки-перегородки не позволяют цветам смешиваться, но, если это необходимо, порошковой эмалью можно создать плавный переход от одного цвета к другому, что дает широкий простор для фантазии.

Кольцо в данной работе будет выполнено из серебра 925 пробы с использованием горячей техники эмали, позволяющей получить более прочное и долговечное стеклянное покрытие. Заготовки кольца выполняются методом прокатки и развальцовки серебра, основой под эмаль служит круг диаметром 12 мм с припаянными бортиками 1,5 мм высотой. Все заготовки спаиваются между собой тугоплавким серебряным припоем 750 пробы, затем изделие шлифуется и полируется. Эмалевая композиция представляет собой двух рыбок, кружащихся вокруг друг друга, напоминая символ Инь Ян. Всего используется 6 цветов. Круг с рисунком крепится к двум «шинкам» шириной 2 мм, соединенных между собой небольшими декоративными элементами.

*Литература:*

1. Перегородчатая эмаль [Электронный ресурс]/ Режим доступа: <https://tvoi-uvelirr.ru/chto-takoe-peregorodchataya-emal-svoystva-primeneniye-i-cena-peregorodchatoy-emali/>
2. Бреполь Э. Художественное эмалирование / Э. Бреполь. – Л. Машиностроение, Ленинградское отделение, 1986. - 156 с.
3. Изделия из перегородчатой эмали. Кит. искусство цзинтайлань. – М. Гуан Хуа, 1996. – 6 с.

## РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА ШПИЛЬКИ ДЛЯ ВОЛОС «BONE FOXE»

**А. В. Вовкудан, Д.В. Моисеенко**  
Дальневосточный Федеральный Университет,  
г. Владивосток, viwianna@yandex.ru

*Целью дизайн- проекта является исследование изготовления шпильки для волос из кости с использованием технологии перегородчатой эмали. Рассматриваются особенности обработки кости крупного рогатого скота, а также подбор материалов для эмалирования и припоя.*

*The purpose of the design project is to study the manufacture of hairpins from bone using the technology of cloisonne enamel. The features of processing cattle bones, as well as the selection of materials for enameling and solder are considered.*

Красиво убранная прическа – залог идеального образа любой девушки. Шпилька может подчеркнуть особенности, как самой дамы, так и ее наряда.

Первые украшения для волос появились до нашей эры. Широкое распространение шпильки имели в Японии, Китае и Корее, причем не только у женщин, но и у мужчин. Эти украшения изготавливали благородных металлов, инкрустированные драгоценными камнями. Сейчас их изготавливают из самых разных материалов: металл, дерево, пластик, кость и т.д. [1].

В древние времена красивые заколки и банты были привилегией знати. Но со временем аксессуары для волос вошли в моду среди придворных дам, и даже появился обычай: каждая замужняя девушка должна была иметь в приданом заколку, сделанную специально для нее из камней и металла.

Самыми популярными материалами для заколок являются железо и пластик. Благодаря им шпильки достаточно дешевы, чтобы менять их

каждый день, и достаточно прочны, чтобы не пришлось слишком быстро с ними прощаться [2].

В настоящее время шпильки по-прежнему используются для поддержания пышных и сложных причесок, выполняемых для торжественных мероприятий. Функционально для поддержки тонких волос могут использоваться двузубые шпильки, для более густых и тяжелых – трехзубые. Конструктивно шпилька – это две или три тонкие металлические проволоки, расположенные на расстоянии около одного сантиметра друг от друга, объединенные сверху одним декоративным навершием, которое и служит украшением прически. Шпильки обычно украшают различными бусами, стразами, драгоценными камнями, бисером и др.

В данном проекте для изготовления шпильки в качестве основного материала была выбрана голенная кость крупного рогатого скота, в качестве подложки и проволоки для перегородчатой эмали: медь.

В основу концепции разработки дизайна шпильки для волос была положены ритуальные изображения, орнаменты, характерные для североамериканских индейцев. В их культуре часто упоминается такой амулет, как ловец снов: именно на нем основан дизайн украшения. В центре шпильки находится лиса (выполненная в технике перегородчатой эмали), а на ее зубчиках выгравированы перья. Элемент с эмалью крепится к кости с помощью клеевого соединения. Сама шпилька двусторонняя, т.е. все основные элементы повторяются с обеих сторон.

В качестве технологий изготовления изделия были выбраны: резка, перегородчатая эмаль, волочение, протяжка, пайка.

#### Литература:

1. История украшений для волос [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

[https://www.treeland.ru/article/pomo/The history of jewelry for the hair](https://www.treeland.ru/article/pomo/The%20history%20of%20jewelry%20for%20the%20hair) – (Дата обращения: 13.11.2020).

2. Что такое шпилька для волос? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://tkaner.com/aksessuary/shpilki/что-такое-шпилька-для-волос/> – (Дата обращения: 13.11.2020).

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

**Секции «АВТОМАТИЗАЦИЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО  
ПРОИЗВОДСТВА», «ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ»**

**СИСТЕМНОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА НА  
ПРИМЕРЕ РОБОТОТЕХНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА  
«SMARTCAR»**

**Е.А. Архипова, А.И. Попков**

**Томский государственный университет систем управления и  
радиоэлектроники, г. Томск, katu-1997@list.ru**

*В работе представлено описание, назначение и состав учебной робототехнической платформы «SmartCar» с техническим зрением, а также показан производственный процесс создания данного продукта, состоящий из нескольких операций, происходящих в различных производственных цехах.*

*The paper presents the description, purpose and composition of the training robot platform «SmartCar» with technical vision, also it shows the production process of creating this product, consisting of several operations that occur in various production halls.*

Учебная платформа «SmartCar» с компьютерным (техническим) зрением — образовательный стенд, предназначенный для изучения технического (компьютерного) зрения, основ электроники, мехатроники, программирования и разработки алгоритмов управления объектами. Лабораторная платформа поставляется учреждениям основного (школы, лицеи, колледжи) и дополнительного (ЦМИТы, детские технопарки) образования [1].

Робототехнический комплекс состоит из следующих частей: робомобиль с установленной на его корпусе камерой, набор двухцветных светофоров, трехцветные светофоры и устройство управления трехцветными светофорами, дорожные знаки, дорожная трасса. Части и составляющие покупаются или заказываются либо в готовом виде, либо потом дорабатываются; что-то разрабатывается в самой лаборатории. Готовые элементы соединяются и встраиваются в систему.

Места, на которых происходит работа по созданию составляющих робототехнического комплекса «SmartCar», можно условно разделить на 3 группы:

- Магазины и промышленные компании – где приобретается продукция готового вида.

- Производственные цеха и промышленные компании – где приобретаются на заказ отдельные виды деталей.

- Мастерская (лаборатория) – где происходит конечная сборка и доработка приобретенных вещей, исправление ошибок, тестирование работы робототехнического комплекса.

На рисунке 1 представлено графическое изображение состава и последовательности технологических операций по созданию робототехнического комплекса «SmartCar».

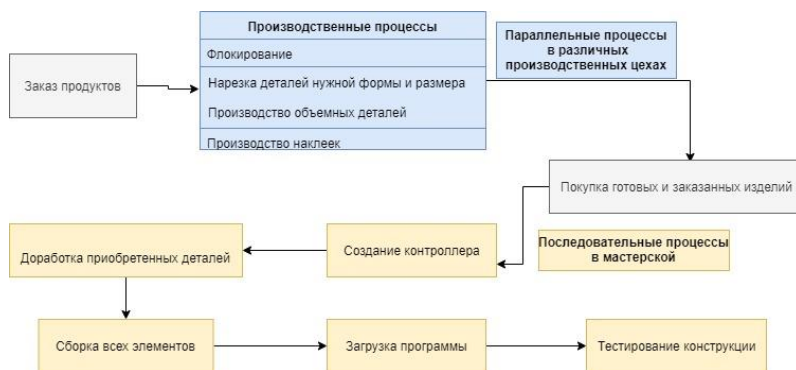


Рис. 1 – Графическое изображение состава последовательности технологических операций

Процесс производства робототехнического комплекса «SmartCar» делится на 2 группы: параллельные процессы в производственных цехах и последовательные процессы в мастерской. Так как второй тип процессов почти не связан с обработкой и получением деталей комплекта, а направлен больше на сборку уже готовых деталей, в данной работе рассматривается первый тип процессов.

### Параллельные процессы в производственных цехах

Данные процессы параллельны, так как изготовление всех элементов комплекта идут в разных производственных цехах. Главной задачей на сегодняшний день является их усовершенствование путем ускорения отдельных операций, заменой старого оборудования новым,



использованием более качественного материала и применением новых технологических решений.

#### *Флокирование*

На заранее подготовленную ровную поверхность самоклеящейся пленки, нанесенной на бумагу, под воздействием электростатического поля флокатором наносится тонкий слой бархатных ворсинок. Также таким способом наносится покрытие на поверхность светофоров, на которую нанесен клей. Таким образом, нанесенные волокна подвергаются химической активации, которая заключается в обработке волокон специальными электролитами. Данным способом получается рулон бархатной пленки для сегментов трассы и покрытие для светофоров.

#### *Нарезка с использованием лазерного станка*

Удобство нарезания деталей лазером заключается в высокой производительности и эффективности, скорости и меньшему объему расходных материалов. Лазерный станок работает по ЧПУ: используется программа, которая управляет перемещением головки лазера. Управление задается 3 параметрами: мощностью, временем и шагом. Лазер может перемещаться по координатам XYZ. Данным способом нарезается фанера для корпуса автомобиля, оргстекло и бархатная пленка для сегментов трассы.

#### *Нарезка с использованием фрезерного станка*

Данный станок используется для нарезания деталей из ПВХ, так как этот материал не рекомендуется использовать при работе с лазерным станком. Материал фиксируется на рабочем столе и происходит работа установки: сверлом вырезается нужная форма детали. Головка со сверлом перемещается по координатам YZ, а стол вместе с деталью – по оси X.

#### *Производство объемных деталей*

С помощью 3D-принтера проводится производство объемных деталей, трехмерная печать не удаляет материал, а добавляет его слой за слоем, выстраивая деталь. Сначала происходит считывание данных на основе 3D-модели объекта, созданной в программе. Далее идет последовательное наложение слоев. Затем эти слои соединятся друг с другом, превращаясь в окончательную форму. Данным способом вырабатывается подставка под камеру.

#### *Производство наклеек*

Для изготовления наклеек используется самоклеящаяся пленка Oracal и глянцева и матовая бумага. Трафаретной печатью создаются наклейки различной формы, цвета и размера.

В таблице 1 представлено необходимое оборудование для производства робототехнического комплекса «SmartCar».

Таблица 1 – Технологические процессы и оборудование для производства элементов робототехнического комплекса «SmartCar»

<b>Технологический процесс</b>	<b>Производственное оборудование</b>	<b>Виды изготавливаемых деталей для комплекта</b>
Флокирование	Флокатор	Бархатная пленка для черных линий трассы, флок для светофоров
Нарезка деталей нужной формы и размера	Лазерный станок	Черные безбликовые линии на трассе
		Укладная крестовина в устройстве управления светофорами
		Каркас автомобиля
	Фрезерный станок	Светофоры
		Дорожные знаки
		Сегменты трассы
Производство объемных деталей	3D-принтер	Подставка под камеру
Соединение деталей	Паяльная станция	Контроллер
Производство наклеек	Трафаретный принтер	Наклейки

Таким образом, путем выполнения данных операций выполняется основная часть по созданию комплектов беспилотных автомобилей с техническим зрением «SmartCar». Так как данный процесс довольно трудоемкий и занимает немалое количество времени (1 месяц), на данный момент разрабатываются проектные решения по повышению эффективности производства, модернизации и увеличения скорости технологических операций с целью увеличения покупательского предложения.

#### Литература:

1. Учебная платформа «SmartCar» с компьютерным (техническим) зрением. [Электронный ресурс]. – URL: <http://popkovrobotics.ru/> (дата обращения: 30.10.2020).

## **ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОТКАЗОВ РАБОТЫ ДИЗЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ**

**Д.Т. Ахметгареева, С.В. Сильнова**  
**Уфимский государственный авиационный технический**  
**университет, г.Уфа, di.ahmetgareeva@yandex.ru**

*В статье рассматривается резервный источник бесперебойного питания, а именно дизельная электростанция. Но даже резервные источники питания могут выйти из строя. Одним из решений этой задачи является разработка информационно-аналитической системы (ИАС) предупреждения отказов работы дизельной электростанции (ДЭС). Приведена структурная схема системы управления и контур управления предупреждением отказов ДЭС. Описаны функции информационно-аналитической системы предупреждения отказов работы ДЭС.*

*The article deals with a backup uninterruptible power supply, namely a diesel power plant. But even backup power supplies can fail. One of the solutions to this problem is the development of an information and analytical system for preventing failures of a diesel power plant. The block diagram of the control system and the control loop for preventing power plant failures are shown. The functions of the information and analytical system for preventing power plant failures are described.*

Современные промышленные предприятия являются крупнейшими потребителями электрической энергии, которая необходима им для обеспечения работы высокотехнологичного оборудования: приборов, аппаратов, технических средств, систем безопасности.

В случае отключения энергопитания обеспечение бесперебойной работы оборудования на большинстве предприятий осуществляется посредством резервных источников энергии. Резервные источники бесперебойного питания - устройства, функция которых состоит в обеспечении подключенных приборов электрическим током в случае проблем в работе источников основного питания (исчезновения, понижении или повышении входного напряжения). В качестве таковых может быть использована дизельная электростанция. В связи с этим задача выявления и предупреждения критических ситуаций является актуальной. Одним из направлений решения этой задачи является разработка информационно-аналитической системы (ИАС) предупреждения отказов работы ДЭС.

Дизельная электростанция представляет собой комплексную автоматическую систему управления технологическим процессом на основе трехуровневой модели построения архитектуры системы.

Нижний уровень представляет собой совокупность датчиков и исполнительных механизмов, устанавливаемых на электростанцию. Средний уровень (уровень автоматического управления) представляет собой программируемый логический контроллер (ПЛК) с модулями ввода и вывода для управления технологическим процессом. Верхний уровень (операторский уровень) представляет собой SCADA-систему. Структурная схема трехуровневой модели управления ДЭС представлена на рисунке 1.

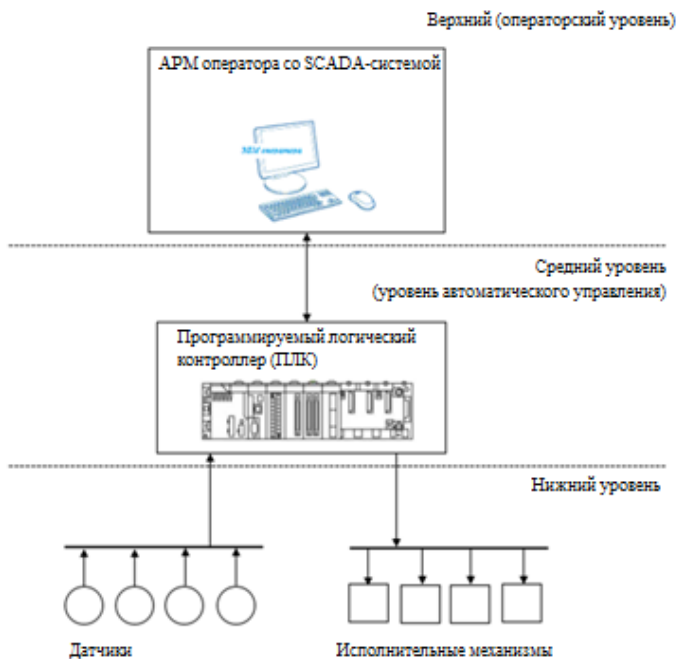


Рис. 1 – Структурная схема системы управления ДЭС

Обладая отличными характеристиками по выработыванию электроэнергии, дизельные электростанции вместе с тем требуют постоянного контроля и технического обслуживания. Одним из основных направлений обеспечения работоспособности и оценки эффективности функционирования технологического оборудования является осуществление комплексных мероприятий по регулированию, поддержанию и повышению безопасности дизельной электростанции. Важнейшим показателем этой безопасности являются

количественно определенные параметры рисков, характеризующие вероятность возникновения отказов, аварий и катастроф, а также последствия и ущербы от них.

Контур управления предупреждением отказов ДЭС представлена на рисунке 2.



Рис. 2 – Контур управления предупреждением отказов ДЭС

В блоке «Нормативные значения» содержатся предельные значения технологических параметров, при использовании которых, аналитическая система применяет для анализа текущих значений датчиков ДЭС, а в блоке принятия решений уже выносится решение по текущему состоянию самой дизельной электростанции.

Информационно-аналитическая система предупреждения отказов работы ДЭС включает следующие функции:

- мониторинг данных о работе ДЭС;
- анализ статистических данных;
- выявление причин отказов;
- формирование предупреждающих мероприятий

Мониторинг данных о работе ДЭС предполагает измерение технологических параметров, первичную обработку и автоматическую регистрацию данных о значениях сигналов, выполняемые ПЛК в составе автоматической системы управления.

Фиксированные данные извлекаются из SCADA-системы для дальнейшего более глубокого анализа.

Анализ данных, выполняемый с использованием статистических или интеллектуальных методов обработки данных, позволяет выявить совокупности схожих состояний с причинами отказов.

Также в ИАС должны быть введены данные о значениях параметров ДЭС в критических ситуациях и сведения о вышедших з причинах.

Причины или сочетания нескольких причин соответствуют совокупностям текущих данных о работе ДЭС, формируемых в работе анализа статистических данных.

Таким образом становится возможным выявление ситуаций, развитие которых может привести к возникновению отказа, и сформировать предупреждающие мероприятия.

#### *Литература*

1. ГОСТ 24.104-85. Автоматизированные системы управления. Общие требования. – Взамен ГОСТ 17195-76, ГОСТ 20912-75, ГОСТ 24205-80. – Введ. 01.01.1987. – М.: Стандартинформ, 2014.

2. Александровская Л. Н., Афанасьев А. П., Лисов А. А. Современные методы обеспечения безотказности сложных технических систем: Учебник для вузов. – 2-е изд., стереотип. – М.: Логос, 2016. – 208 с.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ПЛАЗМЕННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ**

**В.А. Веснин, В.П. Гилета**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, vesnin.2015@corp.nstu.ru**

*Рассмотрены технологии получения покрытий на титановых сплавах плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО). Приведены составы электролитов, параметры процесса и свойства получаемых покрытий. Выявлены технологии ПЭО, позволяющие получать покрытия на титановых сплавах с лучшими характеристиками: микротвердость 700 HV, коэффициент трения  $\mu=0,2$ .*

*The technologies of applying coatings on titanium alloys by plasma-electrolytic oxidation (PEO) is examined. The compositions of electrolytes, process parameters, and properties of the producing coatings are given. PEO technologies are identified which allow to obtain coatings on titanium alloys with the best properties: microhardness 700 HV, coefficient of friction  $\mu=0.2$ .*

Материалы играют очень важную роль в современном мире. Внедрение новых материалов и технологий, их переработки способствуют развитию различных отраслей промышленности. В настоящее время особое внимание уделяется развитию экологически безопасных производств. Плазменно-электролитическое (или

микродуговое) оксидирование (ПЭО, МДО) как раз относится к экологически безопасным процессам, так как позволяет проводить обработку в электролитах с низкой концентрацией неагрессивных компонентов. Данный вид обработки относится к электрохимическим процессам и отличается от традиционного анодного оксидирования образованием кратковременных электрических разрядов на обрабатываемой поверхности. Это оказывает существенное влияние на структуру и свойства получаемых покрытий. Данный процесс ведется при более высоких напряжениях – до 800 В, используется переменный и импульсный ток [1]. Процесс ПЭО позволяет получать многофункциональные покрытия с уникальным комплексом свойств, в том числе износостойкие, антифрикционные. Поэтому область применения данных покрытий достаточно широка: авиастроение, приборостроение, автомобилестроение и другие отрасли промышленности.

В данной статье рассмотрены технологии получения износостойких, антифрикционных покрытий плазменным электролитическим оксидированием на титане и его сплавах. В настоящее время ведется много работ по поиску и подбору оптимального состава электролита и режимов обработки ПЭО.

Запатентованный электролит [2] для МДО титана и его сплавов для изготовления узлов трения и деталей, работающих на износ, содержит 10 г/л алюмината натрия, 6 г/л персульфата аммония, 20 г/л водорастворимого сульфата. Процесс проводят при напряжении 150-300 В и плотности тока 15-40 А/дм<sup>2</sup>, температуре электролита 10-35°С, продолжительности 5-10 мин. Установлено, что образующееся покрытие серого цвета состоит из рутила и двойного оксида  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  ( $Al_2TiO_5$ ). В начале процесса оксидирования при низких напряжениях происходит образование пленки рутила благодаря наличию в электролите ионов  $SO_4^{2-}$ , которые способствуют переориентации структуры анатаза в рутил. Наличие в составе электролита алюмината натрия приводит к образованию оксида алюминия, входящего в состав покрытия. Вследствие окислительных свойств присутствующего в электролите персульфата аммония происходит повышение плотности тока на аноде, что обеспечивает протекание термохимической реакции взаимодействия рутила с оксидом алюминия с образованием двойного оксида  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ . Рутил  $TiO_2$  и двойной оксид  $Al_2O_3 \cdot TiO_2$  обеспечивают повышенную износостойкость покрытия.

В работе [3] рассматривается способ получения износостойких покрытий на титановых сплавах, который включает МДО в растворе, содержащем 3 г/л КОН, 5 г/л  $Na_2SiO_3$ , 3 г/л NaF, 1 г/л  $Na_2B_4O_7$ . Процесс

проводиться при плотности тока 3-5 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита меньше 60°C, продолжительность 5-30 мин. Характеристики получаемого покрытия: толщина 10-40 мкм, микротвердость ≤700 НВ.

Авторами работы [4] рассмотрено влияние температуры процесса ПЭО титанового сплава в электролите, содержащем 0,15 моль/л K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 0,02 моль/л Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и 0,015 моль/л NaOH. Установлено, что менее пористые и более износостойкие покрытия получаются при более низких температурах.

В работе [5] установлен технологический режим проведения ПЭО сплава ВТ6 в щелочном растворе, содержащем 40 г/л NaAlO<sub>2</sub>, позволяющий получить композиционное покрытие, состоящее из двойного оксида TiAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с наличием в нем высокотемпературной модификации оксида алюминия α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Средняя скорость роста покрытия на сплаве ВТ6 при плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup> составляет 1,3 мкм/мин. ПЭО проводили до толщины покрытия 60 мкм. Данное покрытие более чем в 6 раз увеличивает износостойкость титанового сплава.

В работе [6] исследованы свойства керамического ПЭО-покрытия, полученного в биполярном режиме в электролите, содержащем 20 г/л Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 10 г/л NaPO<sub>3</sub>, 4 г/л NaAlO<sub>2</sub>. Получаемые покрытия состоят из рутила, небольшого количества анатаза и оксида кремния. Характеристика покрытия: твердость 8,5 ГПа, модуль упругости 87,4 ГПа, адгезионная прочность 70 МПа, коэффициент трения к стальному контролю μ=0,2-0,3.

В результате проведенного анализа научно-технической документации в области технологий получения покрытий на титановых сплавах плазменным электролитическим оксидированием выявлено, что повышение микротвердости и износостойкости покрытий достигается внедрением в электролит следующих компонентов: гидроксида натрия, алюмината натрия, силиката натрия, твердофазовых ингредиентов в виде порошков.

#### Литература:

1. Строение и свойства покрытий, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на авиационных магниевых сплавах / С.В. Гнеденков, М.В. Сидорова, С.Л. Синебрюхов, В.В. Антипов, В.М. Бузник, Е.Ф. Волкова, В.И. Сергиенко // Авиационные материалы и технологии. - 2013. - №52. - С. 36-45.
2. Электролит для микродугового оксидирования титана и его сплавов: пат. 1788793 Рос. Федерация; опубл. 27.05.96.



3. Microarc oxidation solution of titanium alloy wear-resistant coating and application thereof: pat. 102199785 CN; pub. 28.09.11.

4. Habazaki H. Formation and characterization of wear-resistant PEO coating formed on titanium alloy at different electrolyte temperatures / S. Tsunekaws, E. Tsuji, T. Nakayama // Applied Surface Science. - 2012. - Vol. 259. - P. 711-718.

5. Износостойкие покрытия на титановом сплаве ВТ6, получаемые методов плазменно-электролитического оксидирования / А.Г. Ракоч, Д.М. Стрекалина, А.А. Гладкова // Цветные металлы. - 2016. - №2. - С. 80-84.

6. Wang Y.M. Microarc oxidation coating formed on Ti6Al4V in Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties / B.L. Jiang, T.Q. Lei, L.X. Guo // Surface & Coatings Technology. - 2006. - Vol. 201. - P. 82-89.

## **АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ В ВОЗДУШНО-ЦЕНТРОБЕЖНОМ КЛАССИФИКАТОРЕ**

**В.В. Гарбузов, В.П. Гилета**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, garbuzov.2015@corp.nstu.ru**

*Статья посвящена кинематическому анализу движения частицы в воздушно-центробежном классификаторе. Для рассмотренной схемы установлены основные факторы, влияющие на движение частиц. В основе процесса лежит уравновешивание центробежной силы, создаваемой потоком воздуха и силой аэродинамического сопротивления. Результатом анализа является формула, определяющая границу разделения частиц по крупности, благодаря которой можно сделать выводы, что малые пределы разделения могут быть достигнуты только при высоких окружных скоростях ротора и низких радиальных скоростях потока.*

*The article is devoted to kinematic analysis of particle motion in the air centrifugal classifier. The main factors influencing the particle motion are determined for the scheme under consideration. The process is based on balancing the centrifugal force created by the air flow and the force of aerodynamic resistance. The result of the analysis is a formula determining the particle size separation boundary, which allows to conclude that small separation limits can be achieved only at high circumferential rotor velocities and low radial flow velocities.*

В связи с развитием новых технологий на базе порошковых материалов все больше ожесточаются требования к дисперсности конечного продукта. При увеличении дисперсности порошков

увеличиваются и эксплуатационные характеристики деталей из него. Ежегодно во многих отраслях промышленности механической обработки подвергаются огромные количества сыпучих материалов, добываемых в виде крупных кусков. При этом на измельчение таких продуктов тратится основное количество энергии, но после такой обработки в готовых порошках присутствуют частицы, не удовлетворяющие требования для эффективного протекания последующих технологических процессов. Измельчение сверх требуемой степени приводит к возрастанию энергии. Чтобы избежать повышенных затрат энергии практически во всех технологических линиях по производству порошкообразных материалов устанавливают специальные аппараты – **классификаторы**, назначение которых разделять исходный порошок на несколько размерных фракций, в простейшем случае на две части с преимущественным содержанием мелких и крупных частиц [1].

Воздушно-центробежная классификация частиц по размерам относится к классу пневматических методов классификации. В основе метода лежит воздействие на разделяемые частицы несколькими силами – массовой (гравитационной и центробежной) и поверхностной силой аэродинамического сопротивления частиц в процессе их движения в несущей среде. Схема рабочего колеса ВЦК представлена на рисунке 1.

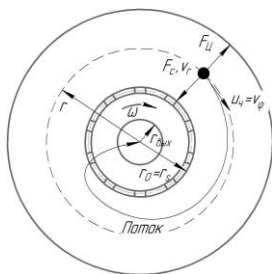


Рис. 1 – Схема ротора воздушно центробежного классификатора.

В зоне разделения воздушный поток проходит через рабочее колесо снаружи и втягивается в центре оси вращения. Воздушный поток в классификаторе представляет собой движение воздуха по спирали с составляющей скорости в окружном направлении  $v_{\phi, \text{пот.}}$  (окружная скорость потока), в радиальном направлении  $v_r$  (радиальная скорость потока). Окружная скорость (1) может быть определена по объёму потока  $V$ , ширине  $B_{\text{вх}}$  и высоте  $H_{\text{вх}}$  входной трубы. Радиальная скорость (2)

определяется объёмным расходом воздуха, радиуса  $r_{\text{вых}}$  и высоты  $H_{\text{вых}}$  выпускного отверстия.

Также немаловажное влияние на траекторию потока влияет окружная скорость рабочего колеса классификатора  $v_{\phi}$  (3) вычисляемая из оборотов  $n$  и внешнего радиуса колеса  $r_s$ .

$$v_{\phi, \text{пот.}} = \frac{V}{B \cdot H} \quad (1)$$

$$v_r = \frac{V}{2\pi \cdot r_{\text{вых}} \cdot H_{\text{вых}}} \quad (2)$$

$$v_{\phi} = 2\pi \cdot n \cdot r_s \quad (3)$$

Подача порошка осуществляется по внешней зоне рабочего колеса. Загружаемый материал движется в процессе классификации по траектории, которая во многом зависит от массовых и объёмных характеристик частицы. В результате мелкий материал следует потоку через колесо классификатора внутрь, откуда может быть выпущен через центральное отверстие. Крупный материал перемещается к внешней окружности классифицирующей зоны, откуда после удаляется.

Тесная связь между граничным размером частиц, расходом несущей среды через сепарационный элемент ВЦК и скоростью вращения ротора заложена в самом принципе центробежной сепарации частиц в воздушном потоке. При достижении равновесных траекторий в зоне сепарации ВЦК силы аэродинамического сопротивления  $F_c$  уравновешиваются центробежными  $F_{ц}$ . Радиальная скорость частиц на равновесных траекториях становится равной нулю, а окружная принимается равной окружной компоненте скорости газового потока [2].

Центробежная сила находится по формуле:

$$F_{ц} = m_{ч} \cdot r_s \cdot \omega^2 = m_{ч} \cdot \frac{u_{ч}^2}{r_s} \quad (4)$$

где  $m_{ч}$  — масса частицы,  $\omega$  — угловая скорость ( $\omega = 2 \cdot \pi \cdot n$ ), и  $u_{ч}$  — окружная скорость частиц.

Сила сопротивления  $F_c$ :

$$F_c = k_c(Re) \cdot S_{ч} \cdot \frac{\rho_{\text{пот.}}}{2} \cdot |v_{\text{отн}}| \cdot v_{\text{отн}} \quad (5)$$

где  $k_c(Re)$  — коэффициент сопротивления,  $S_{ч}$  — площадь частицы,  $\rho_{\text{пот}}$  — плотность потока,  $v_{\text{отн}}$  — относительная скорость.

Если в этот момент частица рассматривается как идеальная сфера с диаметром теоретической границы разделения  $\delta_{\text{теор}}$ , а также

коэффициент сопротивления в диапазоне Стокса для  $Re < 25$ , применяется следующее [4-5,15].

$$k_c(Re) = \frac{24}{Re} \quad (6)$$

$$m_{\text{ч}} = \rho_{\text{ч}} \cdot V_{\text{ч}} = \rho_{\text{ч}} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot \delta_{\text{теор}}^3 \quad (7)$$

$$S_{\text{ч}} = \frac{\pi}{4} \cdot \delta_{\text{теор}}^2 \quad (8)$$

$$Re = \frac{v_{\text{отн}} \cdot \delta_{\text{теор}} \cdot \rho_{\text{пот}}}{\eta} \quad (9)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость воздуха.

Для частиц с размером меньше 20 мкм окружная скорость  $u_{\text{ч}}$  равная окружной скорости потока  $v_{\varphi}$  может быть установлена на радиусе  $r$  поскольку здесь ускорение и тормозной путь малы [3]:

$$u_{\text{ч}} = v_{\varphi} \quad (10)$$

Поскольку в идеальном случае частицы с диаметром границы разделения  $\delta$  находятся на круговой траектории, относительная скорость  $v_{\text{отн}}$  в радиальном направлении равна радиальной скорости классифицируемого воздуха  $v_r$  [3,4]

$$v_{\text{отн}} = v_r \quad (11)$$

Теоретически при уравнивании центробежной силы и силы сопротивления потоку разделяемые частицы не могут выйти из классификатора. Однако благодаря случайным процессам частица с вероятностью в 50% может попасть в крупный или мелкий продукт разделения. Это и будет считаться границей разделения.

Путем создания равновесия центробежной силой и силой сопротивления потоку (12) принимая во внимание (4)-(11) и решая равновесие сил, теоретический предел разделения может быть определен (13)

$$F_{\text{ц}} = F_c \quad (12)$$

$$\delta_{\text{теор}} = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot v_r \cdot r_s}{\rho_{\text{ч}} \cdot v_{\varphi}^2}} \quad (13)$$

Уравнение (13) показывает, что расчетная граница разделения, при радиусе  $r_s$  обратно пропорциональна окружной скорости  $v_{\varphi}$  и пропорциональна корню произведения  $v_r \cdot r_s$ . Поэтому для заданной геометрии классификатора малые пределы разделения могут быть

достигнуты только при высоких окружных скоростях ротора и низких радиальных скоростях потока.

На основе полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что одним из способов повышения производительности ВЦК является увеличение радиуса ротора. Так как при увеличении радиуса рабочего колеса увеличивается окружная скорость ротора, за счет чего уменьшается граница разделения.

Литература:

1. А. Т. Росляк, Ю. А. Бирюков, В. Н. Пачин. Пневматические методы и аппараты порошковой технологии. — Томск; Изд-во Том. ун-та, 1990, — 272 с.
2. Зятиков П. Н., Росляк А.Т. Исследование воздушно-центробежного классификатора дисперсных материалов. — В кн.: Методы гидроаэромеханики в приложении к некоторым технологическим процессам. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1977. с. 134—143.
3. Bauer U., Zur trennscharfen Feinstsichtung im Fliehkraft-Abweiseradsichtern, Dissertation, Technische Universität Clausthal, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen, und Maschinenwesen, Clausthal (2002), S. 1-30
4. Schubert H., Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik Band 2, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003), S. 263-273, 591-605, 610-612

## **АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ЦЕНТРОВ ЭМИССИИ КАТОДА ВАКУУМНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ДИОДА СУБМИКРОСЕКУНДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО УСКОРИТЕЛЯ**

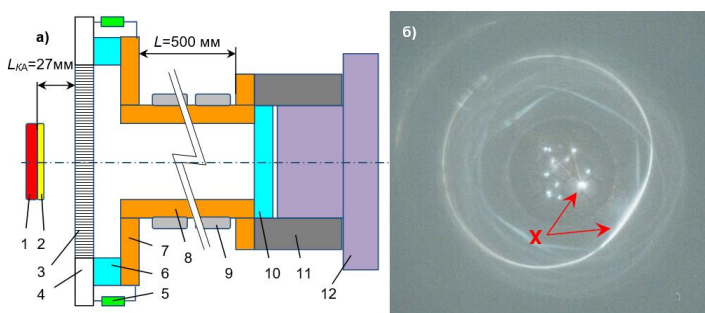
**М.А. Серебрянников, А.В. Полосков, И.С. Егоров**  
**Томский политехнический университет,**  
**г. Томск, mas48@tpu.ru**

*Анализ проекций оптического изображения эмиссионного центра катода субмикросекундного электронного ускорителя произведен по яркости. Были получены прямое изображение эмиссионного центра на фотографической плёнке и отраженное от поверхности цилиндрического зеркала, что позволило оценить яркость боковой поверхности эмиссионного центра.*

*The analysis of the projections of the optical image of the emission center of the cathode of a submicrosecond electron accelerator was performed using the brightness parameter. A direct image of the emission center on a photographic film and reflected from the surface of a cylindrical mirror were obtained, which made it possible to estimate the brightness of the side surface of the emission center.*

Число примеров практического применения радиационных технологий на основе электронных ускорителей растёт, делая актуальной разработку новых ускорительных систем [1–3]. При этом, для локальных применений всё более актуальными становятся импульсные ускорители электронов прямого действия [4,5] – более компактные, с высокой импульсной мощностью, менее требовательные к вакуумным условиям, по сравнению с традиционными ускорителями непрерывного действия [6]. Совершенствование схем импульсных ускорителей оставляет актуальным поиск и изучение режимов работы вакуумных электронных диодов с взрывоэмиссионным катодом – наиболее часто используемых для субмикросекундных ускорителей [7]. Для этих целей создано оригинальное диагностическое устройство, сочетающее в себе функциональные возможности субмикросекундного цилиндра Фарадея и системы получения изображения поверхности катода [8].

Схема разработанного устройства изображена на Рисунке 1. Оптическая система диагностического устройства 12 соосно расположена на фокусном расстоянии 56 см от поверхности катода 2. Вдоль соединительной вакуумной трубы 8 размещена магнитная система 9 для защиты оптических элементов 10, 12 от воздействия электронного пучка. В держатель 11, изготовленный из непрозрачного пластика, могут устанавливаться фотографические регистраторы на основе фотоплёнки и SMOS-матриц.



- 1- катод, 2- эмитирующая поверхность, 3-сетчатый анод,  
 4-установочный фланец, 5-низкоиндуктивный шунт, 6-изолятор,  
 7- коллектор цилиндра Фарадея, 8-соединительная труба, 9-магнитная  
 система, 10-смотровое окно, 11-держатель, 12-фоторегистратор

Рис. 1 – Схема диагностического устройства (а) и полученное оптическое изображение поверхности катода (б)

При использовании фотографической плёнки, которая обладает большей чувствительностью по сравнению с применяемой SMOS-

матрицей, на отпечатках катода с конструктивно выделенными эмиттерами из эпоксиграфита [9] были обнаружены концентрические кольца числом, равным числу видимых эмиссионных центров разной яркости (Рисунок 16, отметка X). Настоящая работа посвящена анализу причин появления и расшифровки их характеристик в привязке к характеристикам регистрируемых эмиссионных центров.

Анализ оптической схемы диагностического устройства позволяет утверждать, что полученные кольцевые отпечатки формируются светом зафиксированных эмиссионных центров, отраженным зеркальной поверхностью соединительной трубы. Цилиндрическое зеркало трубы и расположение источников света не на оси оптической системы требует учета эффекта линзы переменной кривизны.

Схема взаиморасположения источника, зеркала и приемника света при образовании кольцевых отпечатков приведена на Рисунке 2. Фокусное расстояние оптического сенсора (по сравнению с фокусными расстояниями зеркала и размерами источника света) и малый угол обзора позволяют установить, что зафиксированные кольцевые отпечатки получены за один акт отражения.

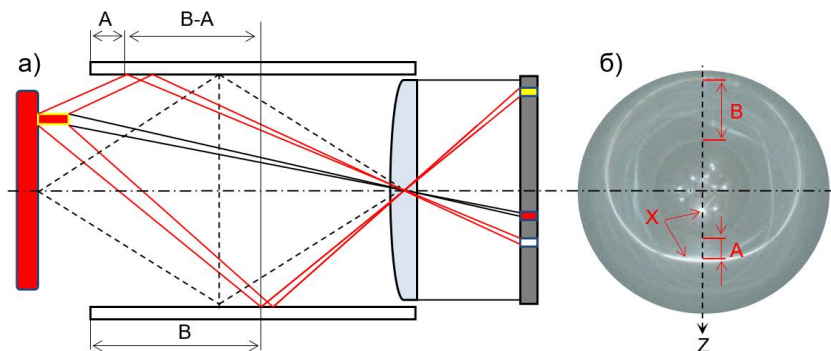


Рис. 2 – Схема формирования прямых и кольцевых отпечатков эмиссионного центра (а), векторы анализа яркости отпечатка (б)

С использованием приведенной на Рисунке 2а схемы была восстановлена проекция эмиссионного центра X (Рисунок 2б). Методика оценки осевого размера эмиссионного центра X заключалась в установлении зависимости размеров (количество пикселей при анализе яркости) изображения кольцевого отпечатка (Рисунок 2б) от реальных размеров в системе. Для этого были определены разницы расстояний от начала соединительной трубы (7, Рисунок 1) до внутренней границы кольцевого отпечатка B-A в схеме реальной системы с помощью геометрических преобразований, а также в пикселях B'-A' после

обработки изображения. После чего определялся коэффициент зависимости из отношения этих двух разностей. Анализ изображения производился путём оценки яркости отпечатка, по результатам обработки изображения в формате 16-битного градиента оттенков серого. Кривая яркости в относительных единицах представлены на Рисунке 3.

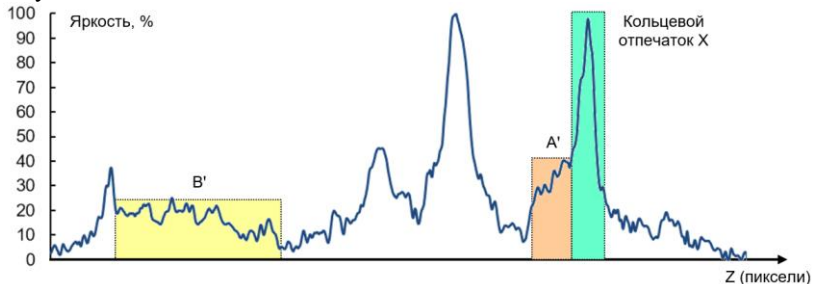


Рис. 3 – Кривые яркости проекции Z эмиссионного центра

Анализ полученных кривых яркости проекций кольцевого отпечатка эмиссионного центра позволяет сделать вывод об осевом размере оптического отпечатка эмиссионного центра, который составляет  $27 \pm 3$  мм с учетом точности измерений, что сравнимо с величиной катод-анодного промежутка. Этот факт может объясняться возникновением дуговых фаз разряда при осцилляциях после основного импульса ускоряющего напряжения.

Анализ оптической схемы диагностического прибора позволил определить осевые размеры видимого отпечатка центра эмиссии. Рассмотренный метод анализа оптических изображений может быть использован при исследовании и оптимизации режимов работы плазменных катодов.

#### Литература:

1. Pillai S.D., Shayanfar S. Electron Beam Technology and Other Irradiation Technology Applications in the Food Industry // Top. Curr. Chem. Springer International Publishing, 2017. Vol. 375, № 1. P. 1–20.
2. Egorov I.S. et al. Treatment of industrial and household waste water with the pulse electron accelerator-based setup // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Vol. 55, № 10–3. P. 61–64.
3. Martins M.N.N., Silva T.F.F. Electron accelerators: History, applications, and perspectives // Radiat. Phys. Chem. 2014. Vol. 95. P. 78–85.
4. Ремнев Г.Е. и др. Частотно-импульсный электронный ускоритель для радиационных технологий // Ядерная и радиационная



физика. 8-я Международная конференция: доклады. Институт ядерной физики национального ядерного центра Республики Казахстан / ред. Кадыржанов К.К. 2011. с. 549–555.

5. Kotov Y.A., Sokovnin S.Y., Balezin M.E. YPT-0.5 repetitive-pulse nanosecond electron accelerator // Instruments Exp. Tech. 2000. Vol. 43, № 1. P. 102–105.

6. Sokovnin S.Y., Balezin M.E. Repetitive nanosecond electron accelerators type URT-1 for radiation technology // Radiat. Phys. Chem. 2018. Vol. 144. P. 265–270.

7. Bugaev S.P. et al. Explosive emission of electrons // Sov. Phys. Uspekhi. 1975. Vol. 18, № 1. P. 51–61.

8. Egorov I., Poloskov A. Combined device for vacuum electron diode adjustment // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 911. P. 10–14.

9. Poloskov A. V. et al. Multicapillary Carbon-Epoxy Tubes as a Cathode Material for a Pulsed Electron Accelerator // Key Eng. Mater. 2016. Vol. 685. P. 667–671.

## **АЛГОРИТМ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С УЧЁТОМ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ КОНСТРУКЦИИ ИЗДЕЛИЯ**

**Д.А. Ишенин, А.С. Говорков**

**Иркутский национальный исследовательский технический  
университет, г. Иркутск**

*В статье рассматривается концепция разработки алгоритма автоматизированного проектирования технологического процесса изготовления изделий машиностроения, с заданным уровнем параметров производственной технологичности. Предложен принцип формирования маршрута технологической обработки и выбора технологических операций. Определены критерии производственной технологичности для оценки технологического процесса.*

*The article describes an algorithm for computer-aided design of a technological process with preset manufacturability parameters. The method of developing the machining route and selecting technological operations was suggested. Manufacturability criteria for evaluating the technological process were identified.*

Проектирование процесса механической обработки детали является очень трудоёмкой задачей. Для наиболее верного решения этой задачи

технологу необходимо учитывать параметры технологичности конструкции изделия. Поэтому, чтобы обеспечить изготовление деталей с наименьшими трудозатратами и материалоёмкостью часто приходится разрабатывать несколько вариантов технологического процесса (ТП), а после сравнительного анализа выбирать из них наиболее эффективный вариант. Естественно, такой подход приводит к большим объёмам трудоёмкости технологической подготовки производства. При этом разработка ТП до сих пор является одной из наименее автоматизированных частей процесса производства изделий машиностроения.

Процесс технологического проектирования с учётом параметров производственной технологичности является процессом поиска наиболее экономичных вариантов маршрутов технологической обработки изделия исходя из суммы трудоёмкостей каждой операции. Для решения этой проблемы, автор предлагает следующее: создание алгоритма автоматизированного проектирования технологического процесса с использованием параметров производственной технологичности (рисунок 1).

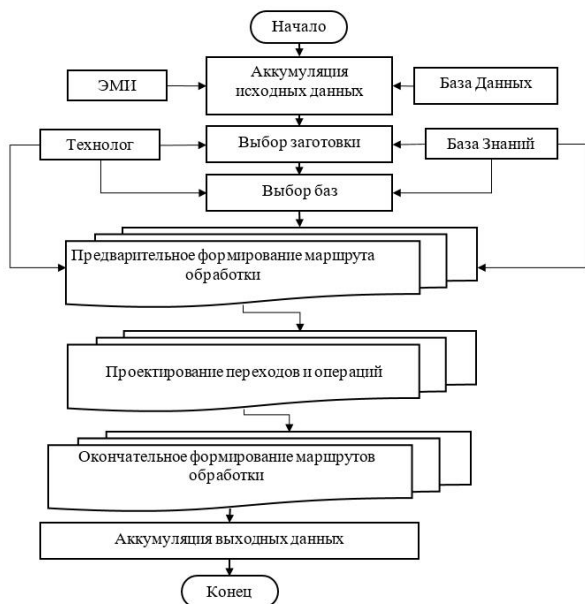


Рис. 1 – Общая схема алгоритма проектирования технологического процесса  
 Рассмотрим алгоритм проектирования технологического процесса более подробно.

1. **Аккумуляция исходных данных.** Процесс проектирования начинается с аккумуляции исходных данных. Для процесса проектирования в целом и для каждого его этапа могут потребоваться определённые наборы исходных данных. Часть данных для проектирования берётся из базы данных, а часть, например, данные геометрии, из электронного макета изделия.

2. **Выбор заготовки.** Исходными данными для выбора заготовки являются геометрические данные об изделии, получаемые с ЭМИ. Материал и метод получения заготовки назначается технологом, с использованием правил специальной базы знаний.

По завершению данного этапа технологу должно быть предложены различные варианты вида заготовки, представленные как:

$$Z(m, GI, s);$$

где  $m$  – материал заготовки;  
 $GI$  – геометрические данные;  
 $s$  – способ изготовления.

3. **Выбор баз.** На данном этапе технологу необходимо назначить базы. Подбор производится с использованием правил базы знаний.

Исходными данными для этого процесса являются данные о геометрии и конструктивных элементах изделия. Эти данные получают с ЭМИ.

4. **Предварительное формирование маршрута обработки.** В предлагаемом алгоритме, на этапе проектирования маршрутов обработки технолог, используя базу знаний, должен сформировать последовательность технических операций таким образом, чтобы получился полный процесс формирования готового изделия. Исходными данными для этого этапа служит информация о геометрии и конструктивных элементах изделия.

Маршрут технологической обработки можно представить, как упорядоченную последовательность операций:

$$M(O_1, O_2, \dots, O_i);$$

где  $O_i$  – технологическая операция.

Каждая операция должна переводить заготовку из «состояния  $n$ » в «состояния  $n+1$ ».

Реальный маршрут технологической обработки детали «шпангоут» выглядит так:

$$M(O_{n1}, O_{m1}, O_{n2}, O_{k1}, O_{\phi1}, O_{\phi2}, \text{ и т.д.}),$$

где  $O_n$  – подготовительная операция;  
 $O_m$  – маркирование;  
 $O_k$  – контрольная операция;  
 $O_\phi$  – операция формообразования.

5. На этапе проектирования переходов и операций осуществляется первоначальное формирование технологических операций. Система осуществляет подбор операций на основании предварительного маршрута технологической обработки.

Исходными данными для этого этапа служит информация о геометрии, конструктивных элементах изделия материале заготовки и точности изготовления.

Технологическая операция может быть представлена как:

$$O(v, n, t),$$

где  $v$  – вид операции

$n$  – состояние изделия

$t_0$  – основное время обработки резанием.

Однако точнее будет представить операцию как последовательность переходов:

$$O(P_1, P_2, \dots P_n).$$

А переход уже как:

$$P(v, t_0),$$

где  $v$  – вид операции

$t_0$  – основное время обработки резанием.

Параметр состояния изделия описывает текущий вид заготовки на каждом этапе маршрута обработки. Каждое состояние заготовки характеризуется рядом параметров: геометрических и технологических.

Назначение операции осуществляется исходя из критерия наименьшей трудоёмкости.

На этом этапе производится подбор оборудования исходя из составленного ранее маршрута технологической обработки, подбор производится из базы данных оборудования с использованием правил базы знаний.

6. **Окончательное формирование маршрутов обработки.** Основываясь на результатах предыдущего этапа, система формирует несколько вариантов маршрута технологической обработки, подбирая технологические операции исходя из критериев технологичности. Задача оптимизации маршрута технологической обработки состоит в поиске кратчайших маршрутов, с последующим выбором наименее трудоёмких.

Исходными данными для этого этапа служат данные полученные на предыдущих этапах работы.

7. **Аккумуляция выходных данных.** Технолог получает несколько вариантов технологического процесса. Варианты ТП ранжированы по критерию наименьшей трудоёмкости.

**Заключение.** Авторы считают, что данный подход к проектированию технологического процесса позволит:

- повысить качество проектируемого технологического процесса за счёт формализации процесса проектирования, и как следствие уменьшения количества ошибок, допускаемых технологами;
- уменьшить трудозатраты и сроки разработки технологического процесса изготовления деталей машиностроения.

Литература:

1. Кузнецов В. А. Проектирование технологического процесса изготовления деталей на основе технико-экономического моделирования / Кузнецов В. А., Владыка А. А., Цитриков А.В., Захарова О. О. // Известия МГТУ «МАМИ» №2(14), 2012.
2. Соколова Е. Ю. Повышение качества технологических процессов в машиностроении на основе его количественной оценки: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.02.23) / Соколова Елена Юрьевна; РГАТУ им. П. А. Соловьёва – Рыбинск, 2013 – 16 с.
3. Непомилуев В. В. Методология выбора оптимального варианта технологического решения по комплексному критерию / В.В. Непомилуев, Е.Ю. Соколова // Машиностроение – основа технологического развития России: сборник научных статей V Международной научно-технической конференции. – Курск – 2013 – с 257-261.
4. Говорков А.С., Чьен Х.В. Разработка автоматизированной системы проектирования технологических процессов изготовления изделия машиностроения на основе трехмерной модели / Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2015. №4 (52). С. 48-55.
5. Ишенин Д.А. Возможности для автоматизирования выбора технологических операций с учётом производственной технологичности конструкции изделия / Актуальные проблемы науки и техники. Инноватика: сборник статей по материалам международной научно-практической конференции (14 января 2020 г., г. Уфа) – Уфа: Изд. НИЦ Вестник науки, 2020. – с 79 – 83.
6. ГОСТ Р 56639-2015 Технологическое проектирование промышленных предприятий. Общие требования. - М.: Издательство стандартов, 2015.
7. Ирзаев Г.Х. Экспертные методы управления технологичностью промышленных изделий. – Москва.: Инфра-Инженерия, 2015. – 192 с.
8. Проектирование технологических процессов машиностроительных производств / Тимирязев В.А., Схиртладзе А.Г., Солнышкин Н.П., и др. - СПб.: Изд-во «Лань», 2016, 384с.

9. Технология машиностроения. Часть II. Проектирование технологических процессов: Учебное Пособие / Э.Л. Жуков, И.И. Козарь, Б.Я. Розовский и др. Под редакцией С.Л. Мурашкина – СПб. Издательство СПбГТУ, 2000, 498 с.

10. Проектирование технологических процессов в машиностроении / Филонов И.П., Беляев Г.Я., Кожуро Л.М. и др. - М.: Изд-во УП «Технопринт», 2003, 910с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПЛАЗМЕННОГО ПРОЦЕССА СКВОЗНОГО ТРАВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ СО СВЕРХМАЛЫМ АСПЕКТНЫМ ОТНОШЕНИЕМ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЭМС-ДАТЧИКОВ**

**В.В. Парамонов, Путря М.Г., Чаплыгин Ю.А.  
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,  
г. Москва, RJ1111@yandex.ru**

*Предложен метод повышения стабильности температурного режима процессов плазменного травления кремния на глубины свыше 100 мкм. Исследовано влияние градиента температуры подложки на неравномерность скорости травления, угол наклона боковых стенок, подтрав под маску, структурные дефекты маски и шероховатость дна профиля травления (эффект «черного» кремния). Выявлено, что программируемое разбиение процесса на стадии травления и охлаждения ("интервальный" метод травления) позволяет удерживать температуру подложки на уровне ниже 100°C. При этом исключается возникновение структурных дефектов фоторезистивных слоев. При «непрерывном» травлении температура подложки может подниматься свыше 145°C, что приводит к возникновению трещин в слое фоторезиста и многочисленным вырывам. Предложенный в работе «интервальный» метод позволил разработать процесс сквозного травления кремния с неравномерностью скорости травления по пластине менее  $\pm 3\%$ , углом наклона стенки 88-90° и практически полным отсутствием латерального подтрав под маску.*

*A method of increasing the silicon plasma etching temperature regime stability to depths exceeding 100  $\mu\text{m}$  is proposed. The influence of the substrate temperature gradient on the etching rate unevenness, the inclination angle of the side walls, undercut under the mask, the mask structural defects and the etching profile bottom roughness (the "black" silicon effect) has been investigated. It was revealed that the programmed segmentation of the process*

*into the etching and cooling stages ("interval" etching method) allows keeping the substrate temperature at a level below 100°C. This eliminates the structural defects occurrence in the photoresist layers. With "continuous" etching, the substrate temperature can rise above 145°C, resulting to cracks in the photoresist layer and multiple tears. The "interval" method proposed in this work made it possible to develop the silicon through etching process with an etching rate unevenness across the wafer of less than  $\pm 3\%$ , a wall inclination angle of from 88° to 90°, and almost complete absence of lateral undercut under the mask.*

Одним из ведущих методов формирования МЭМС-структур является процесс глубокого анизотропного травления (ГАПТ) на основе Bosch-процесса. С его помощью в современной микроэлектронике реализуются такие изделия, как акселерометры, гироскопы, актюаторы, датчики движения и др. Широкое применение процесса объясняется его высокой скоростью, анизотропией профиля травления и селективностью по отношению к маске. [1]

Несмотря на все преимущества, возникают некоторые сложности при работе со структурами со сверхмалым аспектным отношением (много меньше 0,5). Существует ряд нерешенных проблем, оказывающих негативное влияние на выходные характеристики изделия. [2]

Одним из факторов является температура подложки. При формировании сквозных областей с большой площадью вскрытия на этапе удаления пассивирующей пленки выделяется большое количество энергии, что приводит к нагреву поверхности, появляется проблема недостаточного теплоотвода. [3] В современных системах ГАПТ пластина размещается на электроде и охлаждается с помощью гелия, поступающего в центр на обратную сторону подложки. При достижении высоких значений энергии по пластине наблюдается градиент температуры, меняется скорость химических реакций, следовательно, значительно увеличивается неравномерность скорости травления.

Высокая температура поверхности приводит к деформации фоторезистивной маски и проблемам высадки полимера, что является причиной повышения угла наклона боковых стенок и возникновения подтравы под маскирующий слой.

Вторая проблема, с которой приходится сталкиваться при травлении сквозных областей – прорыв нерабочего газа гелия в плазму, что приводит к возникновению аварийного режима процесса.

Исходя из этого, была поставлена задача: разработать оптимальную технологию сквозного травления кремния со сверхмалым аспектным

отношением для получения требуемого качества канавки и геометрии профиля структуры для формирования мембраны датчика движения.

Предложен метод «обхода» технических ограничений установок ПХТ, связанных с недостаточным теплоотводом. Показано влияние градиента температур подложки на такие выходные параметры, как неравномерность скорости травления, угол наклона боковых стенок, подтрав под маску, структурные дефекты маски и шероховатость дна профиля травления («черный» кремний). Выявлено, что «интервальный» метод позволяет удерживать температуру подложки до 100°C, при которой структурные дефекты фоторезистивных слоев не возникают. При «непрерывном» травлении температура подложки может подниматься до 149°C. Данная отметка является критической для маски, возникают трещины слоя или многочисленные вырывы. На основе «интервального» метода был разработан процесс сквозного травления кремния с неравномерностью скорости травления по пластине менее  $\pm 3\%$ , угол наклона стенки 88-90°, латеральный подтрав под маску полностью отсутствует.

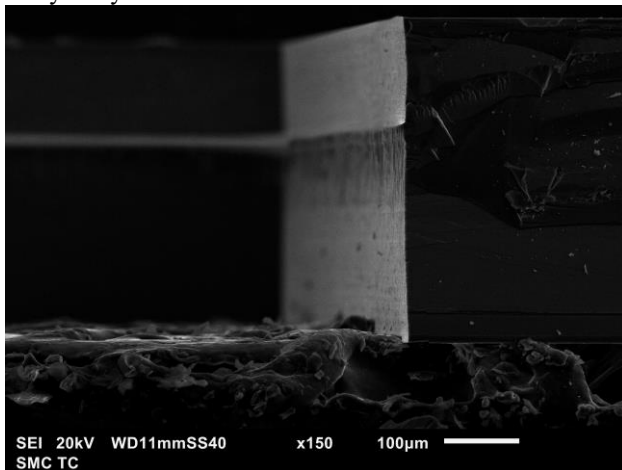


Рис.1 – Профиль травления структуры после разработки процесса сквозного травления

#### Литература:

1. DREM: Infinite etch selectivity and optimized scallop size distribution with conventional photoresists in an adapted multiplexed Bosch DRIE process / B. Chang, P. Leussink, F. Jensen et al. // *Microelectronic Engineering*. – 2018. – Vol. 191. – P. 77–83. DOI: 10.1016/j.mee.2018.01.034.



2. Fabrication of high aspect ratio silicon micro-structures based on aluminum mask patterned by IBE and RIE processing / J. Mu, X. Chou, T. He et al. // Microsyst. Technol. – Vol. 22. – No. 1. – 2016. – P. 215–222. – URL: <https://doi.org/10.1007/s00542-015-2661-x> (дата обращения: 02.04.2019).

3. Тимошенко С.П., Виноградов А.И., Зарянкин Н.М. Оптимизация процессов глубокого травления кремния для МЭМС структур // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – 2013. – №2(118). – С. 68–73.

## ПРОБЛЕМА И РЕШЕНИЕ ФОРМАЛИЗОВАННОГО АНАЛИЗА ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ КОНСТРУКЦИИ ИЗДЕЛИЙ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Н.В. Подрез, А.С. Говорков

Иркутский национальный исследовательский технический  
университет, г. Иркутск, podrez-nikodim@mail.ru

*В данной статье рассмотрена типовая структура изготовления изделия на машиностроительном производстве. Выдвинута проблема автоматизации оценки технологичности конструкции изделия с помощью современных информационных технологий и анализа данных. Предложен алгоритм типовой формализации информации для анализа технологичности конструкции изделия, а также представлена концепция методики оценки на основе электронной модели детали.*

*This article discusses the typical structure of manufacturing products in mechanical engineering. The problem of manufacturability of products with the help of modern information technologies and data analysis is put forward. An algorithm of a typical form of information for a technological scheme of a product design is proposed.*

В наше время технологии идут впереди семимильными шагами. Компьютеры, а также современное производственное оборудование уже стало обыденным явлением на производстве. Казалось бы, с приходом автоматизированного оборудования, электронных моделей изделия, производство должно было поднять качество и выпуск продукции, а вместе с ним и снизить себестоимость изделия, увеличить программу выпуска, но в реальности все гораздо сложнее.

При изготовлении какого-либо изделия на производстве используется такое технологическое понятие, как **технологический процесс или сокращенно ТП**.

Остановимся более детально. Суть технологического процесса достаточно проста: нужно исходные данные с помощью определенных

действий преобразовать в выходные. «Исходные данные» могут быть самые разнообразные (рисунок 1).

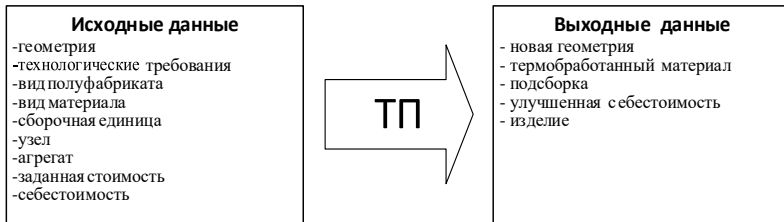


Рис. 1– Структура технологического процесса

При проектировании ТП важным параметром изделия является технологичность, потому что чем выше технологичность изделия, тем меньше следует выполнять ТО в ТП, следовательно, меньше будет уходить ресурсов для выполнения ТП, заработной платы работникам за выполнение лишних операций, следовательно, будет сокращен цикловой график изготовления изделия, можно будет увеличить партию выпуска продукции, что приведет к уменьшению себестоимости изделия.

Поэтому при технологической подготовке производства (ТПП) для изготовления нового изделия машиностроения, используется такой параметр, как технологичность конструкции изделий.

Традиционно производство оценивает изделие на технологичность с помощью анализа и сравнения определенных показателей, согласно ГОСТ 14.201 (трудоемкость изготовления изделия; удельная материалоемкость изделия; технологическая себестоимость и т.д.). Также на основе накопленного опыта изготовления типовой продукции и методом анализа, сравнения с тех. рекомендациями, в зависимости, о каком виде изделия и методе изготовления идет речь.

Исходя из всего вышесказанного в данной работе авторы формируют следующую рассматриваемую проблему: *при традиционном производстве анализ технологичности конструкции изделия во время этапа технологической подготовки производства для нового изделия, выполняется технологом с помощью расчетов количественных и качественных показателей, также анализ выполняется на основе накопленного опыта технолога*

Данный способ имеет ряд недостатков:

- при анализе присутствует человеческий фактор;
- увеличивается время для проведения анализа ТКИ, что влияет на срок технологической подготовки;

– требуется специалист с большим опытом, что сказывается на увеличение себестоимости выполнения анализа.

Следовательно, данный традиционный метод устарел для автоматизированного производства, в котором главенствующую роль выполняет ЭВМ.

Для того, чтобы оценка ТКИ выполнялась на автоматизированном производстве, необходима электронная модель изделия, а также перечень значимых параметров, данные параметры необходимо формализовать. Остановимся поподробнее на самом понятии и определениях, которые связаны с формализацией знаний.

Все информация, которую использует технолог при анализе ТКИ, а именно: технологические рекомендации, ГОСТ, ОСТ, инструкции, справочники и т.д. необходимо формализовать в виде базы данных.

Так как знаний в определенной тематике огромное множество, то их необходимо также формализовать.

На данный момент разработано большое количество моделей (языков) представления знаний, наглядная их классификация представлена на рисунке 2.

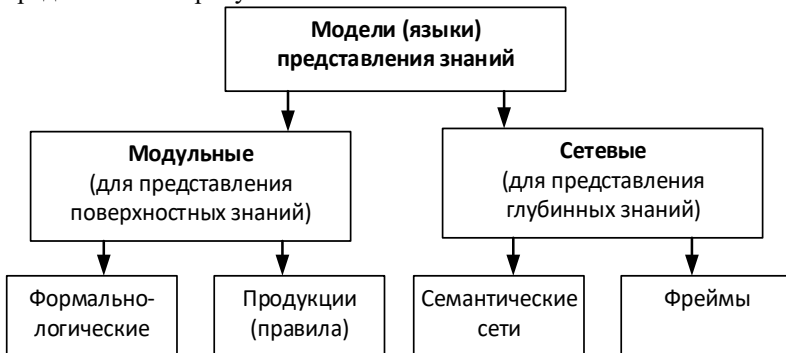


Рис. 2 – Классификация моделей представления знаний

Для определенного типа производства, следует проанализировать все данные и знания, которые необходимы, для выполнения анализа ТКИ и определить какую именно модель представления знаний использовать в базе знаний.

Для **автоматизированного** производства упрощенная схема формализации информации для анализа ТКИ на машиностроительном производстве на рисунке 3. В базе данных хранятся данные, которые необходимы для выполнения анализа ТКИ для определенного типа изделия; в базе знаний, в зависимости от выбранной модели представления знаний, хранятся определенные типы знаний.

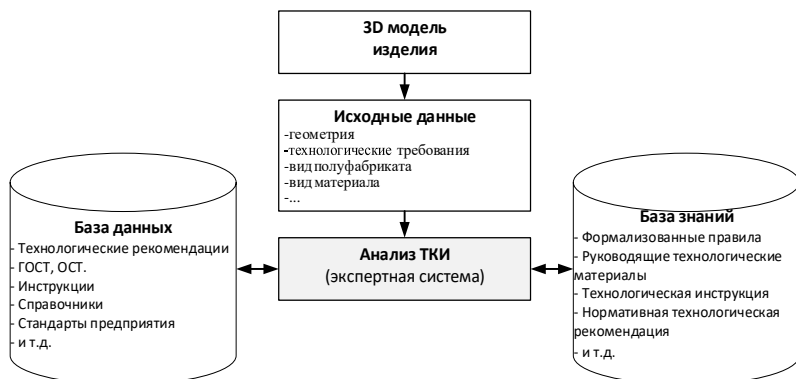


Рис. 3– Типовая схема формализации информации для анализа ТКИ

Возьмем два примера «значимых параметров» для реализации формализации для анализа ТКИ на примере авиационной детали «Балка» (рисунок 4).

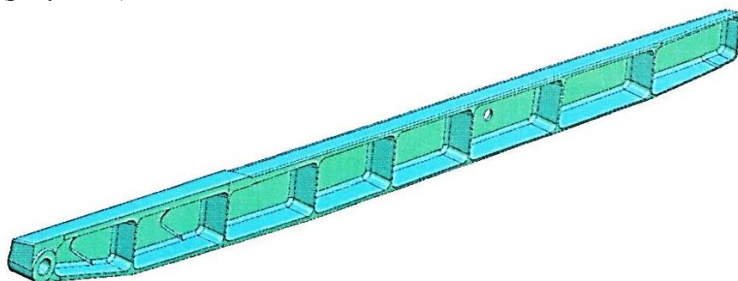


Рис. 4– Авиационная деталь «Балка»

В качестве определенных параметров возьмем отверстие навески балки, так как оно особо ответственное и имеет качество точности. Также возьмем радиусный переход, так как в этом месте происходит плавный переход от контура детали, к теоретическому контуру самолета (рисунок 5).

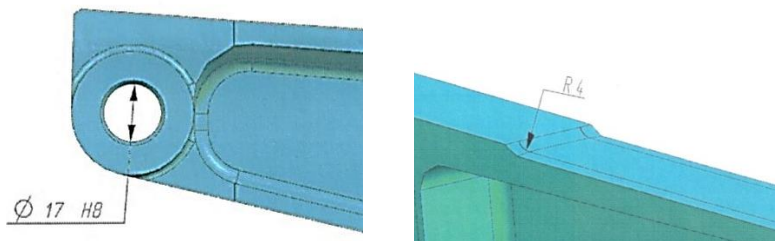


Рис. 5– Анализируемые КЭ

Исходя из данных электронной модели, анализируем, что является выходными данными, для данных значимых параметров, результаты представим в таблицу 1.

**Таблица 1 – Значимые параметры рассматриваемых конструктивных элементов**

№	Конструктивный элемент	Значимые параметры конструктивного элемента	Инструмент/оборудование для реализации
1	Отверстие 17H8	Конструктивный электронный макет. Координаты центра отверстия. Геометрия отверстия. Материал заготовки.	Станок с числовым программным управлением. Черновая фреза для выполнения отверстия диаметра 10H9 для разделки. Получерновая и чистовая фреза для выполнения окончательного отверстия
2	Радиусный переход	Теоретический электронный макет (занижение идет от теоретического контура самолета). Конструктивный электронный макет. Геометрия скругления. Координаты центра скругления. Шероховатость поверхности.	Станок с числовым программным управлением. Черновая фреза. Получерновая фреза для выполнения шероховатости Ra 3,2.

«Значимые параметры», то есть элементы конструкции детали, которые продемонстрированы в таблице, определяют конструктивные и технологические свойства детали. Данные элементы на машиностроительных предприятиях имеют формулировку *Конструктивный Элемент (КЭ)*.

В научной работе сформулирован термин данного понятия: «КЭ – это параметризирующий элемент формы конструкции изделия с некоторыми родовым именем в составе принятого классификатора,

формируемого с учетом состава признаков, существенных для проектировщика» [9].

Более целесообразным следует использовать для оценки ТКИ фреймовую систему, построенную по минимальным конструктивным элементам изделия. «Преимущество фреймовой системы в том, что значения слотов представляются в системе в единственном экземпляре, поскольку значения слотов представляются в системе в единственном экземпляре, поскольку включаются только в один фрейм, описывающий наиболее полно понятия из всех тех, которые содержит слот с данным именем. Такое свойство систем фреймов обеспечивает экономное размещение базы знаний в памяти компьютера. Еще одно достоинство фреймов состоит в том, что значение любого слота может быть вычислено с помощью соответствующих процедур или найдено эвристическими методами. То есть фреймы позволяют манипулировать как декларативными, так и процедурными знаниями» [9].

Теперь, имея все КЭ, формализуем данные и знания в структуру фрейма.

Структура фрейма для выполнения технологической операции «отверстие» представлено в таблице 2.

**Таблица 2 – Структура фрейма для операции «отверстие»**

Имя слота	Значение слота	Способ получения значения	Присоединённая процедура
Геометрия отверстия	Координаты геометрии отверстия	Конструкционная электронная модель	Электронная модель детали
Координаты центра отверстия	Координаты в 2 осях отверстия	Конструкционная электронная модель	Геометрия отверстия

Структура фрейма для выполнения технологической операции «переход толщины» представлено в таблице 3.

Как видно некоторые атрибуты получаются из параметров другого слота.

Окончательная схема формализации информации анализа ТКИ для конкретных двух случаев значимых параметров, представлена на рисунке 6.

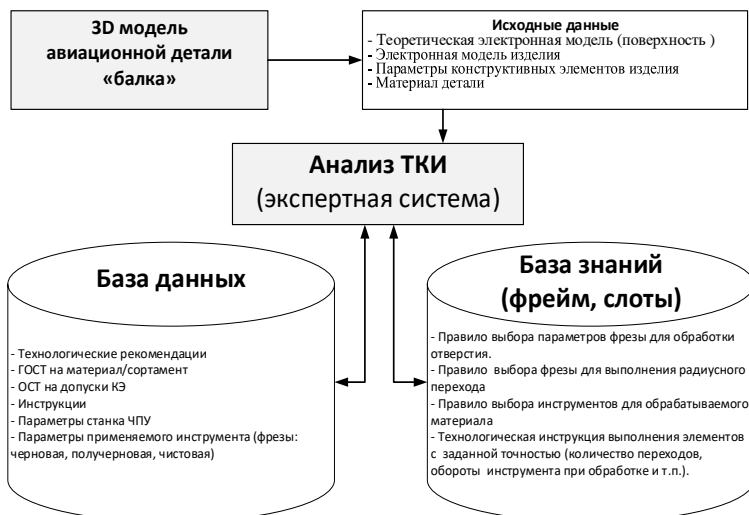


Рис. 6 – Схема формализации информации для анализа ТКИ

Исходя из всего вышесказанного можно сделать следующие выводы: с помощью 3–D модели детали, была спроектирована схема формализации информации а также были структурированы данные, знания. В дальнейшем можно выделить все КЭ детали, благодаря которым можно выполнить полноценно оценку ТКИ. К Примеру, «деталь будет рассматриваться, как структура, состоящая из множества элементов. Различаются элементы основной формы детали и элементы, находящиеся в отношении наложения к элементам основной формы. Элементы основной формы детали - поверхности: цилиндрические, конические, криволинейные поверхности вращения, торцы. Поверхности могут быть внутренними и наружными. Элементы наложения составляют фаски, лыски, резьбы, дополнительные отверстия, карманы, выступы, покрытия и термическая обработка детали» [9].

Также следует спроектировать саму процедуру снятия КЭ с конструкционной электронной моделью детали для анализа ТКИ, или для заполнения базы знаний КЭ типовых деталей (к примеру, авиационные детали типа «Диафрагма» отличаются только по габаритам и наличию некоторых типовых элементов конструкции, таких как отбортовка, рифт и т.д.).

Спроектировав и заполнив все модули (БД, БЗ) информацией, можно спроектировать саму методику оценки ТКИ в автоматизированном режиме.

Технолог, используя программу, сможет, проанализировав конструкционную электронную модель детали, получить всю необходимую информацию в виде технологических рекомендаций, и принять решение: какой наиболее вариант предпочтительней для данного вида изготовления детали. Также данная программа может быть полезна для конструкторов, благодаря которой он будет знать, технологична ли данная конструкция для производства, и возможно ли ее сделать еще более технологичной.

#### Литература:

1. Balabanov, I.P., Simonova, L.A., Balabanova, O.N., Systematization of accuracy indices variance when modelling the forming external cylindrical turning process. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 86 (1), 2015 DOI: 10.1088/1757-899X/86/1/012010.
2. Govorkov, A. Zhilyaev, A. The estimation technique of the airframe design for manufacturability. International conference on mechanical engineering, automation and control systems 2015 (MEACS2015). 1757-8981 (doi:10.1088/1757-899X/124/1/012014).
3. Khusainov, R.M., Golovko, A.N., Petrov, S.M., Yurasov, S.Y., Balabanov, I.P., Grechishnikov, V.A., Romanov, V.B., Pivkin, P.M., Selecting optimal cutting tools for lathes. Russian Engineering Research, 37(4), 2017, pp. 351-353. DOI: 10.3103/S1068798X17040128
4. Lavrentyeva, M., Govorkov, A. Using a discrete product model to determine the design element junctures. MATEC Web of Conferences. – 2017. – №129 (03002). (doi: 10.1051/mateconf/201712903003 )
5. Methodology of the formalized approach of the automated construction of the manufacturing route of a mechanical engineering product A S Govorkov, I V Fokin, M V Lavrentieva, Yu I Karlina/ Published under licence by IOP Publishing Ltd IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 632 (2019), Number 1 doi:10.1088/1757-899X/632/1/012093
6. Амиров Ю. Д. Технологичность конструкции изделия / Библиотека конструктора. М.: Машиностроение, 1990. – 768 с.
7. ГОСТ 14.205-83 Технологичность конструкции изделий. — Москва: Стандартинформ, 2009. — 5с.
8. Ирзаев Г.Х. Экспертные методы управления технологичностью промышленных изделий. – Москва.: Инфра-Инженерия, 2010. – 192 с.
9. Ирзаев Г.Х. Исследование и моделирование информационных потоков конструкторско-технологических изменений на этапах освоения и серийного производства изделий // Организатор производства. 2012. Т. 52. № 1. С. 131-135.



10. Кабанов А. А. Разработка комплексной информационной модели этапов материализации изделия и алгоритмов работы с ней в целях управления эффективностью производственных систем в ходе их организационно-технического проектирования и модернизации // 13-я Международная конференция «Авиация и космонавтика – 2014». 17–21 ноября 2014 года. Москва. Тезисы. – СПб.: Мастерская печати, 2014, с.131-133.

11. Колганов И. М. Технологичность авиационных конструкций, пути повышения. Часть 1: Учебное пособие / И.М. Колганов, П.В. Дубровский, А.Н. Архипов. – Ульяновск: УлГТУ, 2003. – 148 с., ил.

12. Осетров В. Г. Технологический анализ машиностроительного производства / В.Г. Осетров, Ю.Д. Амиров. – М.: Машиностроение, 1980. – 205 с.

## **ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ УЗЛОВ РЕЗКИ ПРОВОЛОКИ И ОРИЕНТАЦИИ ШАЙБ ПРИ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СБОРКЕ ЖЕРЕБЕЕК**

**Ю.С. Семенова, Д.А. Пуклаков**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, puklakov.2015@corp.nstu.ru**

*В статье представлена спроектированная конструкция узла позиционирования шайб на базовой оси при сборке жеребеек. Работа является частью проекта по разработке решения по автоматизации технологического процесса сборки жеребеек. На основе анализа существующих решений спроектирован узел выпрямления и резки проволоки для формирования базовой центральной оси жеребеек. Приведено описание процесса формования данной детали. Для взаимного позиционирования шайб предложено использование сепаратора.*

*The article presents the design of the ring plates positioning unit on the base axis when assembling chaplets. The work is part of a project to develop a solution to automate the technological process of assembling chaplets. A wire straightening and cutting unit is designed to form the base central axis of the chaplets on the basis of the existing solutions analysis. A description of the forming process of this part is given. The use of a separating plate for the mutual positioning of the ring plates is proposed.*

Одной из важных задач машиностроительного производства считается автоматизация технологических процессов, требующая

создания новой технологической оснастки, модернизации оборудования или же создание, проектирование и разработка нового технологического оборудования. Все это необходимо, в первую очередь, для улучшения качества выпускаемой продукции на предприятии, а также для повышения производительности труда, за счет минимизации участия человека в технологическом процессе сборки изделия.

В сталелитейном производстве для фиксации стержней в заданном положении в литейной форме применяются стальные жеребейки (рисунок 1). Поскольку необходимо производить жеребейки в больших количествах, процесс сборки жеребеек необходимо автоматизировать [1].

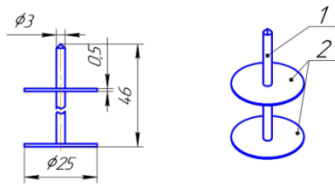


Рис. 1 – Конструкция жеребейки 1 — стержень, 2 — шайба

Ранее в работе [3] была описана конструкция узла подачи и предварительного ориентирования шайб. Предложено использовать вибробункер для ориентирования и подачи шайб в промежуточный узел сборки автомата.

Следующим этапом разработки автомата для сборки и запрессовки жеребеек, является проектирование узла сборки шайб на стержень.

При анализе конструкции, размеров, материала конструкции жеребеек можно выделить некоторые особенности, которые необходимо учесть при разработке узла сборки жеребеек:

- Форма конуса стержня жеребеек согласно чертежу должна иметь заостренную 4-хгранную форму (рис. 2);
- Нормированное расстояние между шайбами на стержне от 20 до 26 мм;
- Диаметр проволоки для изготовления стержня изделия составляет 3 мм;
- Необходимо обеспечить сносность подаваемой проволоки с отверстиями группированных шайб (по 2 шт. на изделие).

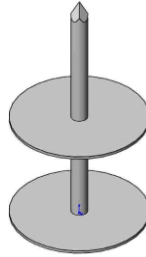


Рис. 2 – Форма острия стержня

Исходя из этих особенностей, а также геометрической формы, габаритных размеров изделия, был разработан сепаратор для позиционирования двух шайб отдельно от стержня (рисунок 3). Размер сепаратора в сборе в поперечном сечении составляет 24 мм, что соответствует требованию к взаимному расположению шайб на оси жеребейки.

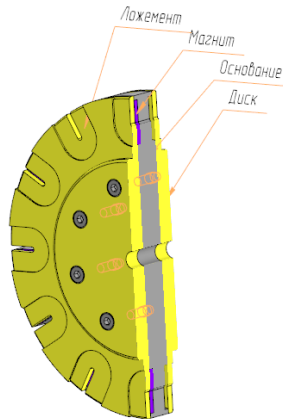


Рис. 3 – Конструкция узла сборки для двух шайб

На данный момент технологический процесс сборки жеребеек состоит из следующих этапов: шайбы засыпаются в вибробункер, где благодаря вибрациям ориентируются в требуемое положение; сориентированные шайбы из вибробункера поступают на промежуточный узел, на котором попарно параллельно перемещаются к узлу сборки двух шайб; далее шайбы ориентируются на сепараторе, вращающемся с определенной скоростью, обеспечивая подачу нужного количества шайб в единицу времени. Ложементы на дисках

сконструированы таким образом, чтобы шайбы укладывались в отверстия и прижимались при помощи магнитов.

Параллельно с этим процессом производится выпрямление и резка проволоки на заданную длину с формовкой конуса в виде острия гвоздя, а также обеспечение соосности подаваемой проволоки с отверстиями группированных шайб, при помощи специальной оправки, расположенной в механизме правки. В данном случае, так как проволока изготовлена из стали, имеет диаметр 3 мм и уложена в бухту, то выпрямлять ее целесообразно за счет давления обкатных роликов на проволоку. По заданным параметрам и характеристикам подойдет узел выпрямления проволоки намоточного станка WT-500 (рисунок 4)

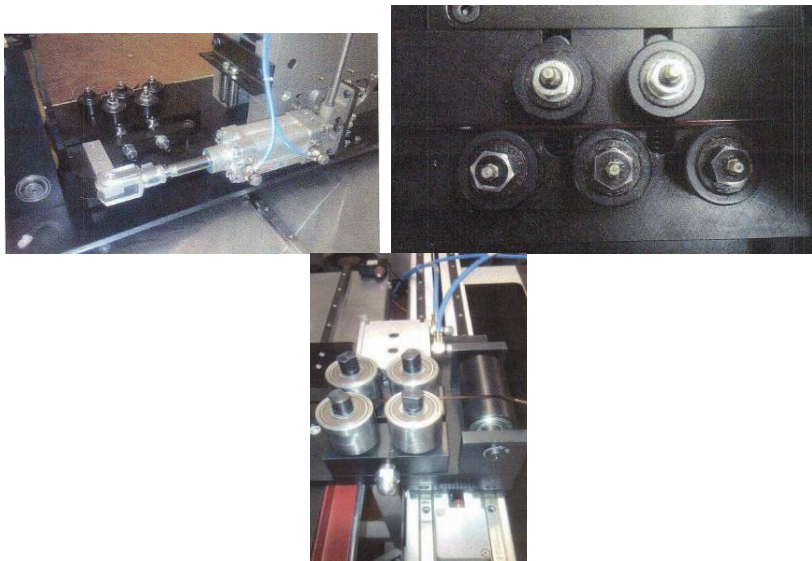


Рис. 4 – Узел выпрямления проволоки от станка WT-500

Последней задачей данного этапа сборки является подача проволоки сквозь шайбы, и отрубание проволоки. При этом происходит не только обрезка проволоки, но и формирование «носика» стержня для следующей жеребейки по типу острия гвоздя.

Для решения данной задачи был проведен анализ существующих патентных решений, и поиск готовых установок для резки или обрубки проволоки [4-8]. Поиск и анализ производился как для ручного способа рубки и резки проволоки, так и механической. Обычно отрезку проволоки на правильно-отрезных танках осуществляют двумя

способами: при помощи стационарной гильотины (нож) или мобильной гильотины. В первом случае резка прутка происходит по сигналу от концевого выключателя, который установлен на приемном лотке. Ролики протяжки останавливаются, и после остановки движения проволоки срабатывает гильотина. Так система может обеспечивать максимальную точность реза  $\pm 0,5$  мм/м.

Таким образом, проанализировав конструкции многих устройств для резки проволоки, а также недостатки и преимущества уже готовых решений, был спроектирован узел резки проволоки, представленный на рисунке 5.

В основе устройства два ножа, закрепленные на балках. Форма профиля ножей при разрезке проволоки копируется на отрезаемом участке частично за счет пластического деформирования, частично за счет разрушения отделяемого материала. Нижняя балка всегда неподвижна, а верхняя балка – это главный исполнительный орган механизма, он совершает возвратно-поступательные движения относительно нижней балки за счет кулисного механизма, который приводится в движение электрическим приводом, закрепляемым на общем основании с остальными узлами.

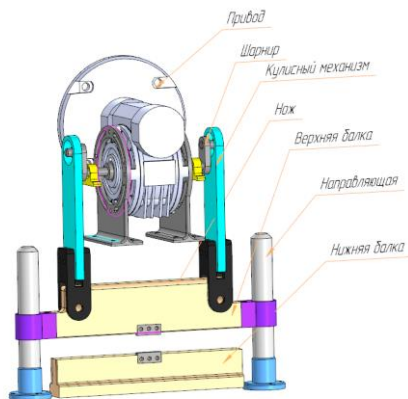


Рис. 5 – Узел резки проволоки

Таким образом, спроектирован узел ориентации относительного расположения шайб и центральной оси жеробек и узел выпрямления и отрезки проволоки. При проектировании учтено требование по обеспечению требуемого такта выпуска изделий - 30 шт./мин. В дальнейшем необходимо выбрать способ сборки жеробек (сварка или запрессовка) и после этого смоделировать процесс сварки или запрессовки жеробек, и, соответственно, произвести расчет

необходимых усилий для обеспечения заданных параметров сборки жеребеек.

Литература:

1. ГОСТ 9062-89 Жеребейки для чугунных и стальных отливок. Общие технические условия.
2. Ю.С.Семенова, Д.А.Пуклаков. Разработка автоматизированного оборудования для сборки и запрессовки жеребеек.
3. Пуклаков Дмитрий Анатольевич. Особенности конструирования вибробункера для ориентации элементов жеребеек. НГТУ, Новосибирск.
4. «Региональные эксплуатационные системы» [Электронный ресурс]: офиц. сайт. – Режим доступа: <http://www.res35.ru>
5. 5. Бутаков А.А. Вибробункер В23Q7 // Патент СССР № 1242327, 1986.07.07.
6. Фанда М.К., Мальшева И.А. Устройство для мерной резки проволоки с формовкой торца// Патент Российской федерации № 2264274, 27.06.2005
7. Воронов М.А. Устройство для реза проволоки// патент СССР № 172268, 29.06.1965
8. Хегай О.Н, Лиферман С.С., Ванецкий А.В, Устройство для реза проволоки на заготовки//патент СССР № 1766562, 07.10.92

## **РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛГОРИТМОВ ВЕКТОРНОГО УПРАВЛЕНИЯ СИНХРОННЫМ ЭЛЕКТРОПРИВОДОМ С СЕЛЕКТИВНЫМ ПОДАВЛЕНИЕМ ПУЛЬСАЦИЙ МОМЕНТА**

**В.О. Рахвалов, О.В. Нос**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, rahvalov.sl@mail.ru**

*Синхронные машины с постоянными магнитами все чаще находят свое практическое применение в различных тихоходных промышленных установках. Однако такие решения имеют как свои преимущества, так и недостатки. В данной работе рассматривается один из вариантов построения и технической реализации высокопрецизионной электромеханической системы с использованием пропорционально-интегрально-резонансной структуры регулятора.*

*Permanent-magnet synchronous motor became more highly sought in the practical application in various low-speed plants. However such applications*

*also have both the advantages, and disadvantages. This paper is considering the one of decisions of the creation and technical realization of the high-precision electromechanical system using proportional-integral-resonant regulator.*

В настоящее время электромеханические системы переменного тока, построенные на базе синхронной машины с постоянными магнитами все чаще находят свое практическое применение в различных тихоходных промышленных установках и технологических комплексах благодаря высокому КПД, большому моменту инерции, повышенной надежности и т. д. Однако данный вид электромеханического преобразователя энергии переменного тока имеет серьезный эксплуатационный недостаток, который проявляется в виде пульсаций электромагнитного момента двигателя. Такое явление возникает по двум причинам, а именно из-за несинусоидального распределения плотности магнитного потока в воздушном зазоре и переменного магнитного сопротивления (зубцовый момент). Неравномерность формирования электромагнитного момента по мгновенным значениям приводят к повышенным вибрациям технологического оборудования, акустическому шуму, периодическим колебаниям скорости и увеличению ошибки регулирования по положению ротора.

Для исключения указанного выше недостатка в высокопрецизионных электроприводах применяются два основных подхода, которые базируются на модификации конструкции электрической машины или использовании специальных законов управления механическими координатами. В последнем случае не требуется изменять традиционную структуру системы подчиненного регулирования, что в конечном итоге позволяет осуществлять ее техническую реализацию на базе недорогих специализированных цифровых сигнальных процессоров DSP.

Поскольку традиционный ПИ-регулятор способен обеспечивать требуемые показатели качества только для управляющих и возмущающих воздействий, выраженных постоянным сигналом, такой регулятор не применим для решения указанной задачи и нуждается в доработке. [3] Это объясняется тем что, как было указано ранее, возмущения, вызывающие пульсации электромагнитного момента, имеют переменную форму.

Доработкой ПИ-регулятора является добавление к нему дополнительной резонансной компоненты. Такая компонента будет обеспечивать требуемые показатели качества для возмущающих воздействий, выраженных переменным сигналом. [2]

Для получения передаточной функции резонансной составляющей необходимо перейти к двухфазной системе координат d-q. [3] Это система координат, которая вращается синхронно с потокоцеплением ротора синхронной машины. Такое действие выполняется, используя метод обратного преобразования Парка.

Основой для резонансного компонента служит интегральная составляющая регулятора.

$$W_{DC}(s) = \frac{K_i}{s}$$

Применяя метод обратного преобразования Парка по отношению к данной передаточной функции получим следующее выражение [1]:

$$W_{AC}(s) = W_{DC}(s + i\omega_0) + W_{DC}(s - i\omega_0),$$

После преобразований резонансная компонента имеет следующую передаточную функцию [1]:

$$W_R(s) = \frac{K_i s}{s^2 + \omega_0^2},$$

где  $K_i$  – коэффициент интегрального усиления;  $\omega_0$  – резонансная частота;  $s$  – оператор Лапласа.

Использование резонансной составляющей обеспечит снижение статической ошибки регулирования по выходу до нуля в случае внешних гармонических возмущений, частота которых будет совпадать с параметром  $\omega_0$ .

Так как периодические пульсации электромагнитного момента синхронной машины с постоянными магнитами имеют мультигармонический характер, то для данного случая синтезировать алгоритм, который будет реагировать на изменении каждой составляющей. Передаточная функция такого регулятора выглядит следующим образом [1]:

$$W_R(s) = \sum \frac{K_i s}{s^2 + (n \cdot \omega_0)^2},$$

Формирование структуры нового регулятора осуществляется путем параллельного добавления резонансных ветвей к существующей пропорциональной и интегральной части, в результате чего передаточная функция примет вид [1]:

$$W_{PIR}(s) = K_p + \frac{K_i}{s} + \sum \frac{K_i s}{s^2 + (n \cdot \omega_0)^2},$$

а структурная схема изображена на рисунке, на котором используются следующие обозначения:  $W_n(s) = K_p$  – это передаточная функция пропорциональной части;  $W_n(s) = \frac{K_i}{s}$  – передаточная функция интегральной части;  $W_p(s) = \sum \frac{K_i s}{s^2 + (n \cdot \omega_0)^2}$  – передаточная функция резонансной части.



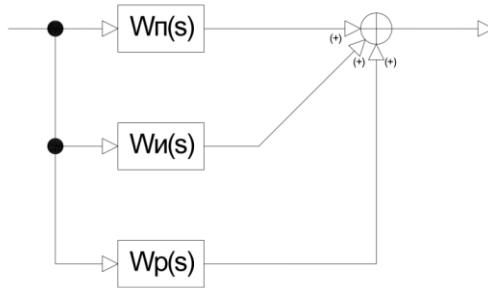


Рис. 1 – Структурная схема ПИР-регулятора

В исследуемом регуляторе пропорциональная и интегральная составляющие будут отвечать за качество переходных процессов и желаемую статическую точность регулирования при неизменных во времени внешних возмущениях, а резонансная составляющая будет парировать периодические и мульти гармонические внешние воздействия.

В результате при добавлении нового ПИР-регулятора к традиционной структуре системы подчиненного регулирования получим систему управления, которая помимо точности управления по управляющему воздействию также будет снижать пульсации электромагнитного момента синхронного двигателя

#### Литература:

1. Нос О.В., Штейн Д.А., Г.С. Леус, Н.И. Нос, Е.Е. Абрамушкина, Е.А. Игнатьев. The Simplified Control Technique for PMSM Torque Ripple Reduction// EDM, 2020.
2. Changliang Xia, Bingnan Ji, Yan Yan. Smooth Speed Control for Low-Speed High-Torque Permanent-Magnet Synchronous Motor Using Proportional–Integral–Resonant Controller// IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRIAL ELECTRONICS, VOL. 62, NO. 4, APRIL 2015.
3. D. N. Zmood, D. G. Holmes and G. Bode. Frequency domain analysis of three phase linear current regulators// Conf. Rec. IEEE-IAS pp. 818–825 1999.

## ИССЛЕДОВАНИЕ УНИФИЦИРОВАННОГО ШАРНИРНОГО МЕХАНИЗМА МЕХАТРОННОГО МОДУЛЯ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ РОБОТОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Д.Д. Салогуб

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,  
г. Москва, salogub.d@mail.ru

*В работе представлено обоснование актуальности унификации в робототехнике. Предложено конструкционное решение для шарнирного механизма с тремя степенями свободы, планируемого в качестве основы для создания унифицированного мехатронного модуля. Приведены результаты модельного исследования рабочих характеристик шарнирного механизма и программной имитации рабочего поля манипулятора с двумя шарнирными механизмами, соединенными связью постоянной длины.*

*The paper presents the rationale for the relevance of unification in robotics. A design solution for a hinge mechanism with three degrees of freedom, planned as a basis for creating a unified mechatronic module, is proposed. The results of a model study of the operating characteristics of the hinge mechanism and software simulation of the operating field of a manipulator with two hinge mechanisms connected by a constant length link are presented.*

Внедрение робототехнических решений в практику значительно отстает по интенсивности от их разработок. Основной из причин является отсутствие унификации. [1, 2, 3] Большинство робототехнических изделий разрабатывается с нуля. Поэтому сам процесс разработки становится недоступным для массового участия в нем робототехников, в том числе ввиду необходимости высокой политехнической квалификации. В период жизненного цикла изделия необходима большая номенклатура расходников, запасных частей, технологий обслуживания и ремонта, которые в случае сложной робототехнической техники могут осуществляться только в условиях производства. Появляются трудности, предопределенные уникальностью технических решений. Отсутствие унификации затрудняет применение компонентного ремонта, быстрой реконфигурации робототехнической системы, платформы. Требуется особых условий производства, что затрудняет изготовление компонентов и модулей вне специализированных производств, отличающихся высоким уровнем стоимости. [4] Это очень критично, когда робототехническое изделие используется в агрессивной среде: в космической отрасли, в области чрезвычайных ситуаций, военной....

Очевидна необходимость создания универсальных систем, обеспечивающих исполнение широкого круга практически необходимых задач и манипуляций за счет возможности только перепрограммирования при использовании унифицированных узлов, и модулей для их конструирования. Нельзя добиться прогресса в мехатронике, делая упор лишь на достижения микроэлектроники. «Если не будет прогресса в разработке исполнительных механизмов, усилителей и т. д., то нельзя рассчитывать на раскрытие всех возможностей микроэлектроники.» [5]

Актуальность разработки компактного шарнирного механизма, интегрированного с двигателями, обеспечивающими три степени свободы, предполагаемого к использованию при создании унифицированного мехатронного модуля и предпосылки принятия конструкционного решения, были обоснованы в более ранних работах. [6, 7, 8, 9, 10]

Идея новаторская: вместо «один шарнир-один привод-одна степень свободы» предлагается «один шарнир-один привод-три степени свободы».

Конечная цель проекта: предложить широкому кругу практических операторов в робототехнике, как профессиональных, так и любителей, унифицированный мехатронный блок на базе компактного мощного шарнирного механизма, обеспечивающего точное перемещение рабочего органа не менее чем с тремя степенями свободы и оснащенного быстроразъемными унифицированными соединениями для крепления манипулируемых объектов. Предлагаемый робототехникам мехатронный блок, обеспечит выполнение движений, конгруэнтных движениям любого из человеческих суставов, с возможностью простого и быстрого объединения таких модулей друг с другом и механически и программно. А это позволяет путем их количественной комбинации легко и быстро конструировать и собирать антропоморфных роботов и различные манипуляторы для практического применения даже в полевых условиях.

На текущий момент уже завершена проработка конструкции шарнирного механизма с тремя степенями свободы, интегрированного с двигателями: сферическую кинематическую пару, конструкционно преобразовали так, чтобы обеспечить самостоятельной возможностью вращение внутреннего пальца с рабочим органом независимо по трем осям.

На данном этапе, методом программной имитации, были исследованы рабочая зона одного шарнирного механизма и двух шарнирных механизмов, соединенных звеном постоянной длины.

Рабочая зона предлагаемого шарнирного механизма представляет собой сектор тонкой сферической оболочки, радиусом равным расстоянию от центра вращения, до рабочего органа, угол раскрытия которого составляет  $120^\circ$ . При работе двух шарнирных механизмов, соединенных связью постоянной длины в двух различных вариантах крепления второго шарнирного механизма, рабочая зона будет находиться в сопряжении двух сферических оболочек, первая из которых ограничена сектором, с углом раскрытия  $120^\circ$ , при радиусе максимальной длины вдоль прямой, соединяющей центры вращения. И второй оболочкой сферы, радиусом, соответствующим крайним положениям связи и ограниченной сектором с углом раскрытия  $240^\circ$ . Толщина оболочки будет определяться величиной изменения длины связи.

Два унифицированных шарнирных механизма, соединенных звеном с возможностью изменения его длины, могут полностью обеспечить работу известных шестизвенных манипуляторов, значительно сокращая разнообразие конструктивных элементов.

Макетные образцы, выполненные с применением аддитивных технологий, работа по адаптации которых к возникающим в процессе экспериментальной работы условиям ведется и сейчас, позволили установить, что отдельные характеристики шарнира составляют:

- Рабочая зона – не менее одного стерадиана.
- Усилие рабочего органа - от 20 ньютон-метр.
- Степеней свободы – не менее 3.
- Габаритные размеры- диаметром от 150 мм.
- Точность доставки рабочего органа- от 1,25 мм на 1 метр.
- Глубина рабочей зоны определяется длиной связи между шарнирами.

Выводы:

- Установленные технические характеристики предполагают практическое использование предложенного шарнирного механизма в качестве силовой основы мехатронного модуля, применимого в робототехнике;

- Модульный подход обеспечивает прорывное развитие практической робототехники за счет сокращения времени на проектирование робота (манипулятора) и привлечение в эту отрасль самого широкого круга специалистов;

- Предлагаемый унифицированный мехатронный блок значительно повышает ремонтпригодность роботов за счет возможности замены «любого на любой» и сокращает номенклатуру поставляемых расходных и ремонтных комплектующих, снижая достаточность уровня подготовки

как конструкторских кадров, так и обслуживающего персонала, решая этим проблемы внедрения и применения роботов как в гражданских секторах экономики государства, так и в специальных.

- Применение предлагаемого шарнирного механизма в мехатронном модуле, первоначально обеспеченном шестью управляющими программами (по количеству основных видов суставов человека) предполагает эволюционное развитие программного обеспечения, что значительно сокращает время на разработку управляющих программ.

#### Литература:

1. Стандартизация для унификации процессов создания робототехнических комплексов. (дата обновления 03 ноября 2017) URL: <https://nangs.org/news/technologies/standartizatsiya-dlya-unifikatsii-protssosov-sozdaniya-robototekhnicheskikh-kompleksov> (дата обращения 01.11.2020г.);

2. Киборги услышали призыв. Российская газета RG RU. (дата обновления 21.03.2014) URL:<https://rg.ru/2014/03/21/kiborgi.html> (дата обращения 01.11.2020г.);

3. Космическая робототехника: Состояние и перспективы развития. Рациональное Управление Предприятием - информационно-аналитический журнал для руководителей и IT-специалистов промышленных предприятий, научных и проектных организаций. REM 04/2011 URL:[http://www.remmag.ru/admin/upload\\_data/remmag/11-4/RTK.pdf](http://www.remmag.ru/admin/upload_data/remmag/11-4/RTK.pdf) (дата обращения 01.11.2020г.);

4. С. Е. Симанов С. Г. Цариченко, Е. В. Павлов, И. Н. Исавнина Стандартизация и унификация в области экстремальной робототехники Робототехника и техническая кибернетика 1(6)/2015, стр. 3-5;

5. Жавнер В.Л., А. Б. Смирнов. Мехатронные системы: учеб. пособие . СПб.:Изд-во Политехн. ун-та, 2011. –131с.;

6. Д. Д. Салогуб, Д. Р. Чухно Робототехнические системы в космосе УДК 007.52.629.78, стр. 251-256, Завалишинские чтения: молодежная секция: сб. докл. СПб.: ГУАП 2017г. 277 с.: ил.

7. SALOGUB Dmitrii, Mecanism articulat al manipulatorului, INVENTII 4619, B1, MD - BOPI 2/2019.;

8. Д. Д. Салогуб, М. С. Сарыгин Проектирование унифицированного мехатронного модуля на базе шарнирного механизма для конструирования робототехнических систе, стр. 83, Актуальные проблемы информатизации в цифровой экономике и научных исследованиях. Международная научно-практическая конференция: тезисы докладов. – М.: МИЭТ, 2019.-112с.;

9. Д.Д. Салогуб, М. С. Сарыгин Исследование рабочей зоны унифицированного шарнирного механизма, интегрированного с двигателями, обеспечивающими не менее трех степеней свободы 27-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика - 2020»;

10. Д. Д. Салогуб Разработка шарнирного механизма манипулятора, интегрированного с двигателями, обладающего не менее, чем тремя степенями свободы для использования в унифицированных мехатронных модулях, применяемых при конструировании антропоморфных и других робототехнических систем. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». Режим доступа: [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2020/index.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm), свободный.

## **ФОРМАЛИЗОВАННЫЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ МАРШРУТА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ**

**Фокин И.В., Говорков А.С., Янчук Т.Л.**  
**Иркутский национальный исследовательский технический  
университет, г. Иркутск, fokiniv@ex.istu.edu**

*Рассмотрен типовой пример решения прикладной задачи технологической подготовки производства, путем формирования математического множества, согласно теории типовых решений. Решение основано на использовании совокупности ранее используемых критериев применимости и последующем его составлении математического неравенства. Такое представление процесса технологического проектирования укажет путь для формализации самого процесса принятия технологических решений, так как для этого достаточно математически представить каким-либо образом весь набор типовых решений, а также условий их применимости, при которых может быть использовано каждое из них. Полученные данные дают возможность свести процесс выбора к проверке соответствия исходных параметров к критериям применимости представленных решений, при полном их соответствии всех условий совокупности принимается соответствующее ранее использованное типовое решение.*

*A typical example of solving an applied problem of technological preparation of production, forming a mathematical set, according to the theory of typical solutions, is considered. The solution is based on the use of a set of previously used applicability criteria and its subsequent compilation of a*

*mathematical inequality. It is a set of typical solutions that each of them can use. The obtained data make it possible to reduce the process to checking the compliance of the initial parameters with the criteria of applicability of the presented solutions; if they fully comply with the totality, the previously used standard solution is adopted.*

Номенклатура деталей, выпускаемых в машиностроении, насчитывает десятки тысяч самых разнообразных видов и разновидностей. С каждым годом количество их возрастает: под влиянием стремительного развития, увеличением конкуренции; с развитием науки и техники появляются новые, более совершенные сложно-технические детали; с появлением новых технологий и материалов.

В связи с этим, появляется необходимость систематизировать всё многообразие деталей. Систематизация деталей осуществляется с помощью классификации. Классификация имеет важное значение в управлении качеством и разнообразием деталей, так как способствует систематизированному изучению деталей, рациональной организации производства, эффективному проведению работ по контролю качества.

Решение вопроса построения маршрута изготовления в его привычном виде можно охарактеризовать как, процесс крайне сложный и трудноформализуемый. Имея ввиду, что при ТПП как правило люди используют свой ранее наработанный практический опыт, полученный в процессе их профессиональной деятельности. В свою очередь каждый производитель в условиях жесточайшей борьбы, вынужден для обеспечения условий скорейшего изготовления продукции под изменяющиеся запросы со стороны заказчика и скорейшем выводе своей продукции на рынок.

Рассматриваемая концепция – представляет собой построенную систему комплексных технологических решений с мощной робототехникой и использованием в своем составе интегрированных систем «искусственного интеллекта». Реализуется на базе сравнительно нового способа представления информации – «Умный цифровой двойник» или умная цифровая копия реального физического объекта.

«Умный цифровой двойник» – это система представления набора мультидисциплинарных математически описанных моделей с высоким уровнем подобия реальным материалам, конструкциям, имеющее в своем составе физико-механические процессы, описываемые уравнениями математических символов. Такие модели имеют в своем составе все имеющиеся знания статических и динамических параметров рассматриваемого объекта.

При разработке автоматизированной системы проектирования технологических процессов (АСРТП) изготовления изделий необходимо проанализировать свойства конструкции и их влияние на критерии и показатели ТП с учетом той производственной среды, в которой будет изготавливаться изделие. В состав объектов производственной среды при изготовлении изделия входят:

- собственно изделие как объект производства;
- технологический процесс изготовления изделия;
- инструмент и оборудование, необходимые для выполнения технологического процесса;
- средства технологического оснащения.

Все перечисленные объекты определяют технологическую систему и находятся в тесном взаимодействии. Таким образом, свойства изделия определяют технологичность конструкции не только с учетом технологии изготовления изделия, но и с учетом соответствия параметрам других объектов технологической системы. В конструкторском проектировании анализ технологической системы с высокой степенью детализации затруднен из-за неопределенности объектов технологической системы к моменту принятия решений. Поэтому при проектировании типовых деталей можно рассматривать типовые технологические процессы, применяемые для их изготовления. Все объекты технологической системы входят в анализ технологичности изделия в контексте проектирования типового технологического процесса.

В настоящее время при проектировании новых изделий используется современное ПО, в котором любой объект или физическое явление можно описать в цифровом виде. Процедура выглядит следующим образом: моделируется (отрисовывается) твердотельный объект в 3Д, с его полным набором геометрических параметров. Затем задаются другие физико-механические свойства- материал, шероховатость, способ изготовления, допуск и т.д., тем самым мы имеем полностью готовую цифровую модель, которую можно использовать на дальнейшем производственном этапе.

В основу предлагаемой методики – положена идея формализации знаний опыта эксперта-технолога конкретного предприятия и их онтологическое описание с целью обоснованного построения на их базе системы поддержки принятия решений под заданную стоимость. Это приведет к упрощению этапа конструкторско-технологической подготовки производства, снижению количества ошибок и уменьшению издержек при организации производства за счет сравнения нескольких технологических решений и выбора оптимального по наименованию



технологических операций технологического процесса, их структура и информационная модель представлены на рисунке 1. Рассматриваемый способ обладает гибкостью в своем применении, и представляет возможность применения на различных авиационных и машиностроительных предприятиях [1].

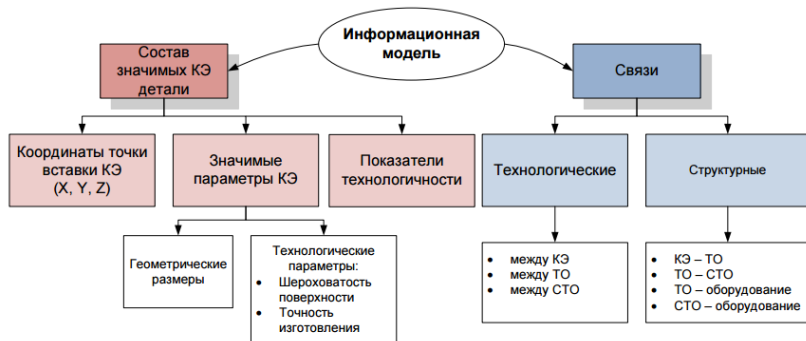


Рис. 1 – Структура и состав данных информационной модели

При разработке технологической документации технологи в своей работе опираются на 3D модель изделия, которая имеет в своем составе значимые параметры, используя которые технологи затем и строят подходящий маршрут изготовления.

Рассмотрим более подробно принцип формирования маршрута, рассматриваемый в статье, схематично работа которого представлена на рисунке 2.

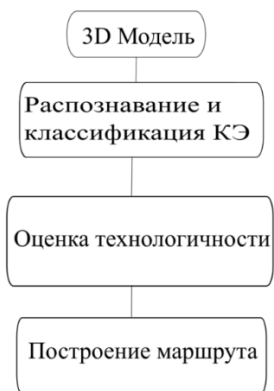


Рис. 2 – Принцип работы предлагаемой методики

Рассмотрим типовую деталь– стенка, которая состоит из следующих конструктивных элементов: стенка, отбортовка (тип 1), борт, подсечка (рис. 3).

Существует набор определенных правил, согласно которым и формируется маршрут изготовления конкретной детали на конкретном предприятии при его производственной мощности и типу используемого оборудования. То есть одна и та же деталь может быть произведена разным технологическим маршрутам, ввиду разницы используемого СТО и оборудования. Но существуют ограничения, которые устанавливают вне зависимости от предприятия тип используемого оборудования.

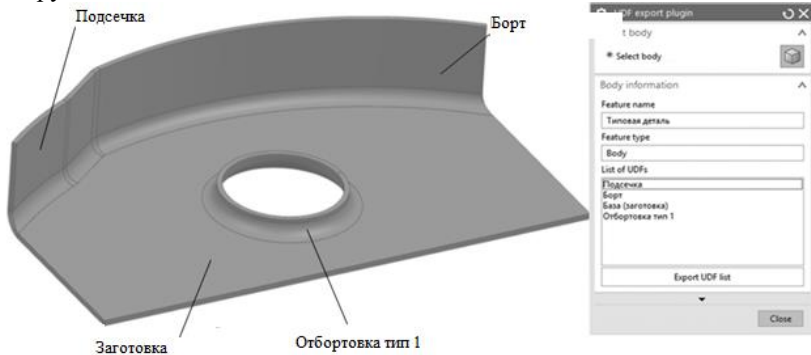


Рис. 3 – Деталь «стенка»

Затем происходит автоматизированный поиск в существующих классификаторах и БЗ распознанного КЭ, для дальнейшей его ориентации в построении маршрута. Строится таблица с соответствием всех распознанных КЭ и вариантов его изготовления. Например – в рассматриваемая деталь имеет КЭ «отбортовка», значит перед выполнением этой операции необходимо выполнить предварительно отверстие в заготовке.

Таблица 1 – Варианты выполнения операции

Наименование	Возможные ТО $j = 1 \dots n(m)$				
	1	2	...	n	m
Стенка (КЭ <sub>1</sub> )	ТО <sub>1</sub>	ТО <sub><math>j+1</math></sub>	...	ТО <sub>n</sub>	–
Отбортовка (КЭ <sub>2</sub> )	ТО <sub>1</sub>	ТО <sub><math>j+1</math></sub>	...	ТО <sub><math>m-1</math></sub>	ТО <sub>m</sub>
Борт (КЭ <sub>3</sub> )	ТО <sub>1</sub>	–	–	–	–
Подсечка (КЭ <sub>4</sub> )	ТО <sub>1</sub>	ТО <sub><math>j+1</math></sub>	–	–	–

Из информации, указанной в таблице 1, можно сказать, что данный способ применим при условии, чтобы была использована технологическая кодировка для каждого КЭ входящего в состав ТО. Для решения этого вопроса, можно использовать в своей работе кодировку «Общероссийского классификатора технологических операций машиностроения и приборостроения».

Процесс построения с концепции теории познания можно представить, как распознавание объекта в пространстве из всего имеющегося множества объектов. В таком случае распознается только та часть, которая необходима для идентификации КЭ с его ТО и дальнейшим составлением маршрута.

В свою очередь любой из рассмотренных выше ТО принадлежит своя СТО, это значит, что выполнение, казалось бы, одного и того же КЭ (например, борт) может выполняться несколькими способами, на разном оборудовании. В конечном счете это отражается на технологичности конечного продукта, ввиду того, что выполнение одной операции разным способом требует разной квалификации рабочего и обладает разной трудоемкостью, а значит разной себестоимостью выполнения такого простого элемента.

Тем самым встает выбор по составу используемого оборудования и СТО, которые находятся в непосредственной связи между собой. Сформируя эти правила и взаимосвязи у предприятия появляется возможность автоматизировать процесс рутинной работы написания рабочих ТП.

**Таблица 2 – Типовой классификатор**

КЭ	ТО	СТО	Оборудование
Борт	Гибка	Вспомогательное СТО	Кузнечно-прессовое оборудование
		Шкурка	Молоты ковочно-штамповочного типа
		ШВК	Машины кривошипного типа
		ОШПН	Молоты ковочно-штамповочного типа
		Молоток текстолитовый	
		Клин	
		Обжимка	

Используя такой подход, в конечном итоге позволит не просто решать задачи в пределах заданных критериев, но и генерировать множество новых решений, за пределами начальных условий, избавиться от множества «рутинных» работ по оптимизации конструктива.

В этой концепции, следует, также, обратить внимание на то, что фундаментом является применение нейросетей. Что в свою очередь приведет к повышению скорости тестируемых процессов, точности в выборе операций, росту компетенций и росту их множества.

Литература:

1. R. Akhatov, A. Govorkov, A. Zhilyaev Software Solution Designing of «The Analysis System of Workability of Industrial Product» During the Production Startup of Aeronautical Products // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 21. С. 4256–42562.

2. Govorkov A.S. Technique of Designing of the Product of Aviation Technics with Maintenance of the Set Criteria of Adaptability to Manufacture // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. 2011. Т. 5. № 3. С. 156–161.

3. Govorkov A.S., Zhilyaev A.S The Estimation Technique of the Airframe Design for Manufacturability. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Т. 124. № 1.

4. Ахатов Р.Х., Лаврентьева М.В. Распознавание конструктивно-технологического состава изделия по его электронной модели // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2015. № 8. С. 8–14.

5. ГОСТ 2.051-2013 Единая система конструкторской документации. Электронные документы. Общие положения. Введ. 2014–06–01. М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.

6. ГОСТ 2.052-2006 Единая система конструкторской документации. Электронная модель изделия. Общие положения. Введ. 2008–08–31. М.: Стандартинформ, 2007. 11 с.

7. Гаер М.А., Яценко О.В. Электронная мастер- модель с трехмерными допустимыми отклонениями // Вестник ИрГТУ. 2013. № 12 (83). С. 56–58.

8. Гозбенко В.Е. Изменение динамического состояния упругосвязанных систем / Гозбенко В.Е., Хоменко А.П. Деп. в ВИНТИ 23.07.2002, № 1379-В2002.

9. Ирзаев Г.Х. Исследование и моделирование информационных потоков конструкторско- технологических изменений на этапах освоения и серийного производства изделий // Организатор производства. 2012. Т. 52. № 1. С. 131–135.

10. Ирзаев Г.Х., Адамов А.П. Исследование системы обработки потоков информации об изменениях в конструкции радиоэлектронных средств на этапах освоения и производства // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 1 (33). С. 7.

11. Ирзаев Г.Х., Адамова А.А. Автоматизация процесса формирования системы показателей для оценки технологичности конструкции изделия // Автоматизация. Современные технологии. 2014. № 11. С. 27–33.

## СОДЕРЖАНИЕ

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

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

Алексеев Д.В., Матейшина Ю.Г.	Новосибирск	3
Брестер А.Е., Жуков В.И., Швецов Д.А., Герб Е.Р.	Новосибирск	5
Герус Ю.Ю., Ильина Е.В., Бедило А.Ф., Баннов А.Г.	Новосибирск	8
Глухих В.Д., Козлова А.В., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	12
Гришин И.С., Смирнов Н.Н.	Иваново	14
Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л.	Новосибирск	18
Иванова К.А., Афонина Л.И., Парамонов И.К., Шкляр Е.В.	Новосибирск	21
Калижникова Е.Е., Сколяпова А.Д., Селиванова Г.А.	Новосибирск	25
Квашина Т.С., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	29
Ковалев И.В., Попов М.П.	Новосибирск	32
Ковалев И.В., Волошин Б.В., Попов М.П.	Новосибирск	35
Лазаренко Н.С., Каплин Н.Д., Воробьева Е.Е., Лысиков А.И.	Новосибирск	37
Лапекин Н.И., Шестаков А.А., Баннов А.Г., Брестер А.Е.	Новосибирск	41
Лобастова Ю.В., Караковская К.И., Викулова Е.С.	Новосибирск	45
Логинов А.В., Апарнев А.И., Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	48

Логинов А.В., Мочалов А.Д., Апарнев А.И., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	50
Макарова С.В., Исаев Д.Д., Булина Н.В.	Новосибирск	53
Макуха В.В.	Новосибирск	57
Марковская Д.В., Люлюкин М.Н., Козлова Е.А.	Новосибирск	60
Михайловская А.В., Мызь С.А., Кузнецова С.А., Шахтшнейдер Т.П.	Новосибирск	64
Мухамедова М.М., Пашкова Г.В.	Иркутск	68
Новгородцева О.Н., Логинов А.В.	Новосибирск	72
Овчинникова Д.А., Коскин А.П.	Новосибирск	74
Петухова В.В., Доровских С.И.	Новосибирск	76
Плотникова А.С., Макаров А.Ю., Рейх Э.А.	Новосибирск	79
Попова А.А., Алиев Р.Э., Шубин И.Н.	Тамбов	83
Симоненко Е.В., Зима Т.М.	Новосибирск	87
Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	89
Топталов В.С., Флисюк О.М., Муратов О.В.	Санкт-Петербург	93
Трунов С.Р., Реутов В.А.	Владивосток	96
Хасенова К.М., Восмерилов С.В.	Новосибирск	99
Худяков Д.А., Турло Е.М.	Новосибирск	104
Швецов Д.А., Жуков В.И., Павленко А.Н., Брестер А.Е.	Новосибирск	107
Шестаков А.А., Лапекин Н.И., Баннов А.Г., Брестер А.Е.	Новосибирск	110

**Секция АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ; НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
И ТЕХНОЛОГИИ**

Акимов К.О., Овчаренко В.Е.	Томск	115
-----------------------------	-------	-----

Акимов К.О., Овчаренко В.Е.	Томск	120
Алексеев В.П., Кокарева В.В., Агаповичев А.В.	Самара	125
Ахмадиева А.А., Кахидзе Н.И., Жуков И.А.	Томск	128
Богомоллов Д.Б., Петрушков М.О., Абрамкин Д.С.	Новосибирск	133
Борисенко Т.А., Титков А.И.	Новосибирск	137
Буданцева А.Н., Немолочнов Д.А., Шевцова Л.И.	Новосибирск	140
Валихов В.Д., Кахидзе Н.И., Ворожцов А.Б.	Новосибирск	144
Веселова С.В.	Москва	147
Воробьев А.М., Логутенко О.А., Борисенко Т.Б.	Новосибирск	151
Воробьева Е.Е., Пархомчук Е.В.	Новосибирск	155
Вывденко Д.А., Санькова Н.Н., Пархомчук Е.В.	Новосибирск	159
Герасименко Т.А., Эмурлаев К.И.	Новосибирск	162
Голосов М.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.	Новосибирск	164
Григорьев В.Д., Восмерилов С.В.	Новосибирск	168
Григорьев С.А., Карамнов Д.А., Маслов Н.А.	Новосибирск	171
Гумовская А.А., Пак А.Я.	Новосибирск	176
Долгова С. В., Плотникова Н.В.	Новосибирск	179
Доме К.В., Подгорбунских Е.М., Бычков А.Л.	Новосибирск	182
Ерофеев М.Е., Чукин А.В.	Екатеринбург	187
Жвакина П.Д.	Томск	191
Кахидзе Н.И., Хрусталёв А.П.	Томск	195
Квашнин В.И., Батраев И.С., Дудина Д.В.	Новосибирск	199
Кукотенко В.Д., Чопорова Ю.Ю., Князев Б.А.	Новосибирск	204
Кучумова И.Д., Черкасова Н.Ю.	Новосибирск	206



Кучумова И.Д., Батраев И.С.	Новосибирск	210
Лузина Е.В., Шаманаева И.А., Пархомчук Е.В.	Новосибирск	214
Балахонов Д.И., Макаров И.А.	Хабаровск	218
Мальбахова И.А., Титков А.И., Бессмельцев В.П.	Новосибирск	222
Масс А.В., Хабилов Р.Р., Тюрин А.Г.	Новосибирск	223
Махмутиянов А.Н., Колесников Д.Н., Мухамедеев И.М.	Казань	228
Миллер Ю.А., Каранский В.В.	Томск	231
Миллер Ю.А., Каранский В.В.	Томск	236
Михайлова Т.С., Лысогорская И.Ю., Плуготаренко Н.К.	Таганрок	240
Насырова А.К., Корниенко Е.Е.	Новосибирск	245
Нефедов П.С., Хребтов А.А., Иштокина Е.Ю.	Владивосток	249
Никитин П.Ю., Соколов С.Д.	Томск	252
Осипов Д.А.	Томск	254
Петров И.Ю., Лазуренко Д.В.	Новосибирск	258
Петухова П.М., Бушуева Е.Г.	Новосибирск	262
Попова А.А., Алиев Р.Э., Шубин И.Н.	Тамбов	264
Прохорова И.Е., Кадыкова Ю.А.	Саратов	268
Пухова Е.А., Бушуева Е.Г., Плотникова Н.В.	Новосибирск	272
Расчесов Б.А., Торопков Н.Е., Булавская А.А.	Томск	276
Рашковец М.В., Никулина А.А.	Новосибирск	278
Рождественская А.А., Фелюфьянова А.В., Поляжаева М.Д.	Новосибирск	281
Руденя Е.А., Иванов И.В.	Новосибирск	284
Рыгин А.В., Стрелкова И.Л., Иванов И.В.	Томск	288

Рыгина М.Е., Петрикова Е.А., Тересов А.Д.	Томск	292
Рябинкина П.А.	Новосибирск	295
Селиховкин М.А., Ахмадиева А.А., Жуков И.А.	Томск	297
Соколов С.Д., Никитин П.Ю.	Томск	301
Спасенко А.А., Чеверикин В.В., Хомутов М.Г.	Москва	303
Терюкалова Н.В., Новицкая О.С., Колубаев А.В.	Томск	306
Тузев А.В., Корниенко Е.Е., Батаев В.А.	Новосибирск	311
Тютюнник С.А., Киселева Н.А., Кузьмин Р.И.	Новосибирск	313
Фазылбекова Д.Э., Чебочаков Д.С., Канагатов Б.Б.	Новосибирск	317
Федорино А.С., Никулина А.А.	Новосибирск	320
Хабиров Р.Р., Масс А.В., Фелофьянова А.В.	Новосибирск	324
Хамгушкеева Г.В., Батаев В.А.	Новосибирск	328
Хань Лян, Мировой Ю.А., Буюкова С.П.	Томск	330
Цыдыпылов Д.З., Косова Н.В.	Новосибирск	333
Шевченко О.Н.	Новосибирск	338
Шиндров А.А., Косова Н.В.	Новосибирск	341
Эмурлаева Ю.Ю.	Новосибирск	345
Юргин А.Б., Иванов И.В.	Новосибирск	348

**Секция ТЕХНОЛОГИЯ ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ОБРАБОТКИ  
МАТЕРИАЛОВ**

Власенко А.В.	Новосибирск	353
Давыдан Д.В., Веселова Ю.В.	Новосибирск	355
Денисова О.А.	Новосибирск	357
Глиненко А.Д.	Новосибирск	359
Тюрина С.А., Макарова А.В., Хвостов Р.Е.	Новосибирск	362

Ильина Л.С.	Новосибирск	365
Корнеев Н.Д., Сушкова В.С., Терентьев Д.С.	Новосибирск	367
Морозова Р.В., Веселова Ю.В.	Новосибирск	370
Пайхаев М.Е.	Новосибирск	372
Русанова П.И.	Новосибирск	374
Сайко В.В.	Новосибирск	375
Сальвассер Д.М.	Новосибирск	377
Соснин И.Е.	Новосибирск	380
Сотникова Д.А.	Новосибирск	382
Сушкова В.С.	Новосибирск	385
Фирсова Д.П.	Новосибирск	387
Фрелих А.М., Веселова Ю.В.	Новосибирск	388
Боброва О.В., Моисеенко Д.В.	Владивосток	390
Вовкудан А.В., Моисеенко Д.В.	Владивосток	392

**Секции «АВТОМАТИЗАЦИЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО  
ПРОИЗВОДСТВА», «ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ»**

Архипова Е.А., Попков А.И.	Томск	394
Ахметгареева Д.Т., Сильнова С.В.	Уфа	398
Веснин В.А., Гилета В.П.	Новосибирск	401
Гарбузов В.В., Гилета В.П.	Новосибирск	404
Серебреников М.А., Полосков А.В., Егоров И.С.	Томск	408
Ишенин Д.А., Говорков А.С.	Новосибирск	412
Парамонов В.В., Путря М.Г., Чаплыгин Ю.А.	Москва	417
Подрез Н.В., Говорков А.С.	Иркутск	420
Семенова Ю.С., Пуклаков Д.А.	Новосибирск	428
Рахвалов В.О., Нос О.В.	Новосибирск	433
Салогуб Д.Д.	Москва	437
Фокин И.В., Говорков А.С., Янчук Т.Л.	Иркутск	441

**НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ**  
**Сборник научных трудов в 9 частях**

**г. Новосибирск, 30 ноября-04 декабря 2020 г.**  
**Часть 3**  
**Под ред. Гадюкиной А.В.**

Подписано в печать 16.12.2020. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.  
Уч.-изд. л. 26,5. Печ. л. 28,5. Тираж 100 экз. Заказ № 38  
Отпечатано в типографии  
Новосибирского государственного технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

