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

ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

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

ВТСНТ - 2015

21–24 апреля 2015 г.

Томск 2015

УДК 001.895+62.001.5(063)
ББК У9(2)0-551л0
В932

Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» / под ред. А.Н. Яковлева; Томский политехнический университет. − Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. − 394 с.

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

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

УДК 001.895+62.001.5(063)
ББК У9(2)0-551л0

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

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2015
© Обложка. Институт физики высоких технологий, 2015
В932

Оглавление

Секция 1. Пучково-плазменные и электроразрядные технологии.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА, ОБЛУЧЕННОЙ ИНТЕНСИВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ
Ю.Ф. Иванов, М.С. Петюкевич, В.В. Полисадова, А.С. Братухина 11
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВКИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВЫСОКОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ПЛАЗМЕННОМ КАНАЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ
Е.С. Вагин, В.П. Григорьев 14
ПОЛУЧЕНИЕ Pt-Rh НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКА
А.В. Коршунов, М.Н. Власюк, А.В. Пустовалов, С.П. Журавков 18
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА
А.С. Ивашутенко, Е.М. Водопьянов 23
РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ПЛАВЛЕНИЯ ЧАСТИЦЫ КВАРЦА В ПОТОКЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов 26
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ОБРАЗОВАНИЕ ВИРТУАЛЬНОГО КАТОДА ПРИ ЕГО ТРАНСПОРТИРОВКЕ В АРГОНЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ
И.Л. Звигинцев, В.П. Григорьев 29
МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ СЕПАРАЦИИ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ
Е.В. Беспала, Е.Ю. Давыдов 34
ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИЛАКТИДА В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ
О.А. Лапуть, И.А. Курзина 38
МЕТОДЫ НАПЫЛЕНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК
А.В. Тесленок 40
НАПЛАВКА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, ВЫВЕДЕННЫМ В ВОЗДУШНУЮ АТМОСФЕРУ
Е.А. Дробяз, Т.А. Зимоглядова, Л.И. Шевцова, Л.В. Чучкова, В.А. Пасичник 44
ПОВЫШЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ РЕЗИНЫ МЕТОДОМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
Ю.С. Ращупкина, И.А. Курзина 47
О ДИНАМИКЕ ИСТЕЧЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВСТРЕЧНЫХ СВЕРХЗВУКОВЫХ СТРУЙ УГЛЕРОДНОЙ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ
А.Я. Пак, И.И. Шаненков, К.Н. Шатрова 50
КОМБИНИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУЦИОННОЙ СТАЛИ В ПЛАЗМЕ ДУГОВЫХ РАЗРЯДОВ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ
Т.А. Куренбин, И.М. Гончаренко 54
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ КАРБИД ТИТАНА - ТИТАНОВАЯ МАТРИЦА
О.Г. Ленивцева, В.В. Самойленко, И.А. Поляков, Е.А. Ложкина 57
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ
О.Г. Волокитин, В.В. Шеховцов 60

Секция 2. Технологии наноматериалов и материалов нового поколения.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПО МЕТОДУ ЕДИНИЧНЫХ ЧАСТИЦ
Е.Е. Карепина, А.Ю. Годымчук 65
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ ПРИ ФРИКЦИОННОМ КОНТАКТЕ Al И Fe
Н.М. Русин, А.Л. Скоренцев 67
К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА
А.В. Амосов, Н.В. Макарова, Е.А. Чусовитин, А.В. Непомнящий 71
СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В СТРУКТУРАХ КРТ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ ПРИ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКЕ
Д.И. Горн, А.В. Войцеховский 73
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМОСТИ КАЛЬЦИЙ-ДЕФИЦИТНОГО КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА
До Ван Куи, Ле Нгок Нган, Доан Ван Дат, Ле Ван Тхуан 78
О ПОТЕНЦИАЛЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТКРЫТОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ С МОЛЕКУЛАМИ-КОМПОНЕНТАМИ ПРИРОДНОГО ГАЗА
Е.А. Тарасов 82
ИМПУЛЬСНОЕ МАГНЕТРОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Cu–Mo–S
С.Ю. Жарков, М.П. Калашников, А.Р. Сунгатулин, В.П. Сергеев 86
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И МИКРОТВЕРДОСТИ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМ-НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ПРОКАТКИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
Т.А. Козлова, Е.В. Мельников, Е.Г. Астафурова 89
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО НАНОПОРОШКА AlN-BN ИЗ СИСТЕМ «АЗИД НАТРИЯ – ГАЛОИДНЫЕ СОЛИ АЛЮМИНИЯ И БОРА»
Л.А. Шиганова, И.А. Керсон 94
ПОЛУЧЕНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТА
Е.Т. Ким, Е.В. Абдульменова, Г.В. Лямина 98
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ В СТАЛИ 06МБФ ПРИ КРУЧЕНИИ НА НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА
В.С. Кошовкина, Е.Г. Астафурова, Г.Г. Майер 102
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ ПРИ ГОРЕНИИ В ОГРАНИЧЕННОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ
А.С. Крайнов, Н.А. Частухина, А.Р.Самборук 106
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, НАПЛАВЛЕННЫХ СВС КОМПОЗИЦИОННЫМИ ПОРОШКАМИ «КАРБИД ТИТАНА – ТИТАНОВАЯ СВЯЗКА», СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НА ВОЗДУХЕ
Г.А. Прибытков, М.Г. Криницын 109
РАЗВИТИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В КИТАЕ
П.В. Бурков, У.П. Кундянова 113
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА НАЛОЖЕНИЯ ОБОЛОЧКИ НА МАСЛОСТОЙКОСТЬ КАБЕЛЬНЫХ ИХДЕЛИЙ
В.С. Ким, Т.М. Матери 115
СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА
П.С. Постников, А.А. Ольштрем, О.А. Гусельникова, Г.С. Боженкова 118

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК6 ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ
С.П. Журавков, Г.Л. Лобанова, Ф.Е. Сапрыкин, А.И. Поболь, Г.Г. Горанский 121
СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ КРУЧЕНИЮ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ
В.А. Москвина, Е.Г. Астафурова 125
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЯДРА СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ
Г.К. Нуренова 130
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Al-Si-N НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И СВЕТОПРОПУСКАНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА
Е.В. Рыбалко, М.П. Калашников, В.П. Сергеев 133
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
В.В. Подгаецкая, А.Е. Нургысанова, А.Э. Илела 136
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ МЕДНЫХ НАНОПОРОШКОВ
М.И. Лернер, П.С.Рыбянец 140
ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ГАЗОБЕТОНА
С.А. Антипина, С.Ю. Синотенко 145
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ
А.Ф. Тайыбов, С.А. Степанюк, М.О. Горячев 149
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОРИЗАЦИИ ГАЗОБЕТОННОЙ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЬЕМНЫХ ФАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
С.А. Антипина, С.Ю. Синотенко 153
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА С ДОБАВЛЕНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ
О.А. Доценко, К.О. Фролов 156
СВАРКА ВЗРЫВОМ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА «ТИТАН-СТАЛЬ»
Ю.Н. Малютина, К.А. Скороход 159
ПОВЫШЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ
С.В. Веселов, Н.Ю. Черкасова, А.М. Замятина, И.А. Соколов 161
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ
И.Б. Ревва, А.А. Дитц, А.С. Шульженко 164
ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОДУГОВЫХ БИОПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Ti-NB
В.В Чебодаева, Е.Г. Комарова, Ю.П. Шаркеев, А.С. Усеинов 167
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОПОРОШКИ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КРАСОК
Т.А. Хабас, Пустовалов А., Черепанова А.И. 171

Секция 3. Оптические технологии.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕРИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ФОСФАТ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ АКТИВИРОВАННЫХ ТВ/Ce
В.А. Ваганов, Е.Ф. Полисадова, Д.Т. Валиев 175
ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МИКРОСЛОЕВ АКТИВНОЙ СРЕДЫ С АГЛОМЕРИРОВАННЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ
А.В. Пустовалов, М.М. Зиновьев, А.В. Трифонова, С.П. Журавков 178
ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННОГО ТВ/Ce
В.В. Нгуен, Е.Ф. Полисадова..... 183

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ СОВМЕЩЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ
К.П. Толкачева, К.Ю. Андреева 185
АНАЛИЗ ОСВЕТИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ЦЕНТРА СПОРТИВНОЙ ПОДГОТОВКИ «ЗАРЯ»
Д.А. Бузмакова, К.П. Толкачева 191
СИСТЕМЫ ЕСТЕСТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЯХ
Т.Г. Коржнева, С.С. Иванова 194
ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВЫХ, ПЕРЕДАТОЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КВАРЦ-КВАРЦЕВЫХ ОПТИЧЕКИХ ВОЛОКОН
Д.Б. Омаров, Т.О. Турмахан, Г.В. Мурастов, В.П. Ципилев, А.Н. Яковлев 198
ВЛИЯНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GaN
В.И. Олешко, Б.К.Садуова, Ли Фэй, Ли Цзысюань 202
ВОЗМОЖНОСТИ СВЕТОТЕХНИЧЕСКОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ С УЧЕТОМ ПРОГРАММНЫХ ПРОДУКТОВ
А.В. Степаненко, К.П. Толкачева 207
ВЗРЫВНОЙ ИСТОЧНИК СВЕТА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
А. Тұрлыбекұлы, Е. Кошкинбаев, В.В. Лысык 209

Секция 4. Химия. Химические технологии.

СУШКА ПОРОШКА ПОЛИЭТИЛЕНА ОТ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ
Ю.М. Шкурин, А.В. Железцов, А.А. Липин, А.Г. Липин 215
АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ В УСЛОВИЯХ «ЗЕЛЕНОЙ» ХИМИИ
К.В. Кутонова 218
СИНТЕЗ АРИЛГЛИКОЗИДОВ, СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ВАНИЛИНОВОГО СПИРТА
Д.Л. Аветян 220
СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД КОМПОЗИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК
М.М. Васильева, М.В. Чубик 222
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8
И.И. Довгий, Л.В. Губа, А.Ю. Ляпунов, И.А. Ушаков 223
ДЕКОРАТИВНО-ОБЛИЦОВОЧНЫЕ ПЛИТКИ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ
О.В. Казьмина, Д. Зоригт 226
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА И БЕНЗОКСАЗОЛА
Е.С. Сухинина, Я.В. Другова, Т.Т.Х. Нгуен, М.Е. Трусова 229
ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРНЫМ СИНТЕЗОМ СЖИГАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
В.А. Новиков, В.А. Лавров 232
СТИМУЛИРОВАНИЕ ПРОДУКЦИИ ПИОЦИАНИНА БАКТЕРИЕЙ PSEUDOMONAS AERUGINOSA
Д.Н. Токарева, К.А. Худеева 234
НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ САЛИЦИЛАТОВ
О.Ю. Федорова 239
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ С СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ
Н.П. Чернова, Г.А. Аносова, И.А. Щелокова, А.С. Потапов 241
ПОЛУЧЕНИЕ ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА
В.А. Лотов, Ш.А. Хабибулин 244
ИСПЫТАНИЕ ДАТЧИКА AMMOLYT PLUS 700 IQ ФИРМЫ WTW НА МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ АММОНИЯ ХЛОРИСТОГО
А.Л. Хуснулина, Д.Ю. Колоколов, Л.Р. Меринова, Р.В. Сазонов 247
ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ХРОМ-ПИРРОЛЬНОГО ТИПА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ
И.А. Бабенко, А.И. Вильмс 251

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НИЗКООСНОВНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ СТЕКЛА
А.А. Кобякова, О.В. Казьмина 254
ПРОДУКЦИЯ АНТИБИОТИКОВ ФЕНАЗИНОВОГО РЯДА БАКТЕРИЯМИ PSEUDOMONAS AERUGINOSA
Е.С. Пальчевская 257
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУММЫ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛЮЦЕРНЫ СЕРПОВИДНОЙ МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ
С.В. Кривощеков, А.Н. Санжиев 260
СИНТЕЗ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
П.С. Постников, П.В. Петунин, О.А. Гусельникова, Б.М. Прохоренко 262
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБАЗОЛА И ФЛУОРЕНА
А.С. Лекерова, В.Д. Филимонов 266
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
Э.К. Гаджиева, В.В. Климова 268
ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ
Т.Ю. Шевякова, Е.Ю. Лебедева, О.В. Казьмина 271
ДИСПЕРСИОННОЕ ТОПЛИВО В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРАХ
А.В. Чуйкина 273

Секция 5. Проблемы надежности машиностроения и машиностроительные технологии. Информационные технологии в машиностроении и промышленности.

РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА ЦИФРОВОЙ ШИРОГРАФИИ НА ОСНОВЕ ЦИФРОВОГО ЗЕРКАЛЬНОГО ФОТОАППАРАТА
М.В. Бурков 279
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ВОЛНОВОЙ ПЕРЕДАЧЕ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ТЕЛАМИ
Ан И-Кан, Д.В. Беляев 283
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРЕСС-КОРРОЗИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДА ОЦЕНКИ НАДЕЖНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ГАЗОПРОВОДА, ПОДВЕРЖЕННОГО КРН
А.В. Афанасьев, М.И. Васьков 286
МЕТОДОЛОГИЯ И ПРИНЦИПЫ САПР ЦИФРОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО 3D МИКРОТОМОГРАФА ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ И ИЗУЧЕНИЯ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
В.И. Сырямкин, С.А. Клестов, С.С. Баус 290
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА НА ЕГО УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ
М.Ю. Грошева, Т.Ф. Елсукова, Ю.Ф. Попкова 294
ПРОБЛЕМЫ ДИНАМИКИ ЛАЗЕРНЫХ СТАНКОВ
А.В. Жуков, А.С. Базаров 298
НЕДОСТАТКИ ШАГОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ
А.С. Базаров, А.В. Жуков 301
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ НАПЛАВКЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «КАРБИД ТИТАНА – ВЫСОКОХРОМИСТЫЙ ЧУГУН»
Е.Н. Коростелева, Г.А. Прибытков, С.С. Каламбаева, В.Г. Дураков, В.В. Коржова 304
АНАЛИЗ АЛМАЗНОГО ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА
А.А. Черепанов, Р.Э. Лушников, А.В. Лушников 309
АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИЙ ЭЛЕВАТОРОВ С ЦЕЛЬЮ АВТОМАТИЗАЦИИ ИХ РАБОТ
Е.А. Ефременков, И.Е. Магзумов 314

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТОЧНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРОФИЛЬНЫХ ЦИКЛОИДАЛЬНЫХ КОЛЕС ПЕРЕДАЧИ С ПТК
Д.А. Покатилов, Е.А. Ефременков 318
ИССЛЕДОВАНИЕ ПНЕВМАТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА
Е.А. Халабузар 322
МОДЕЛЬ ЭНЕРГОЭФФЕКИВНОГО ДРОБЛЕНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН ПРИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ
И.В. Порохин, А.В. Петрик 324
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУР СТАЛЕЙ 40Х И АЦ40Х ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
А.Н. Хамматов, А.С. Бабаев, К.С. Рещиков 326
МОДЕЛИРОВАНИЕ HERMS ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЗАТИРАНИЯ СУСЛА
Е.В. Столов, Е.А. Тетерин 330
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТОКАРНОЙ ОБРАБОТКЕ
А.Н. Гаврилин, Б.Б. Мойзес, Р.М. Фасхутдинов 333
ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДИАГНОСТИКИ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ
А.В. Иоппа, А.Е. Чуприн 337
ПОВЫШЕНИЕ КОНСТРУКТИВНОЙ ПРОЧНОСТИ ДЕТАЛЕЙ УДАРНЫХ МЕХАНИЗМОВ
А.И. Попелюх, М.Р. Юркевич, Н.Ю. Черкасова, Д.Д. Мункуева 341
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОТЕНЦИАЛА СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗИФИКАТОРАХ
Д.А. Угланов, А.Б. Цапкова, А.А. Шиманов 345
ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ МАКЕТОВ ИЗДЕЛИЙ, РАССЧИТАННЫХ НА ДАЛЬНЕЙШУЮ МОДИФИКАЦИЮ В МАТРИЦЫ ДЛЯ ФОРМОВОЧНЫХ ТЕРМОВАКУУМНЫХ МАШИН
Д.С. Царенко, Ю.С. Ризен, О.М. Утьев, А.В. Величко 347
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНТАКТНЫХ НАГРУЗОК НА ЗАДНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ИНТСРУМЕНТА ПРИ ЭЛЕМЕНТНОМ СТРУЖКООБРАЗОВАНИИ
В.Н. Козлов, Л. Сюй 350

Секция 6. Моделирование физко-химических процессов в современных технологиях. Математическое моделирование.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВРЕМЕННОГО ОТКЛИКА МОДАЛЬНОГО ФИЛЬТРА С УЧЕТОМ ПОТЕРЬ В ПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ
А.Т. Газизов 358
ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМОВ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ И РАСПОЗНАВАНИЯ ДОРОЖНЫХ ЗНАКОВ НА ИЗОБРАЖЕНИЯХ
П.А. Каковкин, А.А. Друки, В.Г. Спицын 360
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВОЙ СМЕСИ ПЕРИОДИЧЕСКИ РАЗБАВЛЕННОЙ ИНЕРТНЫМ ПРОДУКТОМ РЕАКЦИИ
В.Г. Прокофьев, О.Г. Котенко 364
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ
П.В. Бурков, У.П. Кундянова 366
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭМИТИРУЕМЫХ ЧАСТИЦ ПО УНОСИМЫМ ИМИ УГЛОВЫМ МОМЕНТАМ НА ОСНОВНЫЕ НАБЛЮДАЕМЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ПРОЦЕССА ДЕЛЕНИЯ ВОЗБУЖДЁННЫХ ЯДЕР
А.Л. Литневский 368
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ТОЛЩИНЫ ОБЕЧАЙКИ ШЕСТИГРАННОГО КОНТЕЙНЕРА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ СРЕДНЕАКТИВНЫХ ЯДЕРНЫХ ОТХОДОВ
И.С. Мищенко, К.К. Манабаев 371

АНАЛИЗ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ВЕТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ МЕТОДИКЕ
К.Н. Радюк, С.В. Голдаев 375
БАЗОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПРИ ПОСТРОЕНИИ МОДЕЛИ ГИБКОГО ПРОЦЕССА
М.Н. Рудометкина, П.А. Каковкин 380
МОДЕЛИРОВАНИЕ УЛИЧНО-ДОРОЖНОЙ СЕТИ КИРОВСКОГО РАЙОНА ГОРОДА ТОМСКА СРЕДСТВАМИ ППП «ANYLOGIC 7»
В.Г. Ротарь, Н.А. Стекленев 385
СОЗДАНИЕ ПРОГРАММЫ, ПОЗВОЛЯЮЩЕЙ РЕГУЛИРОВАТЬ ПРОЦЕСС ЗАТИРАНИЯ СУСЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ HERMS ТЕХНОЛОГИИ
Е.В. Столов, Е.А. Тетерин 388
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ СТЕПЕННОЙ ЖИДКОСТИ В КАВЕРНЕ МЕТОДОМ ГРАНИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
М.А. Пономарева, М.П. Филина, В.А. Якутенок 391
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ ЧАСТИЦА-ПОДЛОЖКА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
Б.С. Зенин, Ю.А. Храпковская 396

СЕКЦИЯ 1

ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННЫЕ И ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА, ОБЛУЧЕННОЙ ИНТЕНСИВНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Ю.Ф. Иванов, д.ф.-м.н., проф.,
М.С. Петюкевич, аспирант,
В.В. Полисадова, к.т.н., н.с.
А.С. Братухина, магистрант гр. 4БМ32
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-606-160
E-mail: petukevich@tpu.ru

Карбид бора имеет относительно низкую плотность, является одним из наиболее твердых материалов, обладает высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, имеет высокое сечение захвата нейтронов. Исходя из перечисленных свойств, основными областями применения карбида бора являются производство легкой брони, абразивного и режущего материала, термо- и электроизоляционного материала и материала для устройств в микроэлектронике, активно используется в атомной энергетике [1-3]. Недостатком изделий из карбида бора является низкая трещиностойкость. Одним из способов преодоления данного недостатка является наноструктуризация материала. Формирование наноструктурного состояния позволяет локализовать пластическую деформацию материала на самом низком масштабном уровне. Последнее обеспечивает более равномерное распределение упругих напряжений в материале и повышает энергию зарождения критических концентраторов напряжения [4, 5]. Сказанное особенно важно для хрупких керамических материалов.

Перспективным инструментом, позволяющим наноструктурировать поверхностные слои различных материалов, являются низкоэнергетические электронные пучки субмиллисекундной длительности воздействия [6]. Сверхвысокие скорости (до 10^9 К/с) нагрева до температур плавления и последующего охлаждения тонкого поверхностного слоя материала (10^{-7}–10^{-8} м), формирование предельных градиентов температуры (10^7–10^8 К/м), обеспечивающих охлаждение поверхностного слоя за счет теплоотвода в интегрально холодный объем материала со скоростью (10^4–10^9) К/с создают условия для образования в поверхностном слое аморфной, нано- и субмикрокристаллической структуры.

Целью настоящей работы являлось обнаружение и анализ закономерностей преобразования структуры, фазового состава и свойств поверхностного слоя керамики из карбида бора, подвергнутой облучению низкоэнергетическим интенсивным электронным пучком.

Образцы керамики карбида бора были изготовлены методом SPS спекания на установке Labox-1575 (SinterLand) при давлении прессования 30 МПа и температуре ~1950 °С. После спекания образцы последовательно шлифовали и полировали алмазными пастами до шероховатости Ra ≈0,025 мкм. Облучение проводили на установке SOLO (ИСЭ СО РАН) [6] при давлении остаточного газа (аргон) в рабочей камере 10^{-2} Па пучком электронов со следующими параметрами: энергия электронов U = 15 кэВ, плотность энергии пучка электронов 5 Дж/см^2, длительность импульса 100 мкс, частота следования импульсов 0,3 с$^{-1}$, количество импульсов 3. Исследование морфологии, фазового и элементного состава керамики до и после

облучения электронным пучком осуществляли, используя аналитическое оборудование Нано-центра Национального исследовательского Томского политехнического университета: сканирующий электронный микроскоп JEOL SEM-7500FA, дифрактометр Shimadzu XRD-7000, сканирующий зондовый микроскоп Integra Aura. Измерения твердости спечённой керамики проводили на динамическом ультрамикротвердомере (наноинденторе) Shimadzu DUH-211S. Структуру полированного шлифа выявляли реактивом Мураками.

Травление шлифов керамики выявило поликристаллическую структуру, размеры зерен которой изменяются в пределах от 1,5 мкм до 6 мкм. В сравнительно крупных зернах обнаруживается пластинчатая структура, характерная для структуры микродвойников. Преимущественно по границам и в стыках зерен обнаруживаются микропоры.

Облучение керамики интенсивным электронным пучком, не изменяя фазовый состав материала (рис. 1), привело к формированию беспористого поверхностного слоя толщиной ≈15 мкм и способствовало существенному преобразованию структуры поверхностного слоя, заключающемуся, во-первых, в уменьшении размера зерен (продольные размеры зерен составляют (2–4) мкм; поперечные – (0,5–0,8) мкм), во-вторых, в формировании субзеренной структуры, представленной микродвойниками (рис. 2, а).

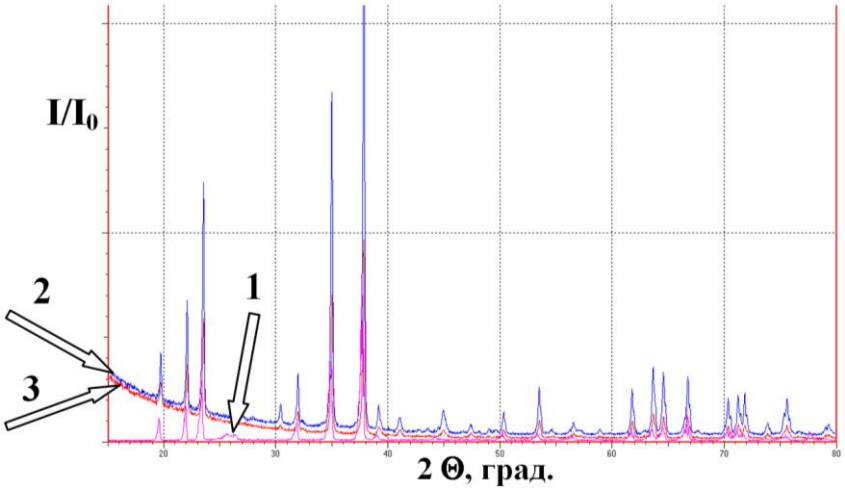


Рис. 1. Участки рентгенограмм, полученных с исходного порошка (1), спеченной керамики (2) и поверхностного слоя керамики, модифицированной интенсивным электронным пучком (3).

Наиболее отчетливо модифицирование структуры керамики интенсивным электронным пучком выявляется при исследовании поверхностей хрупкого разрушения (рис. 2). Сопоставляя характерные изображения структуры излома спеченной керамики (рис. 2, б) и керамики, облученной интенсивным электронным пучком (рис. 2, в), можно отметить следующие особенности. Во-первых, излом керамики в исходном состоянии и после облучения электронным пучком является хрупким. Во-вторых, излом спеченной керамики протекает по механизму интеркристаллитного разрушения материала; скол происходит преимущественно по границам раздела кристаллитов. Разрушение модифицированного электронным пучком слоя керамики осуществляется по смешанному интеркристаллитному и транскристаллитному механизмам. Размеры фасеток внутризеренного скола

изменяются в пределах (100-150) нм, что позволяет говорить о наноструктурировании керамики на основе карбида бора электронным пучком. При этом можно предположить, что механизмом наноструктурирования керамики при облучении электронным пучком является двойникование материала. В свою очередь, причиной формирование микро – и наноразмерных двойников являются упругие напряжения, возникающие в поверхностном слое материала вследствие сверхвысоких скоростей нагрева и охлаждения, реализующихся при воздействии на облучаемую поверхность высокоинтенсивных импульсных электронных пучком [7].

Таким образом, выполненные исследования показывают, что облучение спеченной керамики на основе карбида бора интенсивным импульсным электронным пучком приводит к формированию беспористой поликристаллической структуры с более мелким (относительного спеченного состояния) зерном. Микродвойники, являющиеся механизмом релаксации упругих полей напряжений, формируют внутризеренную структуру облученной керамики. Микродвойникование привело к смене механизма разрушения керамики – переходу от исключительно интеркристаллитного разрушения к преимущественно транскристаллитному. Очевидно, что подобная смена механизма разрушения предполагает высокую микропластичность модифицированного слоя керамики B_4C. Отметим, что пластифицирование поверхностного слоя не привело к снижению механических характеристик керамики: твердость исходной и облученной электронным пучком керамики одинакова и составляет ≈35 ГПа.

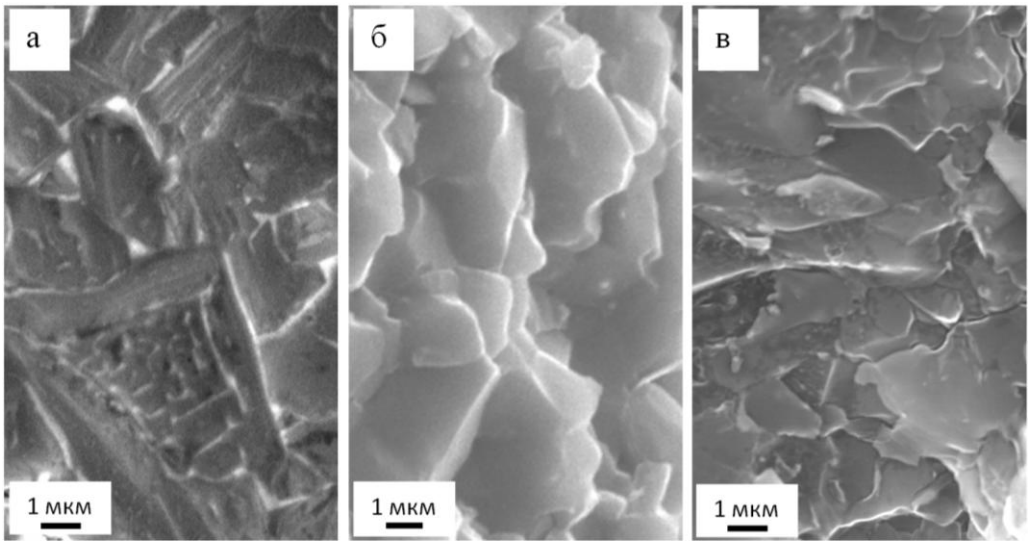


Рис. 2. Микроструктура керамики на основе карбида бора: а) структура поверхности после облучения интенсивным электронным пучком; б) структура поверхности излома спеченной керамики; в) структура поверхности излома керамики, облученной интенсивным электронным пучком.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания «Наука».

Список литературы:

1. Кислый П.С., Кузнецова М.А. Карбид бора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 216 с.

2. Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chhowalla M. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94. – №. 11. – P. 3605-3628.

3. Андриевский Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 6. – С. 549-559.

4. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / Под ред. В.Е. Панина.- Новосибирск: Наука, 1995.-Т.1. – 298 с.

5. Наноинженерия поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий / Отв. ред. Н.З. Ляхов, С.Г. Псахье; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Институт физики прочности и материаловедения. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 276 с.

6. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой / А.П. Ласковнев [и др.]; под ред. А.П. Ласковнева, Минск, «Беларус. навука», 2013. – 287 с.

7. Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams. Charter 6 in Book “Materials surface processing by directed energy techniques”. - P. 205-240. Ed. by Y. Pauleau: Elsevier. – 2006. – 763 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВКИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВЫСОКОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ПЛАЗМЕННОМ КАНАЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Е.С. Вагин, ассистент
В.П. Григорьев, д.ф.-м.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-606-138
E-mail: VaginEvS@yandex.ru

Введение. Повышенный интерес к прикладному использованию сильноточных электронных пучков (СЭП) предопределен их уникальными возможностями по транспортировке энергий высокой плотности на достаточно большие расстояния без существенных потерь, а также эффективной передачи этой энергии объекту воздействия. Большой интерес представляет использование электронных пучков с такими параметрами в различных технологических процессах, связанных с изменением состояния и свойств поверхности материалов.

Эффективная транспортировка пучков с высокими плотностями тока и низкими энергиями (десятки кэВ) электронов возможна только при обеспечении практически полной зарядовой нейтрализации [1]. Для этого транспортировку низкоэнергетических СЭП осуществляют, инжектируя их в плазму или нейтральный газ низкого давления (10–1…10–2 Па). Кроме того, собственное магнитное поле может вызывать самопинчевание пучка, тем самым препятствуя эффективной транспортировке электронов. Для подавления данного эффекта необходима

достаточно высокая токовая нейтрализация пучка. Чтобы обеспечить указанные условия транспортировка происходит в присутствии внешнего продольного магнитного поля.

Таким образом, транспортировка низкоэнергетического СЭП без существенных потерь, представляет сложную задачу.

В данной работе представлена математическая модель, уравнений модели и результаты численного исследования эффективности транспортировки низкоэнергетических СЭП в предварительно созданной плазме во внешнем магнитном поле.

Основные уравнения физической модели. Математическая модель самосогласованной динамики пучка в поле пространственного заряда и магнитных полях при его транспортировке в пространстве дрейфа, заполненного плазмой с однородной плотностью n_0, разработана на основе описания электронов пучка и плазмы макрочастицами [2]. Модель построена для области, совпадающей с областью цилиндрической камеры, и имеет размерность 2,5 (трехмерная по динамике, двумерная по полям) [3]. Примем L и R – длина и радиус трубы дрейфа; R_b – радиус пучка; J_z – плотности тока в пространстве дрейфа; B_z* – внешнее магнитное поле; V_z – скорость электронов пучка; r, z, θ – компоненты цилиндрической системы координат.

При построении модели предполагалась:

- аксиальная симметрия процессов $\frac{\partial}{\partial\theta}=0$;
- преобладание продольного тока пучка $J_z >> J_r$, J_θ;
- неподвижность ионов (концентрация ионов плазмы считается однородной и постоянной $n_i=n_0$);

Динамика электронов пучка и плазмы описывается системой релятивистских уравнений в цилиндрической системе координат:

$$\begin{cases} \dfrac{d\left(\gamma_\alpha \dot{z}\right)}{dt} = -\dfrac{e}{m_0}\left(\dot{r}\,B_\theta + E_z\right) - \nu_{ef}\,\dot{z} \\ \dfrac{d\left(\gamma_\alpha \dot{r}\right)}{dt} = -\dfrac{e}{m_0}\left(r\,\dot{\theta}\,B_z^* - \dot{z}\,B_\theta + E_r\right) + \gamma_\alpha r\,\dot{\theta}^2 - \nu_{ef}\,\dot{r}\,, \\ \dfrac{1}{r}\dfrac{d\left(\gamma_\alpha r^2\dot{\theta}\right)}{d\,t} = \dfrac{e}{m_0}\left(\dot{r}\,B_z^*\right) - \nu_{ef}\,r\,\dot{\theta} \end{cases} \tag{1}$$

где m_0 – масса покоя электрона; e – элементарный заряд; E_z, E_r, B_θ – компоненты собственного электромагнитного поля пучка; B_z^*=const – компонента внешнего магнитного поля; γ_α – релятивистский фактор частиц α; α – электроны пучка и плазмы; ν_{ef} – эффективная частота столкновений.

Собственное поле пучка описывается уравнениями Пуассона для скалярного потенциала Ф и продольной компоненты векторного потенциала A_z.

Плотности заряда и тока пучка связаны уравнением непрерывности:

$$\operatorname{div}\mathbf{J} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0\,. \tag{2}$$

Суммарная плотность заряда описывается соотношением:

$$\rho = \rho_b + \left(\rho_i + \rho_e\right), \tag{3}$$

где ρ_b, ρ_e – плотности заряда электронов пучка и плазмы. Плотность ионов плазмы с большой степенью точности можно считать постоянной. Это связано с тем, что ионизация газа электронами пучка может поддерживать плотность плазмы приблизительно на постоянном уровне, компенсируя рекомбинацию. Это возможно при достаточно высокой степени ионизации газа в области давлений 10^{-1}-10^{-2} Па. Поэтому определим плотность заряда ионов плазмы как $\rho_i = e\, n_0$.

Начальное условие для плотности заряда электронов пучка задано как $\rho_b\big|_{t=0} = 0$, что соответствует отсутствию пучка в трубе дрейфа.

Плотность тока J_z рассчитывается как сумма плотностей тока электронов пучка j_{bz} и плазмы j_{pz}, определяемые соотношениями:

$$J_z = j_{bz} + j_{pz}, \tag{4}$$

$$j_{bz} = \rho_b v_z, \; j_{pz} = \rho_e v_{pz}, \tag{5}$$

где v_z и v_{pz} - скорость электронов пучка и плазмы.

Граничные условия для потенциалов задаются исходя из условий идеальной проводимости поверхности стенок трубы ($r=R$) и условия непрерывности потенциалов на оси трубы ($r=0$) и на торцах трубы ($z=0$ и $z=L$):

$$\left.\frac{\partial A_z}{\partial r}\right|_{r=0} = \left.\frac{\partial \Phi}{\partial r}\right|_{r=0} = 0 \qquad \Phi\big|_{r=R} = A_z\big|_{r=R} = 0, \tag{6}$$

$$\Phi\big|_{z=0} = \Phi\big|_{z=L} = 0 \quad \left.\frac{\partial A_z}{\partial z}\right|_{z=0} = \left.\frac{\partial A_z}{\partial z}\right|_{z=L} = 0.$$

Компоненты полей пучка вычисляются по формулам дифференцирования потенциалов:

$$E_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial t}, \; E_r = -\frac{\partial \Phi}{\partial r}, \; B_\theta = -\frac{\partial A_z}{\partial r}. \tag{7}$$

Исследование эффективности транспортировки. При решении модельной задачи параметры пучка и плазмы выбирались подобными экспериментальным [4]: энергия электронов пучка W_0=20 кэВ, ток пучка I_0=15 кА, температура плазмы 2 эВ, давление газа $p=10^{-1}$ Па, степень ионизации газа 10 %, плотность плазмы $n_0=10^{10}$-10^{12} см$^{-3}$, индукция магнитного поля B_z^*=0-3 кГс. Исследования проводились для камеры с параметрами: L=20 см, R=10 см; радиус пучка: R_b=4,3 см. Инжектируемый ток пучка на фронте (τ_Φ) изменяется по линейному закону, за фронтом – задан в виде постоянного тока (I_0).

В качестве исследуемых параметров от которых зависит эффективность транспортировки были выбраны плотность плазмы заполняющей трубу дрейфа, напряженности внешнего магнитного поля и время переднего фронта импульса тока пучка. Критерием эффективности транспортировки принималось отношение получаемого тока на выходе из трубы дрейфа к току импульса на входе.

Зависимость эффективности транспортировки от плотности плазмы, при фиксированных значениях внешнего магнитного поля (B_z^*=1 кГс) и переднего фронта импульса представлена на рисунке 1а. Анализ полученных результатов показывает, что высокая эффективность транспортировки пучка достигается при плотности плазмы равной или большей плотности пучка, оценённой по формуле:

$$n_{b0} = \frac{I_B}{I_A}\frac{1}{S_b r_e \beta_{z0}}, \tag{8}$$

где I_b – ток пучка, I_A – ток Альфена, S_b – площадь сечения пучка, r_e – классический радиус электрона, β_{z0} – скорость электронов пучка при начальной энергии электронов W_0. Для приведенных параметров плотность однородного пучка составляет $n_b \sim 2\cdot10^{11}$ см$^{-3}$.

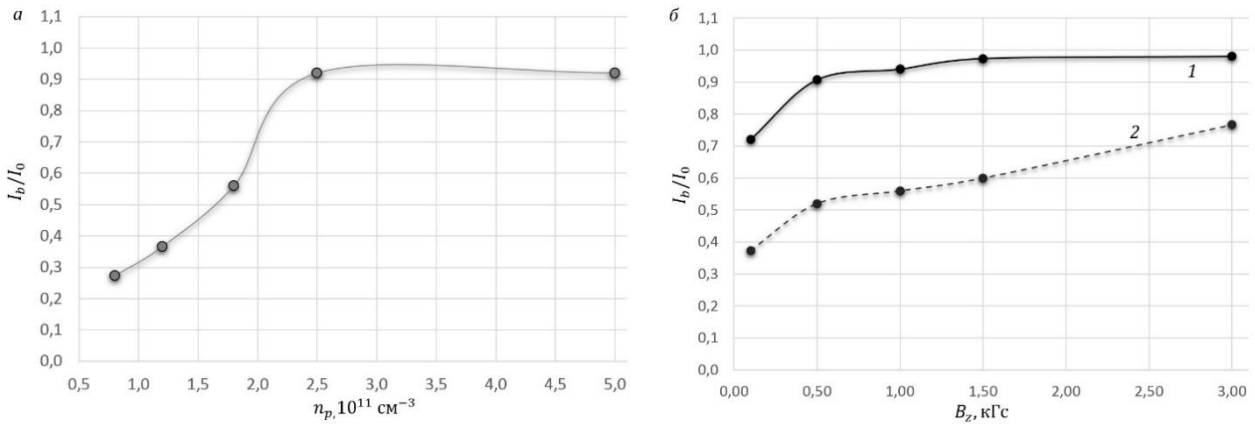


Рис. 1. Зависимость I_b/I_0 от плотности плазмы (а) и величины внешнего магнитного поля (б, кривая 1 - n_0=*2.5 10*^{11} см$^{-3}$, 2 - n_0=*1.8 10*^{11} см$^{-3}$).

Недостаточная эффективность транспортировки при меньшей плотности плазмы объясняется недостаточной зарядовой нейтрализации пучка, что приводит к образованию виртуального катода на входе трубы дрейфа (рис. 2). Образование виртуального катода происходит в момент, когда ток импульса, соответствующий плотности пучка, превысит плотности плазмы в трубе дрейфа.

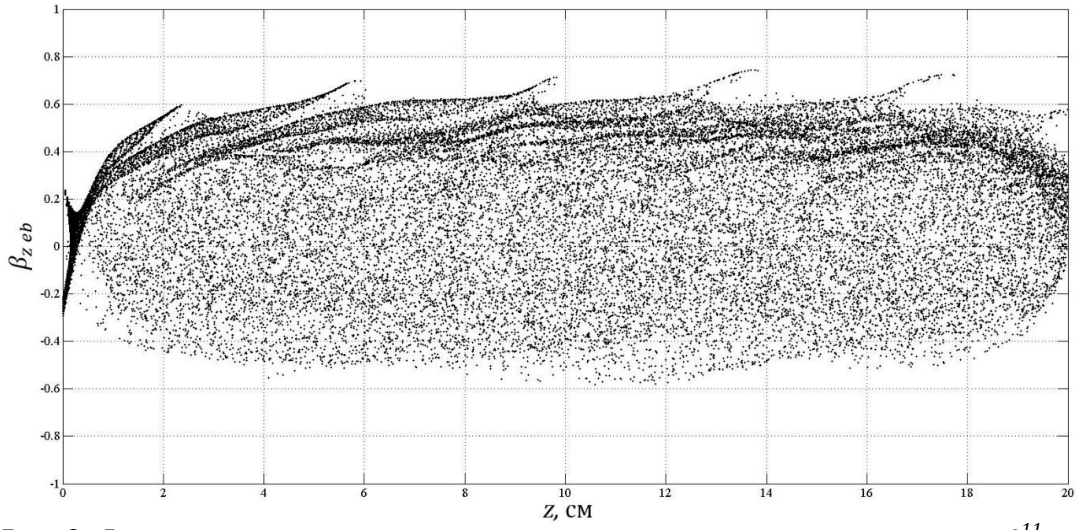


Рис. 2. Фазовый портрет электронов пучка при плотности плазмы n_0=*1.2 10*^{11} см$^{-3}$.

Рисунок 1 *б* отражает зависимость эффективности транспортировки пучка от величины напряжённости внешнего магнитного поля, при фиксированных значениях плотности плазмы (кривая 1 - n_0=*2.5 10*^{11} см$^{-3}$, кривая 2 - n_0=*1.8 10*^{11} см$^{-3}$) и фронта импульса ($\tau_Ф$=300 нс). Достаточно высокая эффективность транспортировки достигается при выполнении условия $B_z/B_b \geq 1$, где B_b напряженность собственного магнитного поля пучка, определяемое соотношением:

$$B_b = \frac{1}{4\pi}\frac{2I_b}{cr_b}\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}, \quad (9)$$

где r_b – радиус пучка.

Величина собственного магнитного поля для исходных параметров пучка составила B_b = 0.06 Тл. Меньшее значение напряженности внешнего магнитном поле приводит к недостаточному ослаблению собственного магнитного поля и как следствие самопинчеванию пучка.

Выводы. Недостаточная величина магнитного поля ведет к некоторому сжатию пучка и увеличению плотности заряда. При этом в условиях недостаточно высокой плотности плазмы, это приводит к образованию виртуального катода и имеет место отражение части электронов, в первую очередь на оси пучка.

Таким образом, для обеспечения эффективной транспортировки СЭП необходимо соблюсти несколько условий: 1) плотность плазмы заполняющей трубу дрейфа должна соответствовать или превышать плотность пучка ($n_0/n_b \geq 1$), 2) напряженность внешнего магнитного поля должна превышать величину собственного магнитного поля пучка ($B_z/B_b \geq 1$).

Список литературы:

1. Григорьев В.П., Коваль Т.В., Кухта В.Р., Рахарджо П., Уемура К.// Исследование транспортировки и фокусировки низкоэнергетического электронного пучка в ионизованном аргоне низкого давления // Журнал технической физики, 2008, Т. 78, № 1, С. 104–108.

2. Григорьев В.П., Вагин Е.С., Офицеров В.В. // Модель макрочастиц зарядовой нейтрализации электронного пучка при инжекции в плазму низкого давления // Известия Томского политехнического университета, 2010, Т. 316, № 2, С. 85–89.

3. Крейндель М.Ю., Литвинов Е.А., Озур Г.Е., Проскуровский Д.И. // Нестационарные процессы в начальной стадии формирования сильноточного электронного пучка в плазмонаполненном диоде // Физика плазмы, 1991, Т. 17, № 12, С. 1425–1431.

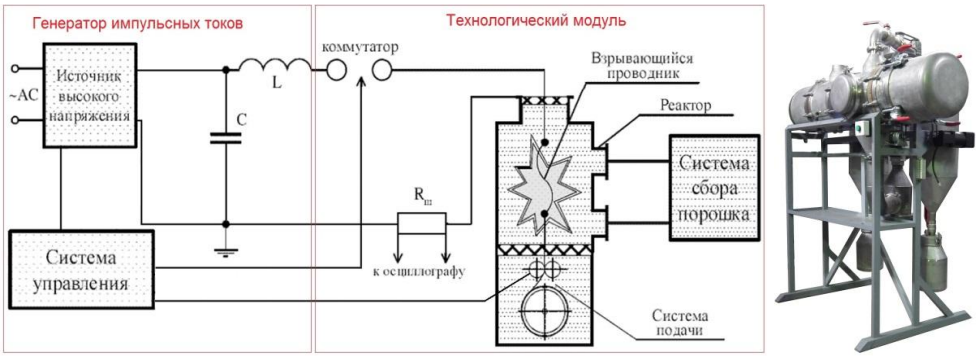
4. Назаров Д.С., Озур Г.Е, Проскуровский Д.И. // Генерация низкоэнергетичных сильноточных электронных пучков в пушке с плазменным анодом // Известия вузов. Физика, 1994, Т. 37, № 3, С. 100–114.

ПОЛУЧЕНИЕ PT-RH НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКА

А.В. Коршунов, д.х.н., профессор,
М.Н. Власюк, А.В. Пустовалов, С.П. Журавков
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
E-mail: pustovalov@tpu.ru

В настоящее время проблема разработки новых износостойких конструкционных материалов, обладающих высокой термостойкостью, в ряде

областей промышленности стоит чрезвычайно остро. В последнее время динамично развивается индустрия производства волокнистых теплоизоляционных материалов на основе стекла. Температуры переработки указанных стекольных расплавов достигают 1200-1300 ^{0}С. На производстве для формирования стекольной массы в виде волокон используются фильеры [1], изготовленные из платино-родиевых сплавов. В последнее время для упрочнения фильер стали развивать новые подходы – разрабатывать дисперсно-упрочненные материалы, представляющие собой композиции из листовых материалов и нанопорошков из платино-родиевых сплавов, а также специальных добавок, которые и обеспечивают повышенную износо- и термостойкость всей композиции. Одним из недорогих и перспективных методов получения металлических порошков имеющих размер частиц около 100 нм, является метод электрического взрыва проводника [2]. Достоинство данного метода, является достаточно высокая производительность и сравнительно низкие энергозатраты. Цель данной работы - изучить возможность получения нанопорошков из платино-родиевого сплава методом ЭВП, подобрать оптимальные режимы взрыва, а так же исследовать некоторых свойства получаемого порошка.



а) б)

Рис. 1. Экспериментальная установка по получению Pt-Rh нанопорошка: а) схема; б) фотография технологического модуля.

Получение Pt-Rh нанопорошков осуществляли на экспериментальной установке (рис. 1) в атмосфере аргона. Установка работает следующим образом: источник высокого напряжения заряжает батарею конденсаторов до заданного уровня напряжения, после чего включается система подачи проводника. При достижении конца металлического проводника поверхности высоковольтного электрода, срабатывает коммутатор, в результате чего конденсаторы разряжаются на отрезок проводника расположенный между высоковольтным и заземленным электродами. Проводник взрывается, продукты взрыва разлетаются в объем взрывной камеры, наполненной аргоном, в виде пара и капель расплавленного металла, которые при последующей конденсации превращаются в тонкодисперсные металлические порошки. Затем продукты взрыва в виде порошка выносятся потоком газа из объема взрывной камеры и собираются в системе сбора порошка. Источник высокого напряжения повторно заряжает конденсаторную батарею, а система подачи обеспечивает подвод следующего участка проводника к высоковольтному электроду.

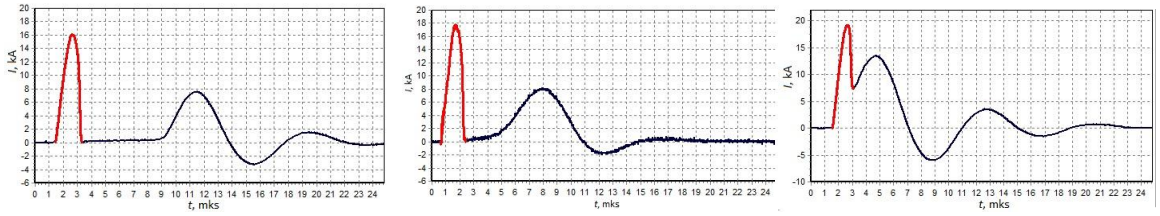
Закономерности протекания электрического взрыва проводника (энергию, вводимую в проводник, энергию, выделяемую в дуговой стадии разряда, время

взрыва и плотность протекаемого тока), исследовали по осциллограммам тока, зафиксированным с помощью токового шунта и осциллографа Tektronix TDS2014B. Полученные осциллограммы обрабатывали по методике [3].

Для реализации ЭВП сплава Pt-Rh использовали платинородиевую проволоку марки ПлРД90-10 (массовая доля Pt – 90,1 %, Rh – 9,8 %) диаметром 0,3 мм, длину взрываемого участка проводника изменяли от 40 до 200 мм. Конденсаторную батарею емкостью 2,4 мкФ, заряжали до напряжения 20-30 кВ. Индуктивность разрядного контура составляла 0,8 мкГн. Процесс ЭВП осуществляли в атмосфере аргона при давлении 2 атм.

Свойства полученных порошков изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F, сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7500FA и рентгеновского дифрактометра XRD–7000S. Дополнительно, с помощью анализатора Сорбтометр–М (метод БЭТ) по низкотемпературной адсорбции азота изучали величину площади удельной поверхности.

На рисунке 2 представлены типичные осциллограммы тока ЭВП. Все исследуемые режимы взрыва можно разделить на три группы [4]. Первая – ЭВП с паузой тока (рис. 2. а). В данном режиме взрыва наблюдается две явно выраженные стадии. На первой стадии происходит сам процесс взрыва – нагрев проводника импульсом тока, его плавление, дальнейшей нагрев и разрушение. Продукты ЭВП имеют высокую электрическую прочность, но по мере их расширения электрическая прочность снижается, в определенный момент времени происходит их пробой.

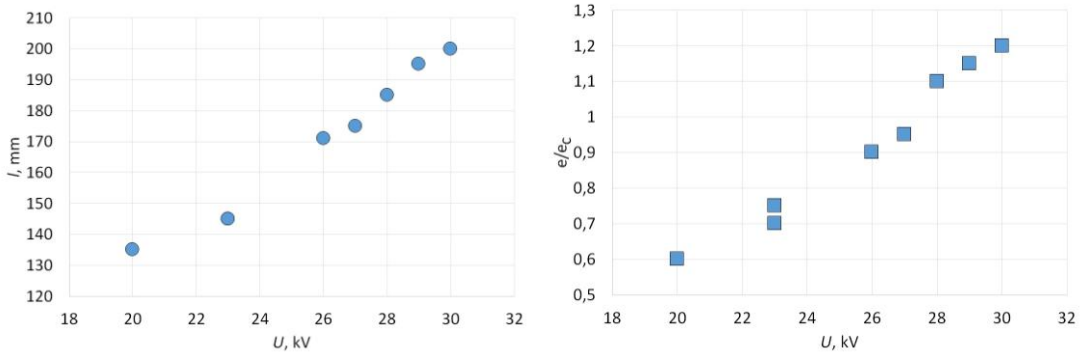


а) б) в)

Рис. 2. Осциллограммы тока ЭВП. а) взрыв с паузой тока; б) критический режим взрыва; в) взрыв без паузы тока.

При уменьшении длины проводника с сохранением остальных условий ЭВП, длительность паузы тока (промежутка от окончания ЭВП до пробоя продуктов взрыва) сокращается, и в определенный момент наблюдается осциллограмма тока с нулевой паузой (рис. 2.б.). Данный режим взрыва в литературе принята называть – «критическим». Длину проводника обеспечивающую критический режим – обозначают критической длиной проводника ($l_к$). Дальнейшее уменьшение длины проводника приводит к переходу в режим без паузы тока (рис. 2. в).

На рисунке 3, изображены графики зависимости критической длины проводника (а), и энергии, вводимой в проводник в критическом режиме взрыва, (б) от рабочего напряжения. Для удобства анализа данных энергию, вводимую в проводник, представляли в виде безразмерной величины e/e_c. Где e – удельная энергия, e_c – энергия сублимации Pt = 58,2 Дж/мм^3.



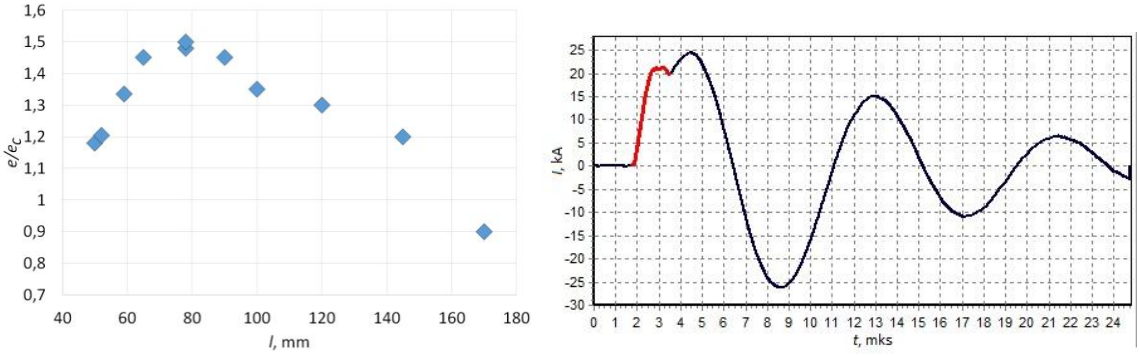
а) б)

Рис. 3. Зависимости критической длины проводника (*l*к) (а) и энергии вводимой в проводник при взрыве (e/e_c) (б) от напряжения.

Из приведенных графиков следует, что с увеличением напряжения прикладываемого к проводнику, для сохранения критического режима взрыва длину проводника следует увеличивать, при этом энергия, вводимая в проводник, так же возрастает.

Так как дальнейшее увеличение рабочего напряжения, является не целесообразным, то дополнительно были исследованы режимы без паузы тока. При исследовании все параметры эксперимента оставались неизменными, а уменьшали только длину взрываемого проводника.

На рисунке 4, представлена зависимость e/e_c от длины взрываемого проводника.

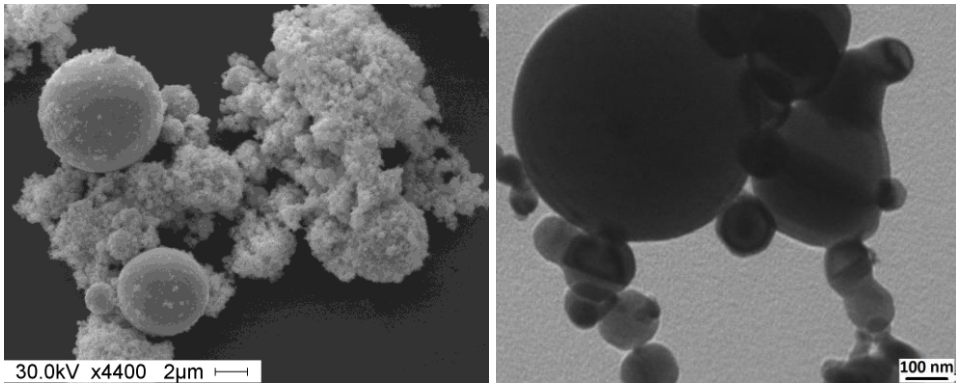


а) б)

Рис. 4. а) Зависимость энергии, вводимой в проводник от его длины (U=26 кВ, lк=165 мм); б) Осциллограмма тока ЭВП в режиме максимального уровня e/e_c.

Из графика (рис. 4, а), следует, что возрастание энергии, вводимой в проводник, наблюдается лишь при уменьшении его длины с 165 мм до 80 мм. Дальнейшее уменьшение длины взрываемого проводника приводит к раннему возникновению дуговой стадии разряда и снижению уровня e/e_c. Таким образом существует режим ЭВП с максимальным уровнем e/e_c. Для получения порошков Pt-Rh сплава использовали именно этот режим взрыва (рис. 4, б). Результаты обработки осциллограмм показали, что удельная энергия, вводимая в проводник в данном режиме взрыва, составила 1,5 e_c, а энергия, выделяемая в дуговой стадии разряда – 1,1 e_c.

На рисунке 5 приведены фотографии частиц полученного порошка.



а) б)

Рис. 5 СЭМ фотография (а) и рентгенограмма (б) полученного Pt-Rh порошка.

Исследуемый образец состоит из сферических частиц размером от 50 нм до 5 мкм. Крупные частицы, образованные при плавлении и разбрызгивании материала проводника, имеют сферическую форму. Частицы нанометровой фракции, образованные из паровой фазы, имеют преимущественно полиэдрическую форму (вероятно – форму икосаэдра). Полиэдрическая форма свидетельствует о том, что мелкие частицы представляют собой монокристаллы. Для мелких частиц наиболее характерная структурная особенность - формирование двойников (частицы с "перегородкой" внутри). Часть частиц мелкой фракции спекаются и образуют цепочечные структуры.

Результаты исследования по методу БЭТ показали, что площадь удельной поверхности полученных порошков равна 1,9 $м^2/г$, что соответствует величине среднеповерхностного диаметра частиц - 150 нм.

По данным микродифракции и РФА частицы состоят из сплава Pt0.85Rh0.15 или 91,5 % (мас.) Pt, и 8,5 % (мас.) Rh. Средняя величина размера областей когерентного рассеяния составила 50 нм, что близко к размерам частиц мелкой фракции.

Выводы. Проведенные исследования позволили определить оптимальные параметры ЭВП обеспечивающие режим с максимальным уровнем энергии вводимой в проводник при взрыве. Анализ свойств полученных порошков показал, что при электрическом взрыве Pt-Rh проводника возможно, получать нанопорошки состоящие из сферических частиц размером от 5 мкм до 50 нм, фазовый состав которых соответствует рентгенограммам характерным для сплава Pt-Rh.

Список литературы:

1. Болтон У. Конструкционные материалы, металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты. Карманный справочник // Пер с анг. – М.: Додека-XXI, 2004. – 320 с.

2. Kotov Yu. A. The Electrical Explosion of Wire: A Method for the Synthesis of Weakly Aggregated Nanopowders // Nanotechnologies in Russia. – 2009. – V. 4, – №. 7. – P. 415–424.

3. Кварцхава И.Ф., Бондаренко В.В., Плютто А.А., Чернов А.А. Осциллографическое определение энергии электрического взрыва проволочек // Журнал Экспериментальной и Теоритической Физики – 1956. – Т.31. – №. 5. – С. 745-751.

4. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. – 1996. – №4. – С. 114-136.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА

А.С. Ивашутенко, к.т.н., доцент,
Е.М. Водопьянов, студент гр. 5А32
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: Headfire94@gmail.com

В последние десятилетия наблюдается большой интерес в исследовании оксида цинка (ZnO). Это уникальный функциональный материал с высокой подвижностью электронов, высокотемпературной проводимостью, большой шириной запрещенной зоны (3,37 эВ) и энергией связи экситонов (60мэВ), обладающий полупроводниковыми, пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и ферромагнитными свойствами, которые позволяют использовать его для широкого спектра устройств. Оптические и электрические свойства находят применения в таких устройствах как солнечные батареи, фотодетекторы, лазерные диоды, светодиоды, датчики загазованности, биосенсоры, нелинейные ограничителях перенапряжения, тонкопленочные транзисторы и др. Антибактериальные, и дезинфицирующие свойства, биосовместимость, а также способность к отражению ультрафиолетового излучения находят применение в текстильной и полимерной промышленности, парфюмерии, косметике, медицине [1-4].

С другой стороны, оксид цинка привлекает внимание своей способностью принимать различные формы наноструктур: нанопроволоки, наноленты, нанокольца, нанорешетки, наносферы, нановолокна, нано-тетраподы и гетероструктуры, которые представляют интерес для широкого круга применений [5].

Ультрадисперсный порошок оксида цинка был получен универсальным плазмодинамическим методом в сверхзвуковой струе электроразрядной плазмы. Струя генерируется импульсным (до 10-4 с), сильноточным (105 А), коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) [6], конструкция которого представлена на рис.1.

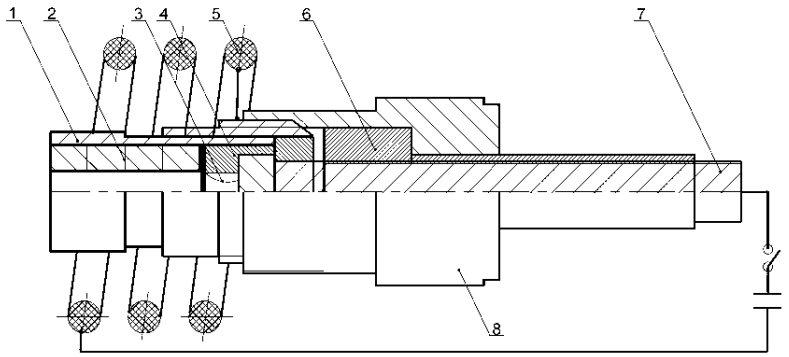


Рис. 1. Конструкция КМПУ: 1 – электрод-ствол; 2 – цинковые диски; 3 – электровзрывающиеся проводники; 4, 6 – изоляторы центрального электрода; 5 – соленоид; 7 – центральный электрод, 8 – корпус.

Ствол ускорителя представляет собой внешний титановый электрод-ствол с цинковыми дисками внутри, диаметр ускорительного канала составляет 9мм, а длина 190мм. Плазменный выстрел осуществляется в герметичную камеру-реактор заполненную кислородом (0,5 атм.) и воздухом (0,5 атм.).

Электрическое питание ускорителя осуществлялось с помощью ёмкостного накопителя энергии (C=3,6 мФ, U=3,8 кВ). Осциллограммы рабочего тока i(t) и напряжения u(t) приведены на рис.2. В течении всего рабочего цикла происходит электроэрозионная наработка цинка с поверхности ускорительного канала. Материал поступает в плазму разряда и вылетает сверхзвуковой струей в камеру, где взаимодействует с кислородом и образует ультрадисперсный порошок оксида цинка.

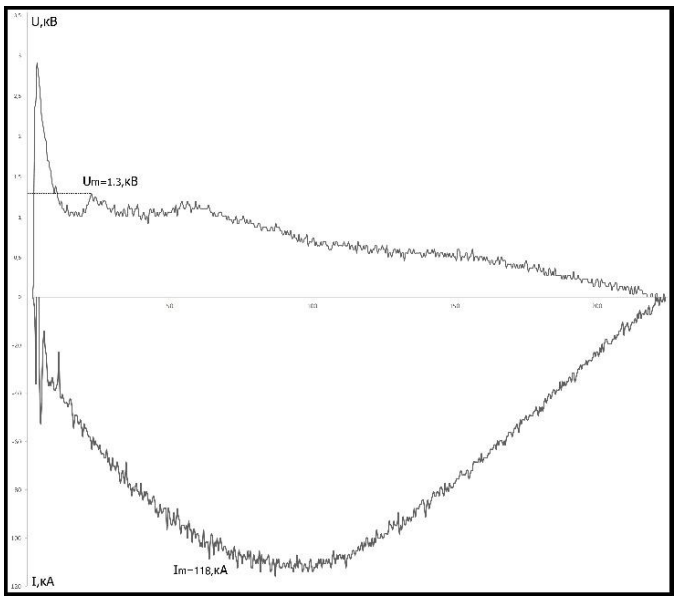


Рис. 2. Осциллограммы тока и напряжения на электродах КМПУ.

Регистрация протекания процесса синтеза ультрадисперсного оксида цинка осуществлялась через смотровое окно в камере-реакторе с помощью сверхвысокоскоростной камеры Photron FASTCAM SA1.1.

Сбор порошка происходит спустя некоторое время после окончательного осаждения частиц на стенки реактора. Массовый выход материала составил 9.5 г.

Для исследования фазового состава продукта он был подвергнут исследованию на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000S. Анализ был проведен с помощью программного пакета PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+. В соответствии с полученными данными, порошок более чем на 99.9% состоит из фазы оксида цинка, что свидетельствует о правильности выбора энергетических параметров опыта и подтверждает изначальное предположение о возможности синтеза данной фазы.

Также образец подвергся и микроструктурному анализу. На рис. 3 приведен растровый микроэлектронный снимок порошкообразного продукта динамического синтеза в рассматриваемой системе.

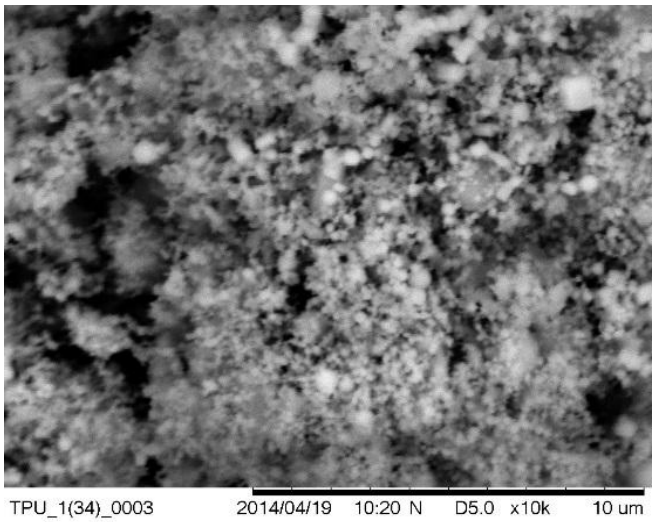


Рис. 3. Микроэлектронный снимок скопления ультрадисперсных объектов в составе продукта динамического синтеза оксида цинка.

Для подтверждения результатов рентгеновской дифрактометрии был произведен анализ просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) с помощью микроскопа Phillips CM-12.

На рис. 4. представлены светлопольный и темнопольный снимки полученного вещества, на которых прекрасно представлена гексагональная структуру монокристаллического оксида цинка. Как видно, большую часть продукта составляют объекты размерами около 200нм.

Основываясь на результатах проведенной работы можно сделать вывод о возможности применения метода плазмодинамического синтеза для получения монокристаллического ультрадисперсного порошкового оксида цинка с кристаллической структурой - гексагональная сингония.

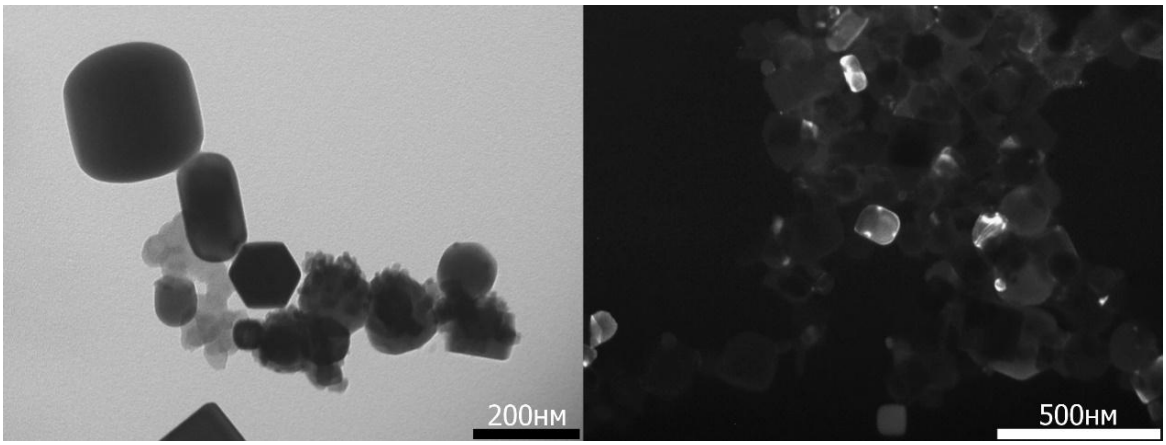


Рис. 4. ТЕМ-снимки оксида цинка светлопольный(слева), темнопольный (справа).

Список литературы:

1. Ozgur U., Hofstetter D., Morkoc H. ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects //Proceedings of the IEEE. – 2010. – Т. 98. – №. 7. – С. 1255-1268.

2. Kuo C. L. et al. Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications //Ceramics International. – 2010. – Т. 36. – №. 2. – С. 693-698.3.

3. Renganathan B. et al. Nanocrystalline ZnO coated fiber optic sensor for ammonia gas detection //optics & laser technology. – 2011. – Т. 43. – №. 8. – С. 1398-1404.

4. Beek W. J. E., Wienk M. M., Janssen R. A. J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer //Advanced Materials. – 2004. – Т. 16. – №. 12. – С. 1009-1013.

5. Djurišić A. B. et al. ZnO nanostructures: growth, properties and applications //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Т. 22. – №. 14. – С. 6526-6535.

6. А. Патент РФ № 2431947 Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / Сивков А.А., Пак А.Я. Приоритет от 30.04.2010.

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ПЛАВЛЕНИЯ ЧАСТИЦЫ КВАРЦА В ПОТОКЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ С УЧЕТОМ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

О.Г. Волокитин, к.т.н., доцент,
В.В. Шеховцов, студент гр. 340
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г.Томск, пл.Соляная,2,
тел.(3822)-650-478
E-mail: volokitin_oleg@mail.ru

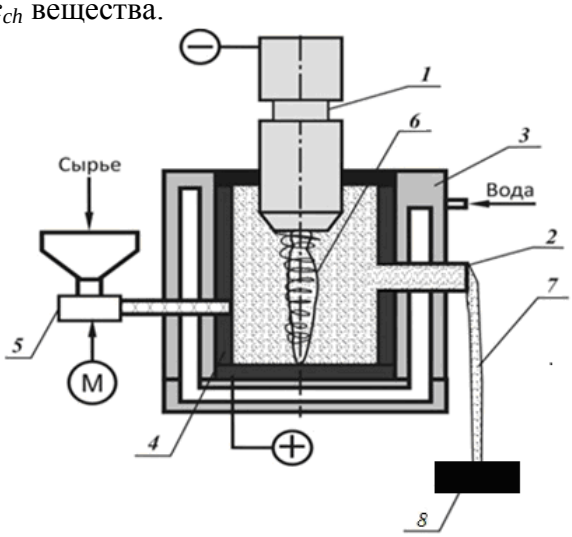
Песок, распространенный в природе, чаще всего представляет собой зерна кремнезема (SiO_2) [1]. Среди материалов, создаваемых на основе кремнезема, особое место принадлежит кварцевому стеклу. Способы получения изделий из кварцевого песка резко отличаются от методов, принятых в технологии обычного стекла. Последнее обусловлено исключительно высокой вязкостью расплава кремнезема даже при температурах, превышающих 2000°*C*, и вместе с тем повышенной его летучестью [2-3]. Использование низкотемпературной плазмы, которая обладает высокой концентрацией энергии и температурой 3000-5000°*C*, позволит достичь необходимой вязкости расплава и обеспечить равномерный его прогрев[4-7].

Цель работы: провести расчет процесса расплавления частицы кварца при попадании ее в высокотемпературный силикатный расплав.

Осуществить экспериментальные исследования по плавлению кварца предлагается на разработанной электроплазменной установке для получения высокотемпературных силикатных расплавов рис. 1 [8,9].

Теплоносителем в установке служит поток плазмообразующего газа, который в виде высокотемпературной струи истекает из выходного сопла плазмотрона. После заполнения установки высокотемпературным силикатным расплавом, подаваемые в плавильную печь частицы кварца сразу попадают в расплав. Изначально полагалось, что нагреву подвергается песок, состоящий из β-кристобалита. Однако, наиболее распространенной формой существования диоксида кремния SiO_2 является α-кварц.

При нагреве α-кварц претерпевает фазовые переходы, при которых меняется плотность ρ_{ch} и удельная теплоемкость c_{ch} вещества.



а) б)

Рис. 1. Общий вид *а*) и схема *б*) установки для получения высокотемпературных силикатных расплавов: 1 – плазмотрон; 2 – сливной желоб; 3 – водоохлаждаемая плавильная печь; 4 – графитовый тигель; 5 – шнековый дозатор; 6 – плзаменная дуга; 7 – расплав; 8 – узел сбора расплава.

Фазовым состояниям соответствуют следующие значения параметров:

α-кварц: $c_{\alpha\ кв.}$ = 728 *Дж/кг*, $\rho_{\alpha\ кв.}$ = 2655 *кг/м*^{3};

β-кварц: $c_{\beta\ кв.}$ = 1140 *Дж/кг*, $\rho_{\beta\ кв.}$ = 2530 *кг/м*^{3};

β-кристобалит: $c_{\beta\ кр.}$ = 1222 *Дж/кг*, , $\rho_{\beta\text{-}кр.}$ = 2232 *кг/м*^{3}.

В расчетах полагалось, что при достижении температуры фазового перехода ρ_{ch} и c_{ch} меняются скачком. Температура плавления и удельная теплота плавления соответствовали β-кристобалиту и были равны:

Температура плавления T_{pl} = 1713 *С*,

Удельная теплота плавления q_{pl} = 142 *кДж/кг*.

Качественный вид изменения температуры частицы, находящейся в высокотемпературном силикатном расплаве во времени от момента начала нагрева до момента полного расплавления для $r_{ch,0} = 10^{-3}$ представлен на рисунке 2.

На рисунке 3 представлен график зависимости времени расплавления от радиуса частицы при учете зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы песка на этапе плавления и учете фазовых переходов в системе. Результаты расчета также представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость времени плавления от радиуса частицы с учетом зависимости коэффициента теплообмена от радиуса твердой (кристаллической) части частицы на этапе плавления и с учетом фазовых переходов.

$r_{ch,0}$, *м*	10^{-6}	$2\cdot10^{-6}$	10^{-5}	$2\cdot10^{-5}$	10^{-4}	$2\cdot10^{-4}$	10^{-3}
t, сек	$2.6\cdot10^{-6}$	10^{-5}	$2.6\cdot10^{-4}$	10^{-3}	$2.6\cdot10^{-2}$	0.1	2.61

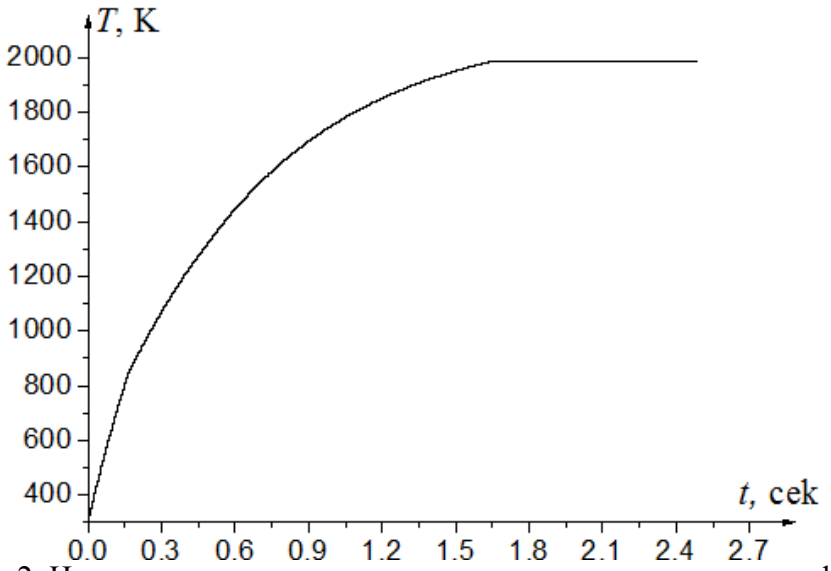


Рис. 2. Изменение температуры частицы во времени при учете фазовых переходов в системе, $r_{ch,0} = 10^{-3}$ м.

Согласно результатам расчетов фазовые переходы в системе приводят к увеличению времени плавления частиц. Из расчетов были получены зависимости времени, необходимого для полного расплавления частицы от ее размера. Расчеты показывают, что частицы размером 2 мм (радиусом 1 мм) полностью расплавляются за время 2,61 с, частицы размером 0.4 мм расплавляются за 0.1 с. Учет фазовых превращений, которые происходят в кремнеземе при его нагреве до температуры плавления – важен. Их не учет в расчетах приводит к занижению времени прогрева и расплавления на 30 %.

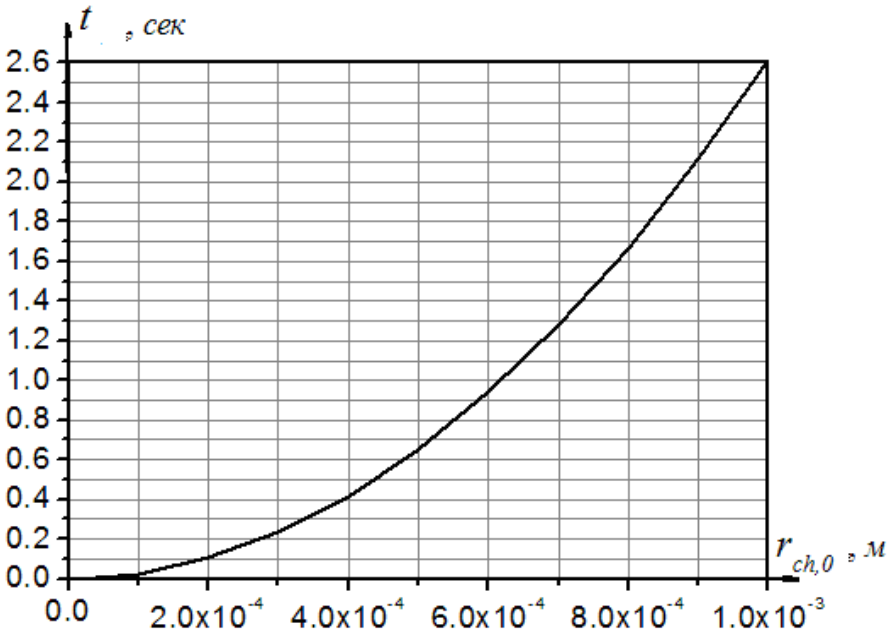


Рис. 3. Зависимость времени плавления от начального радиуса частиц $r_{0,ch}$

Список литературы:

1. Щедровицкий Я. С. Высококремнистые ферросплавы. – Свердловск: Свердловск. отд. ГНТИ Лит. по черн. и цвет. мет., 1961. – 256 с.

2. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.

3. Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – 460 с.

4. Volokitin O. G., Skripnikova N. K., Shekhovtsov V. V. Technology for Plasma Treatment of Molybdenum Ore Tailings // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – V. 682. P. 515–518.

5. Bondareva N. S., Volokitin O. G., Morozova O. O., Sheremet M. A. Unsteady regimes of hydrodynamics and heat transfer at production of high-temperature silicate melts // Thermophysics and Aeromechanics. – 2013. – No. 20, P. 621–629.

6. Volokitin O.G., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V. Definition of nanostructural characteristics melting product of quartz sand // International conference on physical mesomechanics of multilevel systems 2014. – No. 1623. – P. 655–658.

7. Volokitin O. G., Shekhovtsov V. V., Maslov E. A. Plasma treatment technology for silicate melt used in mineral fiber production // Advanced materials research. – 2014. – No. 880 – P. 233–236.

8. Патент 2503628 Российской Федерации. C03 B37/04. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава.

9. Волокитин Г. Г., Скрипникова Н. К., Волокитин О. Г., Шеховцов В. В. Электродуговые и электроплазменные устройства для переработки силикатсодержащих отходов // Известия ВУЗов. Физика. Январь. – 2014. – № 3/3. – С. 114–119.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА НА ОБРАЗОВАНИЕ ВИРТУАЛЬНОГО КАТОДА ПРИ ЕГО ТРАНСПОРТИРОВКЕ В АРГОНЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

И.Л. Звигинцев, ассистент,
В.П. Григорьев, д.ф.-м.н., профессор
Томский политехнический университет, 634034, г.Томск, ул.Советская,84/3,
тел.(906)-950-31-62
E-mail: Zvigintsev@yandex.ru

Введение. Низкоэнергетические (10-30 кэВ) сильноточные (до 20 кА) электронные пучки (СЭП) находят широкое применение в различных технологических процессах, связанных с изменением состояния и свойств поверхности материалов. Привлекательность низкоэнергетических СЭП обусловлена их способностью переносить запасенную энергию без существенных потерь на достаточно большие расстояния и эффективно передавать ее объекту воздействия.

Однако при низкой энергии электронов транспортировка СЭП к мишени представляет значительные трудности из-за необходимости обеспечения

практически полной зарядовой нейтрализации. Поэтому повышение эффективности использования низкоэнергетических СЭП требует изучения процессов, сопровождающих их инжекцию в предварительно созданную плазму или нейтральный газ при низком давлении. Один из них – нейтрализация заряда пучка на переднем фронте импульса тока. Этот процесс предшествует установлению режима самофокусировки и является важным для моделирования формирования плазменного канала при инжекции пучка в нейтральный газ и осуществления транспортировки пучка к мишени.

Исследованию динамики зарядовой нейтрализации на фронте сильноточных электронных пучков посвящен ряд экспериментальных и теоретических работ. Однако все исследования проводились для релятивистских пучков (> 300 кэВ) с длительностью импульса десятки наносекунд [1, 2]. В случае низкоэнергетических СЭП имеются существенные особенности, обусловленные образованием на входе в трубу дрейфа виртуального катода. Действительно, при отсутствии зарядовой нейтрализации такой электронный пучок в результате образования виртуального катода практически полностью запирается на входе в трубу дрейфа, и проходит ток, равный предельному вакуумному, который для типичных параметров установок не превышает 40 А. В релятивистских пучках этот эффект практически не проявляется, а в низкоэнергетических он является доминирующим.

Уравнения. Основными процессами наработки плазменного канала являются ионизация проходящим током пучка и ионизация образующимися электронами плазмы в поле пространственного заряда пучка:

$$\frac{dn_i}{dt} = \left[\left\langle \sigma_{ib} v_b \right\rangle n_q + \left\langle \sigma_{ie} v_e \right\rangle n_e \right] n_{g0}(1-k)\,. \tag{1}$$

Изменение плотности электронов плазмы описывается уравнением:

$$\frac{dn_e}{dt} = \frac{dn_i}{dt} - \frac{n_e}{\tau_e}\,. \tag{2}$$

В (1) и (2) n_i, n_e – плотности ионов и электронов плазмы; σ_{ib}, σ_{ie} – сечения ионизации электронами пучка и плазмы; v_b, v_e – скорости электронов пучка и плазмы; $\langle\ \rangle$ – усреднение по энергиям; n_q – плотность проходящего пучка; $n_{g0} = 3.5\cdot10^{16}p$ – начальная плотность газа; p – давление газа, Торр; $k = n_i / n_{g0}$; $\tau_e = L / v_e$ – время выхода плазменных электронов из трубы дрейфа.

При входе пучка в нейтральный газ отсутствует компенсация пространственного заряда пучка. В достаточно сильном внешнем магнитном поле B_z пучок удерживается от поперечного разлета и потери транспортируемого тока пучка связаны с образованием виртуального катода при превышении током пучка I_b предельного тока I_{pr} ($I_b \geq I_{pr}$). Виртуальный катод (ВК) образуется вблизи плоскости инжекции на расстоянии $d = \sqrt{2.33\cdot10^{-6}U^{3/2} / j_b}$. При этом по трубе дрейфа проходит только часть тока инжектируемого пучка, не превышающая предельный ток. Остальная часть электронов пучка отражается от ВК на стенки трубы дрейфа.

Предельный ток с учетом компенсации пространственного заряда равен

$$I_{pr} = I_{pr}^{(0)} / \left(1 - f\right), \tag{3}$$

где

$$I_{pr}^{(0)} = \frac{2}{9} I_A^{(0)} \beta^3 \left(1 + \frac{4}{3} \ln\left(\frac{R_c}{r_b} \right) \right)^{-3/2}, \qquad (4)$$

– предельный ток в вакууме [3], $f = n_i / n_b$ – зарядовая нейтрализация пучка, I_b – ток инжектируемого пучка, n_b – плотность электронов пучка, $I_A^{(0)}$ – ток Альфвена, β – относительная скорость электронов, j_b – плотность тока инжектируемого пучка, U – потенциал ВК. Формула (4) дает удовлетворительные результаты при изменении R_c / r_b от 1 до 10. ВК исчезает, когда предельный ток с учетом компенсации пространственного заряда начинает превышать ток инжектируемого пучка.

Проходящие электроны пучка производят ионизацию газа, в результате чего степень зарядовой нейтрализации пучка растет со временем, что приводит к увеличению проходящего тока. Выход плазменных электронов на торцы трубы дрейфа учитывается в уравнении (2). Кроме того, в процессе ионизации участвуют образующиеся плазменные электроны, выходящие из трубы дрейфа под действием потенциала ВК. В результате, если ионизация будет происходить достаточно быстро, то ВК может не образоваться. Это зависит от таких параметров пучка как энергия пучка E_b, крутизна переднего фронта пучка, а также давления и сорта газа. Поэтому имеет смысл определить граничные значения этих параметров в наиболее интересной области их изменения.

Результаты. Будем рассматривать однородный пучок с радиусом $r_b = 2$ см, инжектируемый в трубу дрейфа радиуса $R_c = 4.1$ см в сильном внешнем магнитном поле, достаточном для полного удержания пучка от разлета. Энергию плазменных электронов E_e примем как $E_b/2$, где E_b – энергия электронов пучка. В диапазоне энергий E_b = 10..30 кэВ $\langle \sigma_{ie} v_e \rangle$ больше, чем $\langle \sigma_{ib} v_b \rangle$.

Профиль тока пучка по времени вычисляется по формуле:

$$\frac{I_b(t)}{I_{b0}} = \begin{cases} t / \tau_f & , \quad t < \tau_f \\ 1 & , \quad t \geq \tau_f \end{cases}.$$

Данный модельный импульс характерен тем, что после того как ВК исчезнет, он больше не будет образовываться. Кроме того, ВК может образоваться только на переднем фронте. Так как если к моменту выхода тока пучка на полочку ВК не образовался, значит предельный ток с учетом нейтрализации больше тока пучка, а на полочке ток пучка не изменяется, в то время как предельный ток растет. Если ВК образуется раньше, то он исчезает позже.

Из рисунка 1 видно, что с ростом давления время полной зарядовой нейтрализации уменьшается. При меньших энергиях время полной зарядовой нейтрализации увеличивается.

Из рисунка 2 видно, что с ростом максимума тока пучка время полной зарядовой нейтрализации увеличивается. С ростом длительности переднего фронта время полной зарядовой нейтрализации уменьшается. Если ВК исчезает на полочке, то наблюдается практически линейная зависимость времени полной зарядовой нейтрализации от величины максимума тока пучка.

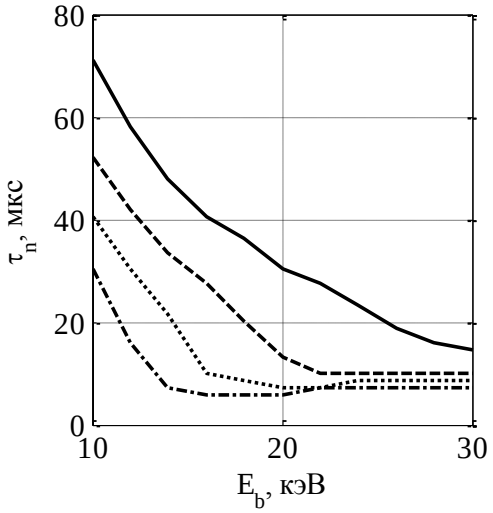


Рис. 1. Зависимость времени полной зарядовой нейтрализации от энергии пучка при $\tau_f = 20$ мкс и $I_{b0} = -300$ А. Сплошная – $p = 1.5\cdot10^{-4}$ Торр, штриховая – $p = 2\cdot10^{-4}$ Торр, пунктирная – $p = 2.5\cdot10^{-4}$ Торр, штрих-пунктирная – $p = 3\cdot10^{-4}$ Торр.

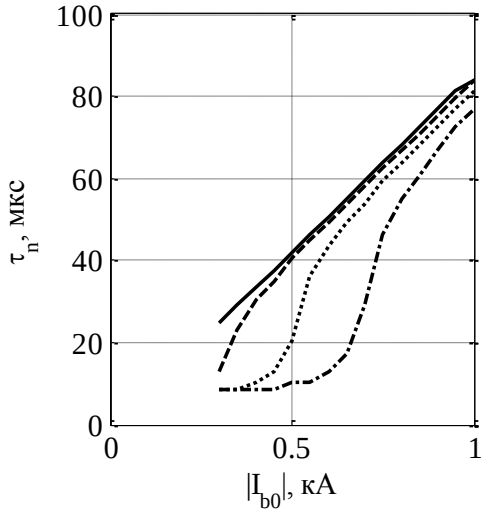


Рис. 2. Зависимость времени полной зарядовой нейтрализации от величины максимума тока пучка при $p = 2\cdot10^{-4}$ Торр и $E_b = 20$ кэВ. Сплошная – $\tau_f = 10$ мкс, штриховая – $\tau_f = 20$ мкс, пунктирная – $\tau_f = 30$ мкс, штрих-пунктирная – $\tau_f = 40$ мкс.

Из рисунка 3 видно, что пока меньший ток пучка не вышел на полочку, проходящий ток остается одинаковым для обоих случаев. Затем в случае меньшего тока пучка проходящий ток увеличивается быстрее за счет того, что степень зарядовой нейтрализации увеличивается быстрее, т.к. плотность проходящего тока не изменяется в первом случае, а во втором случае продолжает расти.

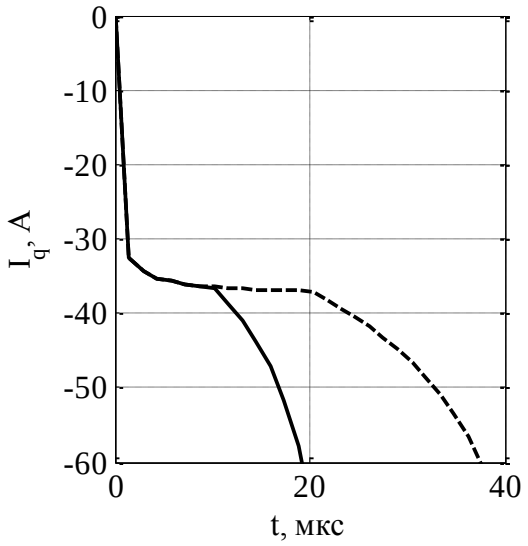


Рис. 3. Зависимость проходящего тока от времени при одинаковой крутизне переднего фронта, $p = 2\cdot10^{-4}$ Торр, $E_b = 20$ кэВ. Сплошная – $\tau_f = 10$ мкс, $I_{b0} = -300$ А, штриховая – $\tau_f = 20$ мкс, $I_{b0} = -600$ А.

При одинаковой крутизне переднего фронта и разных его длительностях, ВК образуется в один и тот же момент времени, т.к. на переднем фронте скорость возрастания тока одинакова.

На рисунках 4 и 5 представлены граничные значения параметров, при которых ВК не образуется. В любой точке выше граничной линии ВК не образуется. В любой точке ниже граничной линии ВК образуется, и чем ближе точка к граничной линии, тем меньше длительность существования ВК. Например, при E_b = 20 кэВ, τ_f = 20 мкс, I_{b0} = −10 кА и давлении газа $5\cdot10^{-3}$ Торр ВК образуется, а при большем давлении перестает образовываться (рис. 4).

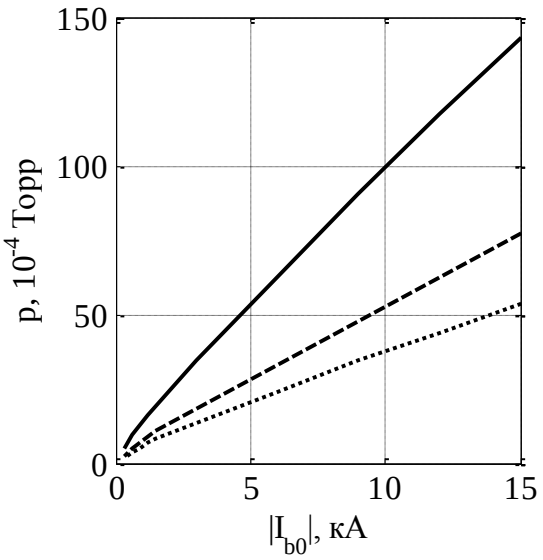


Рис. 4. Граничные значения параметров p и I_{b0}, при которых ВК не образуется; E_b = 20 кэВ. Сплошная – τ_f = 10 мкс, штриховая – τ_f = 20 мкс, пунктирная – τ_f = 30 мкс.

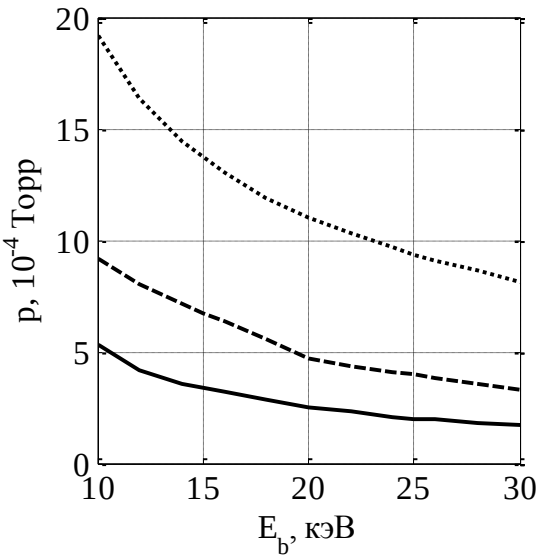


Рис. 5. Граничные значения параметров p и E_b, при которых ВК не образуется; τ_f = 20 мкс. Сплошная – I_{b0} = −300 А, штриховая – I_{b0} = −600 А, пунктирная – I_{b0} = −1500 А.

Работа поддержана грантами РФФИ (12-08-00251-а и 12-08-00213-а).

Список литературы:

1. Глазычев Л.В., Норман Г.Е., Сорокин Г.А. Приближенная оценка темпа эрозии РЭП // Письма в ЖТФ. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 3–7.

2. Глазычев Л.В., Сорокин Г.А. Эрозия РЭП в канале с высокой проводимостью // Физика плазмы. – 1990. – Т. 16, № 3, С. 370–375.

3. Диденко А.Н., Григорьев В.П., Усов Ю.П. Мощные электронные пучки и их применение. – М.: Атомиздат, 1977, – 280 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ СЕПАРАЦИИ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Е.В. Беспала, аспирант,
Е.Ю. Давыдов, студент, гр. 0АМ44
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. (3822)-701-604
E-mail: bespala_evgeny@mail.ru

Введение. Интерес к низкотемпературной плазме как среде для разделения изотопов различных элементов определяется ее характерной особенностью – неравновесностью в распределении по энергетическим состояниям. В низкотемпературной плазме степень ионизации не превышает 1–2%, а многие твердые тела находятся в радикальной форме. Поэтому в плазменных средах значительное влияние на физико-химические процессы с участием изотопов оказывают магнитные явления, управляющие динамикой спинов неспаренных электронов радикалов. При этом возможна сепарация изотопов между продуктами и исходными реагентами химической реакции.

При экспериментальных исследованиях использовался стенд, в котором для формирования плазменного потока использовался ВЧФ-разряд, возбуждаемый в цилиндрическом плазмохимическом реакторе при помощи ВЧ генератора (27 МГц, 4 кВт) с графитового электрода. Пары углерода вводились в плазменный поток путем испарения электрода. Магнитное поле создавалось двумя постоянными магнитами 1.2 Тл и 0.2 Тл. Магниты устанавливались перпендикулярно газовому потоку разноименными полюсами друг к другу.

Экспериментальные данные о содержании ^{13}CO, в зависимости от расстояния от конца графитового электрода до центра магнитного поля, показывают следующее. При использовании магнитов с индуктивностью 0.2 Тл содержание ^{13}CO в газовой фазе продуктов реакции может достигать 1.41%. Использование магнитов с индуктивностью 1.2 Тл содержание ^{13}CO в газовых продуктах реакции достигает 1.78%. Однократный коэффициент разделения в этом случае равен 1.63 [1]. Без магнитного поля содержание ^{13}CO не отличается от природного. Результаты исследований магнитных изотопных эффектов в газовой фазе, кроме работы [1], практически не известны.

Получаемые величины коэффициентов разделения весьма малы для высоких затрат энергии плазмохимической технологии. На изотопный эффект при спиновой сепарации изотопов влияют многие факторы, например, частота столкновений, состав плазмообразующей смеси, электрофизические характеристики плазмы, термодинамика и теплообмен. Теплообмен между разными областями плазмы зависят, в том числе, от режима течения газового потока.

Для увеличения коэффициента разделения изотопов необходимо оптимизировать параметры, оказывающие влияние на сепарацию изотопов. Недостаточная эффективность сепарации изотопов на выходе из реактора может быть связана с длительным контактом продуктов и исходных веществ плазменных процессов. Поэтому исследования, связанные с изучением влияния газовых потоков на процесс спиновой сепарации изотопов в магнитном поле в низкотемпературной плазме, являются актуальными.

Задача исследований – анализ структуры газового потока и её влияния на коэффициент разделения, при неполном плазменном окислении изотопов углерода в магнитном поле.

Моделирование газовых потоков в плазмохимическом реакторе. Путем расчета при помощи программы TERPA определен равновесный состав частиц в системе $Ar+O_2+C$. Анализ возможных реакций показывает, что некоторые из них могут формировать изотопный состав углерода в продуктах плазменных процессов [2]. Результаты термодинамического моделирования показывают, что для осуществления селективного по изотопам окисления углерода приемлема плазменная система, включающая плазмообразующий газ (Ar/He), а также $C:O_2 < 1:1$. Значительное уменьшение количества кислорода относительно углерода приводит к снижению эффективности сепарации изотопов из-за уменьшения количества образующейся газовой фазы.

Моделирование газового потока проводили для плазмохимического реактора в виде кварцевой трубы внутренним диаметром 42 мм и длиной 1000 мм. Считали, что:

- Плазмообразующий газ (Ar/He) подается при температуре 300 K через два патрубка, установленных тангенциально навстречу друг другу.
- Расстояние между осями патрубков и плазмохимического реактора составляет 15 мм.
- Диаметр патрубков равен 6 мм.
- Объемный расход плазмообразующего газа: 5,0; 8.33; 15,0; 30,0 л/мин.

Поскольку число Рейнольдса установившегося потока не превышало 1300, решали уравнение Навье-Стокса для ламинарного течения газа [3]:

$$\begin{cases} \rho(\vec{u}\cdot\nabla)\vec{u} = \nabla[-p\vec{I} + \vec{\tau}] + \vec{F} \\ \nabla(\rho\cdot\vec{u}) = 0 \end{cases}, \qquad (1)$$

где ρ – плотность газовой смеси, p – давление, $\vec{I}$ – единичный тензор, $\vec{u}$ – вектор скорости, $\vec{F}$ – векторное поле массовых сил, ∇ – оператор набла, $\vec{\tau}$ – тензор вязких напряжений:

$$\vec{\tau} = \mu(\nabla u + (\nabla u)^T - \frac{2}{3}\mu(\nabla u)I, \qquad (2)$$

где μ – динамическая вязкость газа, T – символ транспонирования.

Динамическую вязкость для смеси плазмообразующих газов определяли по соотношению Чемпена-Энскога [4]:

$$\mu = \sum_{i=1}^{n}\left[x_i\mu_i / \sum_{j}^{n} x_j \Phi_{ij}\right], \qquad (3)$$

где x – молярная доля газа, Φ_{ij} – коэффициент, определяемый по методу Хернинга-Ципперера:

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{0.5}. \qquad (4)$$

Для смеси плазмообразующих газов (Ar : He = 1 : 1), используемой при моделировании, динамическая вязкость газов составляла 21,2539 мкПа·с.

Граничные условия для используемой геометрии плазмохимического реактора:

1. Высокотемпературный газовый поток возле стенки плазмохимического реактора неподвижен, т.е. имеют место эффекты вязкости:

$$\vec{u} = 0; \quad (5)$$

2. давление на выходной плоскости плазмохимического реактор постоянно:

$$\begin{cases} p_2 = p_0 = const \\ [\mu(\nabla u + (\nabla u)^T - \frac{2}{3}\mu(\nabla \vec{u})\vec{I}]\vec{n} = 0 \end{cases}. \quad (6)$$

где $\vec{n}$ – вектор нормали.

При моделировании распределения вектора скорости газового предполагалось, что газовая температура плазмообразующего газа в канале разряда не превышает 3500 K, а его длина составляет не более 550 мм [5].

На рисунке 1 представлены графики распределения по радиусу реактора осевой проекции скорости газа в сечениях, расположенных на разных расстояниях от электрода. Сечения выбраны по всей длине плазмохимического ректора. На рисунке 2 приведены графики распределения осевой проекции скорости газового потока вдоль плазмохимического реактора для разных расстояний от его оси.

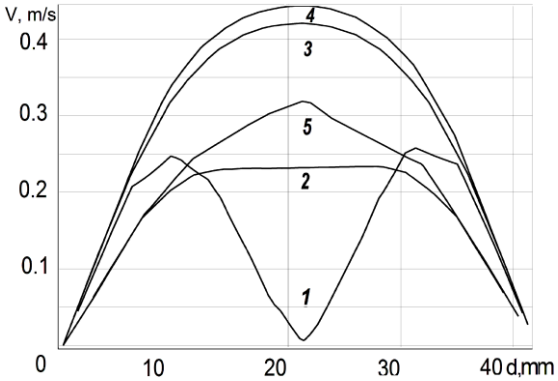


Рис. 1. Радиальное распределение осевой проекции скорости газового пока по сечениям вдоль потока: 1 – 0 мм; 2 – 55 мм; 3 – 215 мм; 4 – 375 мм; 5 – 540 мм.

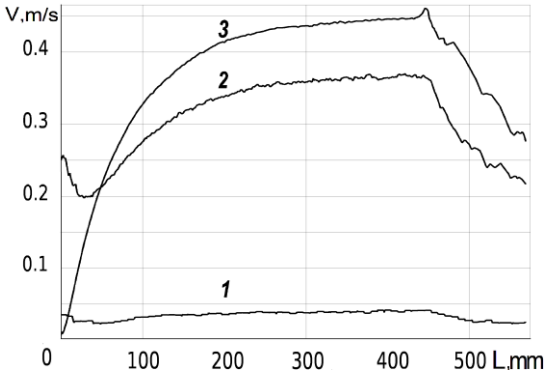


Рис. 2. Зависимость осевой проекции скорости потока вдоль реактора при расстояниях до его центра: 1 – 20 мм; 2 – 10 мм; 3 – 0 мм.

Графики на рис. 1 и 2 показывают, что скорость газа в центральной области плазмохимического реактора наибольшая и уменьшается к периферии (пристеночная область). По оси реактора наблюдается резкое возрастание скорости потока в области высоковольного электрода. Наличие минимума в графике распределения скорости газа вдоль реактора на расстоянии 10 мм от оси связан с переходом энергии тангенциального движения в поток в осевом направлении. Вдоль плазменного канала осевая скорость потока постепенно возрастает по всем сечениям.

На рисунке 3 приведены графики зависимости осевой проекции скорости газового потока по центру реактора от расхода плазмообразующего газа. Из-за быстрого охлаждения газа за пределами реактора химические реакции практически

прекращаются. Поэтому скорость газового потока во многом определяет время протекания реакции и время контакта исходных веществ и продуктов. Эти величины могут оказывать значительное влияние на процесс химической сепарации изотопов в магнитном поле.

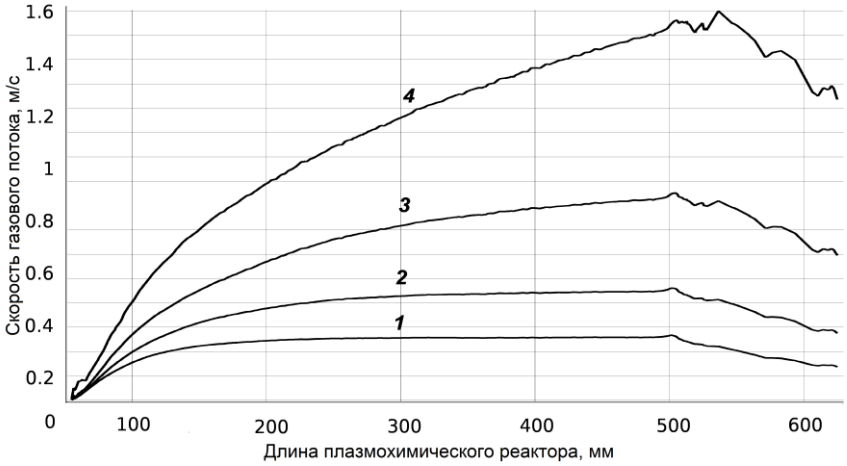


Рис. 3. Зависимость осевой проекции скорости газового потока от расхода плазмообразующего газа. 1 – 5.0 л/мин; 2 – 8.3 л/мин; 3 – 15.0 л/мин; 4 – 30.0 л/мин.

Из результатов расчета видно, что скорость газа вдоль оси плазмохимического реактора возрастает с ростом расхода плазмообразующего газа. С ростом скорости плазмообразующего газа уменьшается время, необходимое для выдувания продуктов плазмохимической реакции из реактора. Следует учитывать также, что при увеличении скорости газа возможно уменьшение коэффициента разделения изотопов из-за более высокой скорости окисления обедненной по изотопу сажи, образующейся на стенках реактора.

Из распределения скоростей газовых потоков на рис. 1 и 2 видно, что графики имеют излом на расстоянии 450 мм от электрода и наблюдается начало снижения скорости. Причина излома графиков скоростей, скорее всего, обрыв канала высокочастотного разрядного на указанном расстоянии. Плазменный поток начинает остывать из-за отсутствия выделения тепла, что аналогично закалке плазменного потока. Аналогичный характер уменьшения температуры плазмы экспериментально показан в работе [5]. Скорость закалки продуктов плазменных процессов пропорциональна расходу плазмообразующего газа.

Приведенные в работе [1] коэффициенты разделения изотопов получены при расходе плазмообразующего газа 8.3 л/мин. При этом обеспечивается до 4 раз меньшая скорость закалки, чем при расходе 30.0 л/мин. Следует помнить, что при высокой скорости расхода плазмообразующего газа возможно гашение плазменного потока. Поэтому результаты по сепарации изотопов, приведенные в работе [1], можно улучшить путем оптимизации газодинамического режима в плазмохимическом реакторе.

Заключение. Путем моделирования газовых потоков при плазменном окислении изотопов углерода во внешнем магнитном поле показано, что тангенциальная подача газа в плазмохимический реактор способствует его поджатию в осевой области и стабилизации газового потока. При этом скорость газа увеличивается вдоль канала разряда. В плоскости обрыва канала разряда начинается охлаждение плазменного потока. При увеличении расхода плазмообразующего газа

возрастает скорость закалки продуктов плазменных процессов для цилиндрического реактора постоянного размера.

Список литературы:

1. Myshkin V.F., Khan V.A., Plekhanov V.G., Izhoykin D.A., Bespala E.V, Spin isotope separation under incomplete carbon oxidation in a low-temperature plasma in an external magnetic field // Russian Phys. J., – 2015. – 57/10. – PP.1442-1448.

2. Myshkin V.F., Izhoykin D.A., Ushakov I.A., Shvetsov V.F., Physical and Chemical Processes Research of Isotope Separation in Plasma under Magnetic Field // Adv. Mater. Res., – 2014. – №880. – PP.128-133.

3. Ладыженская О.А., Исследование уравнения Навье-Стокса в случае стационарного движения несжимаемой жидкости // Успехи математических наук. – 1959. – Т.XIV. – Вып.3. – С.75-97.

4. Глумов Д.Н., Стрекалов А.М., Способ расчета динамической вязкости газов в широком диапазоне давлений // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – №1. – С.194-209.

5. Myshkin V.F., Izhoykin D.A., Bespala E.V., Ushakov I.A., Carbon and Oxygen Atoms Distribution along Low-temperature Plasma Torch in the Magnetic Field // Adv. Mater. Res. – 2015. – №1084. – PP. 93-96.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИЛАКТИДА В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

О.А. Лапуть, студент гр. 4Б22
И.А. Курзина, д.ф.-м.н., доцент
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. (952)-899-25-96
E-mail: smile_olesia@mail.ru

Электронно-лучевая обработка является одним из эффективных методов модификации приповерхностных свойств материалов. В работе исследовано влияние облучения электронным пучком на структуру полимерных материалов из поливинилового спирта и полилактида. Обработку электронным пучком проводили при ускоряющем напряжении 8 кВ, давлении $3\cdot10^{-2}$ Торр, токе разряда от 50 до 60 А, времени обработки от 150 до 300 мкс и количестве импульсов от 1 до 10. Исследованы элементный состав и структурное состояние поверхности полимерных материалов, подвергнутых облучению. Установлено протекание химических процессов в условиях электронного облучения и изменение физико-химических свойств.

В настоящее время все большее внимание уделяется полимерным материалам, что обусловлено их широким применением в мировом промышленном производстве от медицины до аэрокосмической отрасли. Наиболее перспективными являются полимерные материалы биомедицинского назначения. Обработка различных материалов ионными пучками, а также потоками плазмы и электронов приводит к

модификации поверхностных и объемных свойств материалов и является одним из важнейших направлений для передовых современных технологий. Привлечение различного рода радиационных методов для улучшения свойств полимеров открывает новые возможности и связано с высоким потенциалом использования методов поверхностной модификации материалов. Модификация структуры и свойств поверхности промышленно важных полимерных материалов способствует изменению физико-химических свойств. Большое значение имеет изучение механизмов химических реакций макромолекул в условиях ионного облучения и воздействия потоками электронов, изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое. Метод электронно-лучевой обработки является одним из интенсивно развивающихся и наиболее перспективных способов модифицирования поверхности полимеров [1-3], поскольку вследствие высокой молекулярной массы полимеров даже сравнительно небольшие дозы могут вызывать существенное изменение их свойств. В работе исследованы два типа полимерных материалов – поливиниловый спирт (ПВС) и полилактид (ПЛА), что обусловлено перспективой их использования в медицинских целях. Так, благодаря своим нетоксичным свойствам поливиниловый спирт широко применяется в фармацевтической промышленности и в медицине. Полилактид также находит широкое применение в медицине, так как является биоразлагаемым, биосовместимым, термопластичным, широко используется в медицине для производства хирургических нитей и штифтов. Целью настоящего исследования было изучение поверхностных физико-химических свойств поливинилового спирта и полилактида после воздействия электронным пучком.

Поливиниловый спирт ($[-CH_2CH(OH)-]_n$) был получен обменной реакцией щелочного гидролиза. Для эксперимента ПВС растворяли в воде при 90˚С для получения 10% раствора, затем просушкой при комнатной температуре удаляли соответствующие растворители и получали пластины толщиной ~1 мм. Образцы ПВС подвергались обработке пучком электронов при ускоряющем напряжении 8 кВ, давлении $3\cdot10^{-2}$ Торр, токе разряда от 50 и 60 А, времени обработки 150 мкс, 200 мкс и 300 мкс и количестве импульсов 1÷7 [4]. Образцы ПЛА ($[—OCH(CH_3)—CO—]_n$) были получены из 5% раствора ПЛА в хлороформе, в процессе высыхания которого при комнатной температуре растворитель испарился, а полученные пластины разрезали до необходимых размеров (1х1 см). Образцы подвергались обработке пучком электронов при ускоряющем напряжении 8 кВ, давлении $3\cdot10^{-2}$ Торр, токе разряда 50÷80А, времени обработки 150 мкс и 300 мкс, количестве импульсов 1÷10.

Исследование физико-химических свойств материалов после воздействия электронным пучком показало, что выявлены изменения в ИК-спектре образцов ПВС. Наблюдается заметное смещение полос поглощения или их интенсивности после воздействия электронным пучком. В спектре наблюдается появление полос в области 1710 $см^{-1}$, характерных для валентных колебаний карбонильной группы (–С=О) и свидетельствующие об окислении поверхности ПВС [5]. Протекание реакции возможно как в результате теплового воздействия, так и вследствие присутствия избыточных электронов. Образование альдегидных групп сопровождается образованием свободного водорода, выделение которого приводит к появлению кратеров на поверхности. Уменьшение концентрации гидроксильных групп в

приповерхностном слое приводит к повышению гидрофильности материалов, что может быть очень важным для медицинского применения материалов.

Для полимерных материалов из ПЛА, подвергнутых воздействию электронного пучка, не наблюдается существенных изменений в ИК спектрах. Присутствуют основные характерные для полилактида полосы. Согласно РЭМ исследований было показано, что в исходном образце ПЛА имеются структуры с достаточно высокой степенью кристаллизации. В образце присутствуют домены различных размеров: от 7 до 65 мкм, с преобладанием 15-35 мкм. При воздействии электронным пучком наблюдаются интенсивные процессы реструктуризации в результате интенсивного энергетического воздействия. После воздействия пучком электронов распределение доменов по размерам изменяется, наблюдается преобладание доменов 95-110 мкм. Такие процессы реструктуризации приводят к повышению кристалличности материала и повышению механических свойств.

Таким образом, проведены исследования по модификации поверхности полимерных материалов электронным пучком. Установлено протекание химических реакций, улучшение физико-химических характеристик, что может быть перспективным для применения их в медицинских целях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ_а 15-08-05496.

Список литературы:

1. Григорьев Ф.И. Ионно-плазменная обработка полимерных материалов в технологии микроэлектроники: Учебное пособие. М.: Изд-во МГИЭМ, 2008. – 36 с.
2. Мякин С.В., Сычев М.М., Васильева И.В. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов. – СПб: Изд-во ПГУПС, 2006. – 104 с.
3. Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс: Учебное пособие. – Л.: Химия, 1982. – 328 с.
4. Burdovitsin V.A., Oks E.M. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources // Laser and particle beams. – 2008. – V.26. – I. 04. – P. 619–635.
5. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.

МЕТОДЫ НАПЫЛЕНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

А.В. Тесленок, студент гр. 4НМ41
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30;
Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055,
г.Томск, просп. Академический, 2/3,
E-mail: teslenokaljona@gmail.com

Ультратонкие пленки, толщина которых не превышает 10 нм, обладают широким кругом имеющихся и потенциальных применений, такие как: электроника

(металлизация при изготовлении микросхем), оптика (высококачественные зеркала), энергосбережение (многослойные низкоэмиссионные теплоотражающие покрытия MeOx/Cu/MeOx) и т.д. Огромный потенциал данного рода покрытий обусловлен уникальными свойствами, нехарактерными для объемных материалов. Это связано с увеличением влияния механизмов нуклеации пленки на её итоговые характеристики. Однако проблема управления свойствами ультратонких пленок в процессе их роста находится в центре внимания ученых, занимающихся физикой поверхности уже несколько десятилетий. В настоящее время используется несколько методов нанесения тонких пленок. Данная статья посвящена обзору наиболее распространенных методов вакуумного напыления, с помощью которых может осуществляться формирование ультратонких пленок.

Метод термического вакуумного напыления. Этот метод характеризуется простотой и высокой скоростью осаждения. Сущность данного метода заключается в нагреве вещества в вакууме до температуры, при которой кинетическая энергия атомов и молекул вещества становится достаточной для их отрыва от поверхности мишени и движения до подложки. При этом давление паров испаренного вещества на несколько порядков превышает давление остаточных газов. Атомарный поток распространяется прямолинейно, а при столкновении с поверхностью подложки атомы и молекулы конденсируются на ней. Главными преимуществами данного метода является его простота, доступность и высокая скорость осаждения, что обуславливает его широкое использование в тонкопленочных технологиях. Однако, пленки, полученные термическим вакуумным напылением, имеют, как правило, неоднородный химический состав и недостаточную стабильность [1].

Электронно-лучевое испарение. В данном методе нагрев вещества осуществляется мощным электронным пучком. Обеспечивается высокая скорость осаждения, но низкий энергетический КПД (1-5%), поскольку основная часть энергии расходуется на нагрев тигля, рентгеновское и УФ излучение, а также образование вторичных электронов (до 25% энергии первичного пучка). При этом вторичные электроны бомбардируют подложку, на которые наносятся пленки, нагревая их вплоть до 1000К и вызывая образование радиационных дефектов в формирующейся пленке [1].

Вакуумно-дуговое нанесение покрытий (катодно-дуговое осаждение) – это физический метод нанесения покрытий (тонких плёнок) в вакууме, путём конденсации на подложку (изделие, деталь) материала из плазменных потоков, генерируемых на катоде-мишени в катодном пятне вакуумной дуги сильноточного низковольтного разряда, развивающегося исключительно в парах материала электрода [2].

Наряду с высокой скоростью напыления и высокой степенью ионизации распыленного вещества дуговой метод имеет существенный недостаток, ограничивающий его применения в технологиях нанесения ультратонких пленок – наличие микрокапельной фазы в плазменном потоке.

Катодное распыление (ионное распыление). Данный метод основан на явлении распыления катода в результате бомбардировки его поверхности ионизированными атомами разряженного газа. Атомы, вылетающие с поверхности катода при его распылении, распространяются в окружающем пространстве и конденсируются на подложке. При подаче постоянного напряжения между катодом и анодом (~1…5 кВ) возникает тлеющий разряд. Образующиеся при этом ионы бомбардируют катод и вызывают распыление атомов мишени. Методы получения пленок ионным

распылением материала мишени обладают рядом преимуществ перед другими методами. Во-первых, поскольку ионное распыление является низкотемпературным процессом, возможно сентезирование соединений, которые практически невозможно получить с помощью термического испарения. Наносимые пленки имеют более высокую адгезию к подложке, обеспечивается постоянство химического состава распыляемого материала и более высокая однородность пленки по толщине. Поскольку распыление осуществляется не из точечного источника, возможно напыление пленок на поверхности большой площади.

Ионно-лучевой синтез. Ионно-лучевой синтез основан на получении тонких пленок с применением ионной имплантации. При ионно-лучевом синтезе энергия внедрения достигает единиц МэВ и более. Для того, чтобы концентрация имплантированных атомов была достаточной для формирования необходимого количества новой фазы, доза внедряемых ионов достигает 10^{16} ион/см^2. Величина дозы выбирается, исходя из задаваемой структуры синтезируемой пленки (толщина, фазовый состав, сплошность и т.п.). Синтезируемые фазы формируются в тонком приповерхностном слое (<1мкм) в аморфном или кристаллическом состоянии непосредственно в процессе имплантации. Для кристаллизации и улучшения структуры синтезируемого соединения применяют термический, световой, электронный или ионный отжиг.

К преимуществам ионно-лучевого синтеза можно отнести малое время процесса введения примесей, чистота технологии, низкая температура мишени. Недостатком данного метода является высокая стоимость оборудования.

Магнетронное распыление является наиболее распространенным методом формирования тонких пленок. Одним из главных достоинств магнетронного распыления является возможность управления свойствами растущей пленки посредством выбора рабочих параметров (мощность, давление, плотность ионного тока и т.д.), поэтому магнетронное распыление позволило существенно продвинуться по пути создания покрытий с управляемыми свойствами.

Поскольку магнетронное напыление является ионно-плазменного методом, распыление материала осуществляется за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа (обычно аргона), образующимися в плазме аномального тлеющего разряда. Так как разряд горит в скрещенных электрическом и магнитном полях увеличивается эффективность ионизации рабочего газа и над мишенью образуется область плотной плазмы (до 10^{11}см$^{-3}$). Благодаря этому, метод магнетронного распыления обладает более широкими возможностями применения и является наиболее перспективным, по сравнению с рассмотренными выше.

Одним из важных достоинств магнетронного распыления является уменьшение степени электронного воздействия на подложку. Поскольку, высокоэнергетичные вторичные электроны захватываются магнитной ловушкой, снижается электронная бомбардировка поверхности подложки, вызывающая её нагрев. Данное преимущество позволяет избежать перегрева подложек из материалов с низкой термостойкостью [3].

Сильноточное импульсное магнетронное распыление (HIPIMS – от. анг. High-power impulse magnetron sputtering) - одно из наиболее молодых и активно развивающихся направлений импульсного магнетронного распыления.

С помощью униполярных сильноточных импульсов питания обеспечивается плотность мощности магнетронного разряда от 1 до 3 кВ/см^2, при этом

концентрация электронов вблизи мишени магнетрона может достигать до $6 \cdot 10^{13}$см$^{-3}$. В результате увеличивается ионизации атомов рабочего газа и распыленного материала (до 90 %), по сравнению с магнетронным распылением на постоянном токе. Увеличивается степень ионного воздействия на подложку, что положительно сказывается на качестве напыляемого покрытия. HIPIMS позволяет наносить сверхплотные и гладкие металлические покрытия, пленки сложного состава (оксиды, нитриды), управлять фазовым составом и увеличивать удельную проводимость покрытий.

В работе [4] проведен анализ металлических пленок, намыленных различными плазменными методами. Анализ показал, что покрытия, нанесенные с помощью сильноточного разряда, имеют в среднем на 5-15 % более плотную структуру.

При нанесении ультратонких пленок важной задачей является обеспечение высокой прочности сцепления покрытия с подложкой. Импульсный магнетронный разряд высокой мощности показал себя особенно эффективным средством увеличения адгезии. В работах [5,6] с помощью HIPIMS осуществлялась предварительная подготовка поверхности перед нанесением покрытия. Бомбардировка поверхности подложки при сильноточном разряде происходит непосредственно ионами металла, поэтому в приповерхностных слоях не происходит накопление аргона, а также реструктуризация поверхности, свойственная очистке в аргоновом разряде.

Таким образом, сильноточное магнетронное распыление является наиболее перспективным среди перечисленных методов формирования ультратонких пленок. Перспективность данного метода обусловлена, не только необычными свойствами сильноточного разряда по сравнению со стационарным магнетронным разрядом, но и с возможностями, которые в первую очередь становятся доступны за счет его свойств.

Список литературы:

1. Петухов В.Ю., Гумаров Г.Г. Ионно-лучевые методы получения тонких пленок. Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета. – Казань, 2010. – 87 с.

2. А.В. Циркин Износостойкие покрытия: свойства, структура, технологии получения: методические указания к лабораторным работам. – Ульяновск: УлГТУ, 2005. – 27 с.

3. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнология. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.

4. S. Mattias et al. On the film density using high power impulse magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2010. – V. 205. – №2. – С. 591–596.

5. Ehiasarian A.P. High-power impulse magnetron sputtering and its applications // Pure and Applied Chemistry. – 2010. – V. 82. – № 6. – С 1247–1258.

6. Ehiasarian A.P., Wen J. G., Petrov I. Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 101. – № 5.

НАПЛАВКА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, ВЫВЕДЕННЫМ В ВОЗДУШНУЮ АТМОСФЕРУ

Е.А. Дробяз, к.т.н., доцент,
Т.А. Зимоглядова, Л.И. Шевцова, Л.В. Чучкова, В.А. Пасичник
Новосибирский государственный технический университет, 630073, г.Новосибирск, пр.Карла Маркса,20,
тел.(8383)-346-11-71
E-mail: zimogliadovatatiana@gmail.com

Ужесточение условий эксплуатации изделий из металлических материалов явилось причиной разработки, развития и совершенствования различных методов модификации поверхности. Наряду с традиционными способами, основанными на использовании диффузионных процессов, интенсивное развитие получили процессы, включающие оплавление поверхностных слоев материала и последующую их быструю кристаллизацию. В большинстве случаев эти процессы сопровождаются введением в расплав тугоплавких соединений, значительно повышающих физико-механические характеристики формируемых покрытий.

Широкое распространение в последние время получили методы нанесения покрытий, основанные на использовании высокоэнергетических источников нагрева. Одним из наиболее эффективных методов является электронно-лучевая обработка предварительно подготовленных порошковых осадков. Важнейшим недостатком традиционной электронно-лучевой обработки является низкая производительность процесса, обусловленная тем, что обработка материала происходит в вакуумной камере.

Анализ литературных данных показывает, что наиболее перспективным методом модифицирования поверхностных слоев крупногабаритных изделий является обработка электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу. По сравнению с другими методами поверхностного упрочнения, например лазерной обработкой, этот метод обладает рядом важнейших достоинств, среди которых следует выделить высокую мощность (до 100 кВт), высокие значения производительности и коэффициента полезного действия [1-3].

В качестве материалов, используемых для формирования многофункциональных покрытий, широкое распространение получили многокомпонентные самофлюсующиеся сплавы на никелевой основе системы Ni-Cr-Fe-Si-B. Их важнейшим преимуществом является образование при нагреве формирующегося покрытия тонкой легкоплавкой пленки борсодержащих стекол, предотвращающей негативное воздействие кислорода воздуха [4-6].

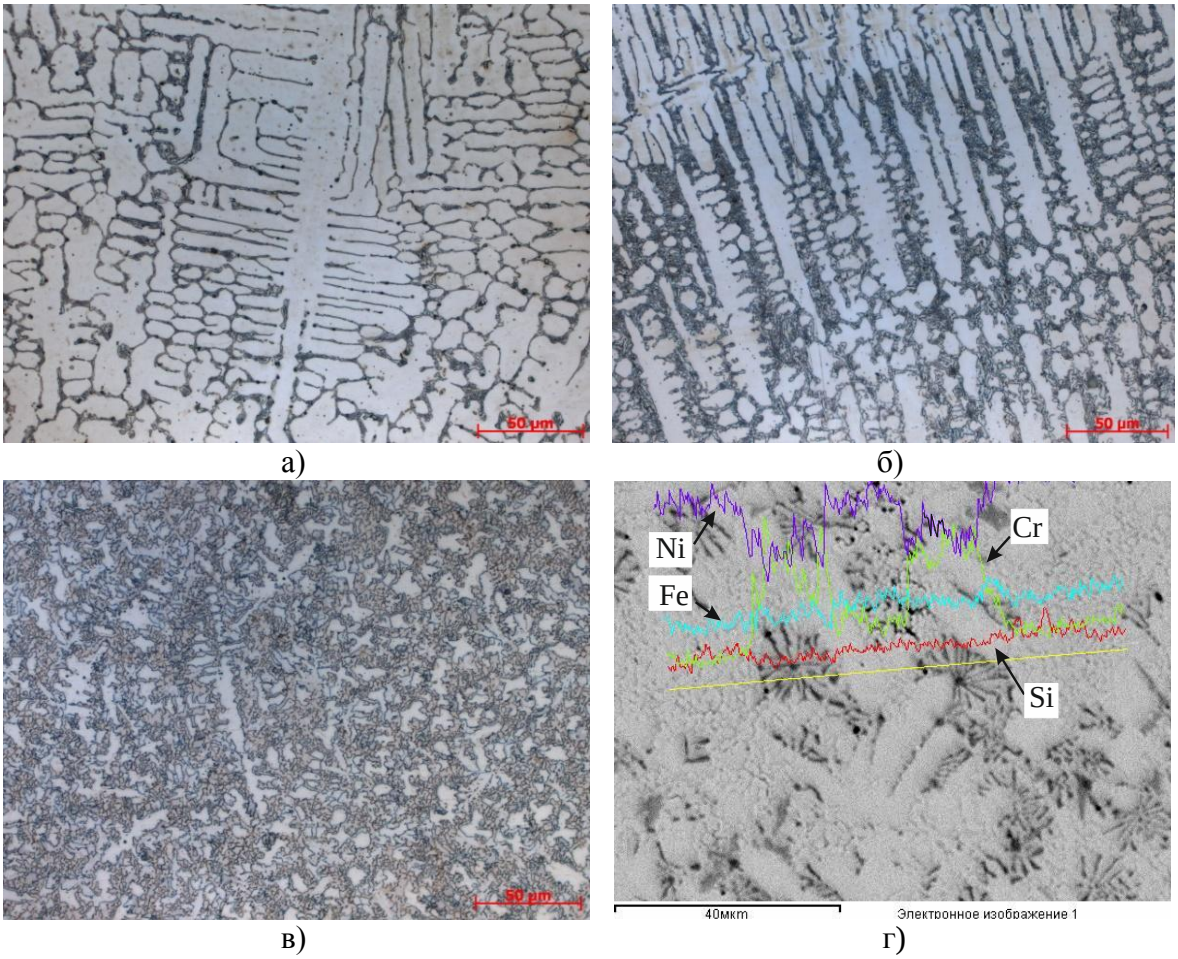
Цель работы заключалась в оптимизации технологического процесса формирования поверхностных слоев при наплавке порошковой смеси системы Ni-Cr-Fe-Si-B электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу.

В качестве основного металла использовали пластины толщиной 10 мм из низкоуглеродистой стали 10 (0,12 % C, 0,28 % Si, 0,50 % Mn, 0,04 % S, 0,035 % P). Для формирования покрытия применяли порошок ПН77Х15С3Р2. Порошковую смесь равномерно распределяли по поверхности пластины. Плотность насыпки составляла 0,45 г/см^2.

Наплавку порошковых смесей осуществляли на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики СО РАН при обеспечении следующих технологических параметров: ток пучка – 25 мА; расстояние от выпускного окна до заготовки – 90 мм; энергия пучка электронов – 1,4 МэВ. В процессе обработки заготовка перемещалась относительно пучка электронов со скоростью от 10 до 20 мм/с. При обработке осуществлялось сканирование поверхности материала электронным лучом. Размах сканирования 50 мм.

Металлографические исследования наплавленных покрытий были проведены на микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m при увеличениях в диапазоне от x50 до x1000. Для выявления микроструктуры исследуемые покрытия подвергались химическому травлению с использованием смеси состоящей из хлорида железа ($FeCl_3$), азотной (HNO_3) и соляной (HCl) кислот. Твердость полученных материалов исследовали с использованием прибора Wolpert Group 402MVD. Нагрузка на алмазный индентор составляла 0,98 Н.

Проведенные структурные исследования показали, что при наплавке порошковых смесей со скоростью от 10 до 20 мм/с формируются поверхностно модифицированные материалы, обладающие градиентной структурой (рис. 1).



а) б) в) г)

Рис. 1. Структура никельсодержащих покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки: а – V=10мм/с, б - V=15мм/с, в,г - V=20мм/с.

Толщина упрочненного слоя составляет 1,4-2,6 мм. Для покрытия, полученного путем наплавки электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу, характерно дендритное строение. Дендриты представляют собой γ-раствор на основе Ni, Fe. По границам ячеек дендритов располагается эвтектика. Распределение химических элементов в структуре покрытия представлено на рис. 1г. Анализ микрофотографий свидетельствует о влиянии концентрации легирующих элементов входящих в состав покрытия на объемную долю эвтектики. С увеличением скорости наплавки в структуре наблюдается уменьшение количества дендритов, которые обладают низким уровнем твердости.

Структурные изменения, происходящие в покрытии при увеличении скорости электронно-лучевой наплавки, положительно сказываются на уровне микротвердости материала. Анализ экспериментальных данных показал, что минимальным уровнем микротвердости обладают покрытия, полученные в процессе обработки со скоростью 10 мм/с (рис. 2). Твердость достигает 300 HV. Такое поведение связано с интенсивным оплавлением поверхностных слоев основного металла и перераспределением легирующих элементов в ванне расплава.

Наибольший уровень твердости (650 HV) был, достигнут в поверхностном слое, полученном в процессе наплавки со скоростью обработки 20 мм/с. Кратковременность пребывания материала покрытия в жидком состоянии при реализации данного режима не приводит к завершению процессов диффузионного перераспределения железа.

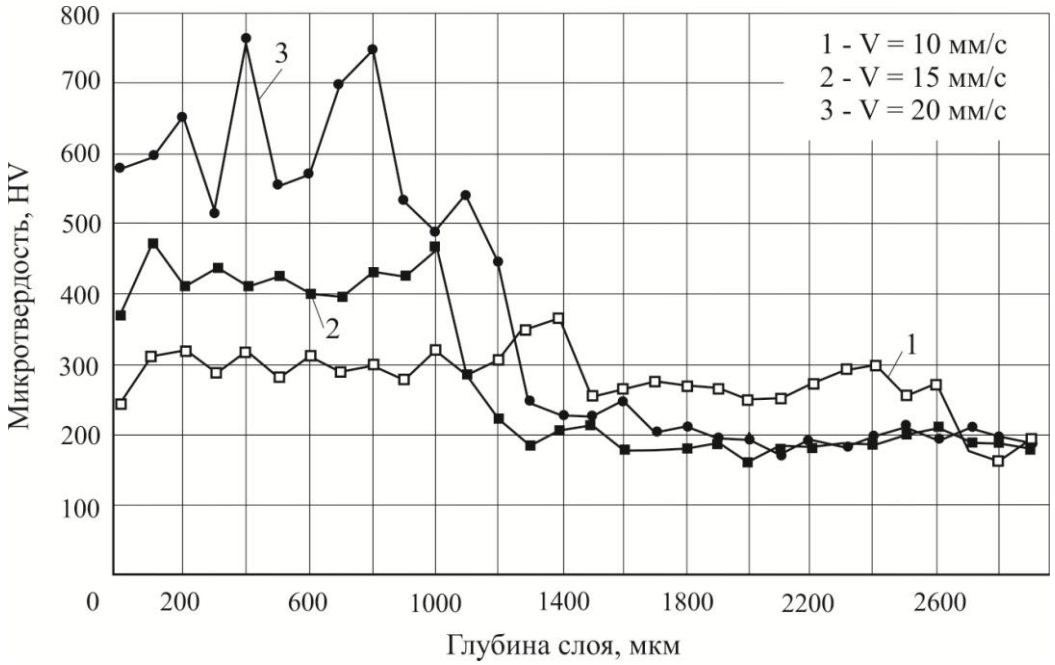


Рис. 2. Распределение микротвердости по глубине покрытия.

Таким образом, мощный электронный пучок, выведенный в воздушную атмосферу, является перспективным методом формирования беспористых высоколегированных покрытий. Изменение технологических параметров обработки, позволяет в широком диапазоне изменять структурно-фазовое состояние покрытий. Высокие скорости обработки позволяют сформировать поверхностные слои, обладающие высоким комплексом механических свойств.

Список литературы:

1. Голковский М.Г., Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. – LAP LAMBERT Academic Publishing, Германия, 2007. – 325 с.

2. Poletika I.M., Makarov S.A., Krylova T.A., Golkovskii M.G.Using the Cr-C-B systems for alloying metal by in out-of-vacuum electron beam surfacing // Welding International. – 2012. – Т. 26. – № 10. – С. 776–781.

3. Полетика И.М., Голковский М.Г., Крылова Т.А., Перовская М.В. Структура и свойства хромсодержащих покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки в атмосфере // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2009. – № 3. – С. 15–22.

4. Борисов Ю.С., Хаскин В.Ю., Войнарович С.Г., Кислица А.Н., Туник А.Ю., Адеева Л.И., Кузьмич-Янчук Е.К., Бернацкий А.В., Сиора А.В. Комбинированная лазерно-микроплазменная наплавка порошками сплавов системы Ni-Cr-B-Si // Автоматическая сварка. – 2012. – № 11 (715). – С. 18–24.

5. I. Hemmati, V. Ocelik, K. Csach, J.Th.M. Hosson, Microstructure and phase formation in a rapidly solidified laser-deposited Ni-Cr-B-Si-C hardfacing alloy // Metall. Mater. Trans. A. – 2014. – V. 45. – P. 878–892.

6. Drobyaz E., Zimoglyadova T., Gromov V. Electron-beam surfacing wear-resistant coatings, reinforced refractory metal's borides // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – V. 698. – P. 419–423.

ПОВЫШЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОЙ РЕЗИНЫ МЕТОДОМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Ю.С. Ращупкина, студент гр. 4Б22
И.А. Курзина, д.ф.-м.н., доцент
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(913)-115-00-09
E-mail: yulia994@list.ru

Введение. Имплантация ионов металлов в поверхности органических полимеров применяется для увеличения их поверхностной проводимости [1], повышения износостойкости [2], придания поверхности бактерицидных свойств [3]. Известны также работы, связанные с имплантацией ионов металлов в эластичные полимеры, которые применяются для создания гибких электродов на основе электроактивных полимеров, например, для электромеханических приводов миниатюрных клапанов [4]. Выбранная для данного исследования кремнийорганическая резина сочетает в себе необходимые свойства для этих применений, такие как эластичность и высокая температурная стойкость [5].

Материалы и методы исследования. В качестве материалов ионов, которые были имплантированы в поверхность экспериментальных образцов, применялись следующие металлы: Al, Ti, Cu, Nb, Mo, Ta, Pb. Имплантация производилась в ионном источнике Mevva-5.Ru [6] до достижения экспозиционной дозой значения

1×1017 ион/см2. Выбор материала подложки – полимера на основе кремнийорганической резины, обусловлен возможностью уменьшения влияния генерации несвязанного углерода на электропроводящие свойства поверхности.

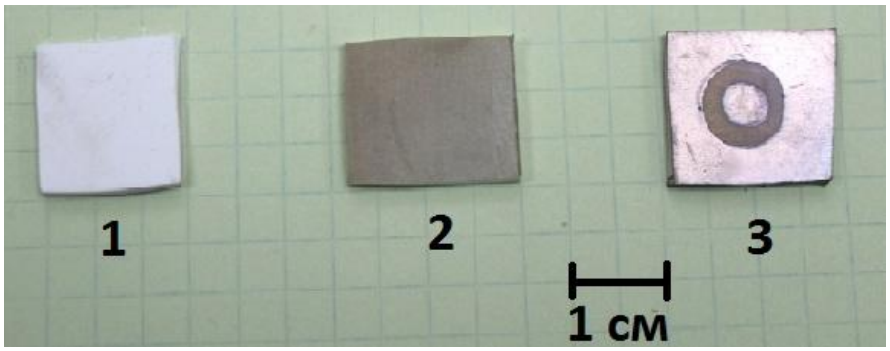


Рис. 1. Фотография экспериментальных образцов кремнийорганической резины: 1 – исходный образец, 2 – образец после имплантации ионов металлов, 3 – образец после имплантации с напыленными медными контактами.

Среди продуктов деструкции полимерных молекул на основе кислородно-кремниевой цепи преобладает диоксид кремния, обладающий более высоким сопротивлением чем графит. Таким образом, предоставляется возможность исследования непосредственного влияния имплантированных атомных частиц металлов на изменение поверхностного сопротивления полимера.

Проверка данного утверждения выполнялась при исследовании зависимости поверхностного сопротивления образцов кремнийорганической резины при имплантации ионов аргона. Поскольку присутствие в приповерхностном слое имплантированных атомов аргона, являющихся элементарными диэлектриками, не может оказывать влияния на увеличение поверхностной проводимости полимерного изолятора, то вполне возможно предположить, что любое уменьшение поверхностного сопротивления должно быть связано с тепловыми эффектами в приповерхностном слое мишени, а именно, с формированием проводимости в приповерхностной области, где происходит диссипация энергии имплантированных ионов, деструкция молекул полимера, и, как следствие, образование структур, содержащих несвязанный углерод. Однако, воздействие непрерывным пучком ионов аргона со средней энергией 50 кэВ и экспозиционной дозой от 5×1016 ион/см2 до 5×1017 ион/см2 не вызывало изменений поверхностного сопротивления. Этот экспериментально подтвержденный факт свидетельствует в пользу выбранного модельного материала подложки.

Результаты эксперимента. Фотография экспериментальных образцов – исходного, после имплантации и с плёночными медными электродами, осаждёнными методом дугового катодного распыления, представлена на рис. 1.

Зависимости токов утечки от напряжения, приложенного к кольцевым участкам модифицированных поверхностей кремнийорганической резины, представлены на рис. 2, а. Следует отметить, что имплантация ионов титана, алюминия и меди не приводила к заметному увеличению поверхностной проводимости в ходе эксперимента, даже при имплантации доз больших, чем 1×1017 ион/см2.

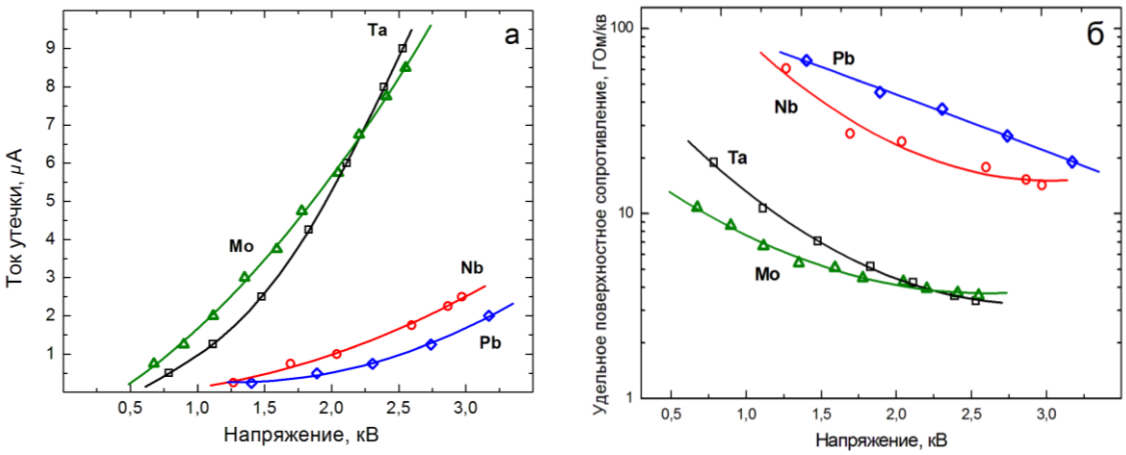


Рис. 2. Зависимость тока утечки от приложенного напряжения (а); зависимость удельного поверхностного сопротивления от напряжения (б).

Как следует из зависимостей, представленных на рис. 2, б, удельное поверхностное сопротивление находится в обратной нелинейной зависимости от прикладываемого напряжения. Подобный характер зависимости поверхностного сопротивления обусловлен совокупностью эффектов, возникающих в приповерхностном слое, обедненном свободными носителями зарядов, а именно: поляризацией диэлектрического материала подложки во внешнем электрическом поле; туннельными переходами электронов между отдельными проводящими доменами, образованными имплантированными атомами металлов, а также переходами на границах контакта медных плёночных электродов и кремнийорганической резины [7].

Заключение. В результате проведенных исследований взаимодействия пучков ускоренных ионов металлов с поверхностями изоляторов на основе кремнийорганической резины показано, что в результате обработки кремнийорганической резины ионами металлов с энергиями на уровне нескольких десятков килоэлектронвольт и с экспозиционной дозой порядка 1017 ион/см2 происходит увеличение поверхностной электропроводности, позволяющее обеспечить перенос заряда с токами порядка 10-6 А.

В дальнейшем планируется продолжение исследований по данной тематике с целью объяснения подобного поведения экспериментальных зависимостей.

Список литературы:

1. M.C. Salvadori, M. Cattani, F.S. Teixeira, and I.G. Brown. Conducting polymer formed by low energy gold ion implantation // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V.93.

2. A.G. Nikolaev, K.P. Savkin, G.Yu. Yushkov, E.M. Oks, A. Modification of the Textile Materials by Vacuum Arc Ion Source Implantation // Proc. Of 10th Int. Conf. On Material Modification with Particle Beams and Plasma flows. – Tomsk, 2010. – P. 401–404.

3. Kocabas E.E., Gube O., Oks E.M., Yushkov G.Yu., Nikolaev A.G., Oztarhan M.A. Comparison of antibacterial properties of ion implanted and conventional nanoparticle treated medical textiles // 16th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams: Proceedings. – 2009. – P. 59.

4. Dubois P., Rosset S., Niklaus M., Dadras M. Metal Ion Implanted Compliant Electrodes in Dielectric Electroactive Polymer (EAP) Membranes // Advances in Science and Technology. – 2008. – Vol. 61. – P. 18–25.

5. Kawashita M., Araki R., Takaoka G. H. Surface structure and apatite-forming ability of silicone rubber substrates irradiated by cluster ion beams // Bioceramics. – 2008. – V. 20. – P. 1–2.

6. A. G. Nikolaev, E. M. Oks, K. P. Savkin, G. Yu. Yushkov, I. G. Brown Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // Review of scientific instruments. – 2012. – V.83.

7. Motori A., Montanari G.C., Saccani A., Patuelli F. Electrical conductivity and polarization processes in nanocomposites based on isotactic polypropylene and modified synthetic clay // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2007. – V. 45. – P. 705–713.

О ДИНАМИКЕ ИСТЕЧЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВСТРЕЧНЫХ СВЕРХЗВУКОВЫХ СТРУЙ УГЛЕРОДНОЙ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

А.Я. Пак, к.т.н.,
И.И. Шаненков, аспирант гр. А4-45,
К.Н. Шатрова, студент гр. 5А1Д
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-705-014
E-mail: Swordi@list.ru

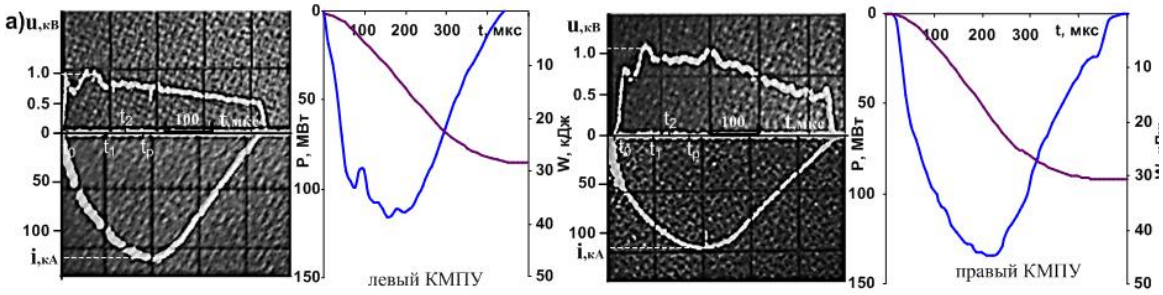
Введение. Получение ультрадисперсных материалов в высокоскоростных струях электроразрядной плазмы является многообещающим методом [1]. Его достоинством является возможность реализации сверхвысокой скорости охлаждения плазмы порядка 10^7 К/с, что позволяет получать редкие метастабильные в том числе, высокотемпературные кристаллические фазы [2-5]. Особый интерес среди них представляют кристаллические модификации нитрида углерода [6-8], которые могут применяться в качестве фотокатализаторов получения водорода из воды [9-14]. Согласно диаграммам состояний [15, 16] и мнения [17] перспективным путем получения гипотетических фаз нитрида углерода является генерация плазмы, содержащей атомы углерода и азота в условиях ограниченного объема и высоких давлений. В настоящей работе предложено решение этого вопроса путем реализации соударения высокоскоростных струй углеродсодержащей электроразрядной плазмы. Струи генерируются сильноточным импульсным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ).

Экспериментальная часть. Подробно принцип действия ускорителя описан в работе [5]. Электропитание КМПУ1 и КМПУ2 осуществлялось от двух автономных накопителей энергии с C_1=C_2=12 мФ при $U_{зар}$=2,75 кВ. Расстояние между срезами УК составило l_{cc}=83 мм. Процесс проводился в азотной атмосфере при давлении P_0=0,1 атм. и комнатной температуре.

Энергетические параметры рабочего цикла КМПУ i(t), u(t) определялись с использованием цифровых осциллографов Tektronix TDS 1012 и Tektronix TDS 2012. Посредством умножения зависимостей i(t), u(t) строилась кривая мощности разряда p(t), интегрированием которой определялся закон потребления энергии w(t).

Динамика истечения сверхзвуковых плазменных потоков исследовалась по кадрам, полученным при помощи высокоскоростной фотоустановки ВФУ-1.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 приведены типичные осциллограммы рабочего цикла обоих ускорителей. В таблице 1 приведены основные исходные данные (емкость ЕНЭ C, зарядное напряжение $U_{зар}$, расстояние между срезами стволов l_{cc}, давление азота в реакторе P_0, средние значения максимальных величин энергетических характеристик (максимальное напряжение на электродах $U_м$, ток импульса $I_м$, мощность разряда $P_м$, полная подведенная энергия W, удельная подведенная энергия на единицу объема УК $W/V_{ук}$) и средняя по серии скорость на срезе ствола V_c.



а) б)

Рис. 1. Типичные осциллограммы u(t), i(t) а), кривые p(t) и w(t) б) плазменного выстрела одного из двух встречно направленных КМПУ.

Таблица 1. Средние значения основных параметров плазменных выстрелов КМПУ.

P_0, атм	L_{cc}, мм	C, мФ	$U_{зар}$, кВ	$U_м$, кВ	$I_м$, кА	$P_м$, МВт	W, кДж	W/V, кДж/см^3	V_c, км/с
0,5	83	12	2,75	1,05	117,3	115,5	28,4	1,66	2,90

На рисунке 2 приведена типичная фотограмма истечения и взаимодействия двух встречных плазменных струй, генерируемых двумя синхронно работающими КМПУ. Сопоставление фотограмм и осциллограмм обеспечивалось с помощью искрового разрядника, срабатывание которого в заданный момент времени tp фиксировалось на кадрах фотосъемки. В случае, показанном на рис. 2, выход ударных волн происходит практически одновременно и индуцированный скачок уплотнения формируется практически в центре промежутка между срезами стволов.

На представленной фотограмме хорошо видно образование индуцированного скачка уплотнения с повышенными P,t-параметрами, который возникает сразу после начала взаимодействия фронтов ударных волн встречных струй. В течение ~10,0 мкс между выравнивающимися фронтами встречных ударных волн существует темная область, которая в дальнейшем начинает ярко святиться за счет повышения давления и температуры. Возникает индуцированный скачок уплотнения, в который поступает материал струи, а скорость массопереноса

переходит из сверхзвуковой в дозвуковую. Дискообразная область уплотнения, увеличивается в диаметре.

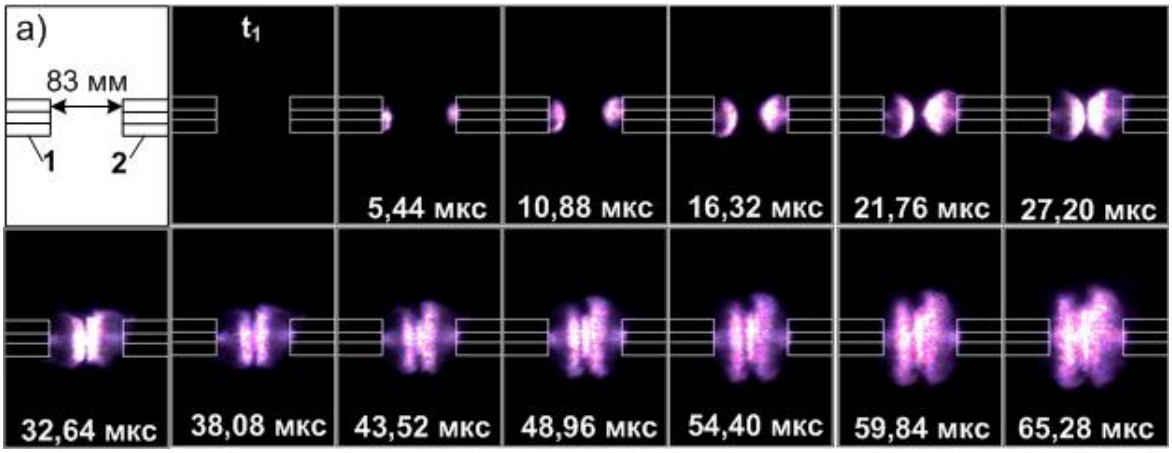


Рис. 2. Типичная фотограмма истечения и взаимодействия двух встречных плазменных струй.

Давление и температура в ней могут быть выше, чем в скачке уплотнения головных ударных волн каждой струи. Далее из индуцированного скачка уплотнения начинается сверхзвуковой разлет в азимутальной плоскости, перпендикулярной общей оси ускорительных каналов со скоростью превышающей скорость струй, истекающих из УК ускорителей. Время существования индуцированного скачка уплотнения составляет порядка 10-100 мкс. Поэтому существующие в ней P,t-параметры можно считать квазистационарными.

Выводы. Установка на основе двух КМПУ позволяет реализовать встречное взаимодействие гиперскоростных потоков плазмы, что в свою очередь, позволяет обеспечить квазистационарный режим истечения, в ходе которого плазма удерживается в мало изменяющемся объеме в пространстве между срезами стволов вдали от конструктивных элементов реактора.

Авторы благодарят своего научного руководителя профессора Сивкова Александра Анатольевича. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики.

Список литературы:

1. Патент № 2431947 РФ. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель.

2. Sivkov A.A., Pak A.Y. On possible synthesis and crystalline structure of nanodisperse C_3N_4 carbon nitride // Technical Physics Letters. – 2011. – Vol. 37. – № 7. – P. 654–656.

3. Sivkov A.A., Naiden E.P., Pak A.Y. Dynamic synthesis of ultradispersed crystalline phases of the C-N system // Journal of Superhard Materials. – 2009. – V. 31. – № 5. – P. 300–305.

4. Sivkov A.A., Pak A.Y., Nikitin D.S., Rakhmatullin I.A., Shanenkov I.I. Plasmodynamic synthesis of nanocrystalline structures in the C-N system // Nanotechnologies in Russia. – 2013. – V. 8. – № 7–8. – P. 489–494.

5. Pak A., Sivkov A., Shanenkov I., Rahmatullin I., Shatrova K. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – V. 48. – P. 51–55.

6. Goglio G., Foy D., Demazeau G. State of Art and recent trends in bulk carbon nitrides synthesis // Materials Science and Engineering R. – 2008. – № 58. – P.195–227.

7. Widlow I., Chung Y.-W. Synthesis and characterization of carbon nitride thin films // International Materials Reviews. – 2002. – V. 47. – № 3. – P.153–167.

8. Badzian A., Badzian T., Roy R., Drawl W. Silicon carbonitride, a new hard material and its relation to the confusion about ‘harder than diamond’ C_3N_4 // Thin Solid Films. – 1999. – № 354. – P.148–153.

9. Xu X., Liu G., Randorn C., Irvine J.T.S. g-C_3N_4 coated $SrTiO_3$ as an efficient photocatalyst for H_2 production in aqueous solution under visible light irradiation // International Journal of hydrogen energy. – 2011. – V. 36. – P.13501–13507.

10. Cui Y., Zhang J., Zhang G., Huang J., Liu P., Antonietti M., Wang X. Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution // Journal of Material Chemistry. – 2011. – V. 21. – P.13032–13039.

11. Yan H., Chen Y., Xu S. Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic H2 production from water under visible light // International Journal of hydrogen energy. – 2012. – V. 37. – P.125–133.

12. Kim M., Hwang S., Yu J.-S. Novel ordered nanoporous graphitic C_3N_4 as a support for Pt-Ru anode catalyst in direct methanol fuel cell // Journal of Material Chemistry – 2007. – V. 17. – P. 1656–1659.

13. Hara Y., Minami N., Itagaki H. Synthesis and characterization of high-surface area tungsten carbides and application to electrocatalytic hydrogen oxidation // Applied Catalysis A. – 2007. – V. 323. – P.86–93.

14. Thomas A., Fischer A., Goettmann F., Antonietti M., Muller J.-O., Schlogl R., Carlsson J.M. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts // Journal of Material Chemistry. – 2008. – V. 18. – P. 4893–4908.

15. Одинцов В.В., Пепекин В.И. Оценка условий термодинамической стабильности и перспективы синтеза ковалентного нитрида углерода // Доклады Академии наук. – 1995. – Т. 343. – №2. – С. 210–213.

16. Fang L., Ohfuji H., Shinmei T., Irifune T. Experimental study on the stability of graphitic C_3N_4 under high pressure and high temperature // Diamond and Related Materials. – 2011. – V. 20. – P.819–825.

17. Корсунский Б.Л., Пепекин В.И. На пути к нитриду углерода // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – №11. – С. 1003–1014.

КОМБИНИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУЦИОННОЙ СТАЛИ В ПЛАЗМЕ ДУГОВЫХ РАЗРЯДОВ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Т.А. Куренбин[1], магистрант гр. 4АМ31,
И.М. Гончаренко[1,2], к.т.н.
[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
[2]ФГБУН Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055,
Россия, г. Томск, пр-т Академический, 2/3,
тел. (923)-417-66-92
E-mail: curenbin@yandex.ru

Введение. В случае применения деталей из конструкционных сталей в триботехнических системах при самых разных условиях работы наиболее нагруженными оказываются их поверхностные слои. Роль их в долговечности машин и механизмов особенно возросла в настоящее время, когда условия эксплуатации в большинстве отраслей промышленности характеризуются увеличением нагрузок, температур, агрессивностью сред, а разработка и создание новых объемных материалов является весьма дорогостоящим и длительным процессом. Изменение свойств поверхности в желаемом направлении сегодня проводят двумя основными способами: во-первых, нанесением слоев другого материала с необходимыми свойствами в виде пленочного покрытия на формообразующую поверхность детали, во-вторых, изменением состава поверхностной зоны метала в результате диффузионных процессов, приводящих к образованию нового стрктурно-фазового состояния, отличного от сердцевины. Одним из популярных методов диффузионного изменения свойств поверхности на сегодняшний день является азотирование, при котором повышаются сопротивление усталости, коррозионная стойкость, теплостойкость, твердость и износостойкость [1, 2]. Традиционно процесс азотирования стальных деталей заключается в поверхностном насыщении азотом в азото-водородной среде (например, диссоциированного аммиака NH_3) при температурах нагрева 500-700 °С в течение 20-90 часов. Глубина упрочненного слоя находится в пределах 0,2-0,8 мм. Анализ существующих способов азотирования показывает существенно заметную эффективность данного метода для упрочнения сталей содержащих легирующие нитридообразующие элементы, такие, например, как титан, хром, ванадий, алюминий и др. Легированные стали после азотирования имеют поверхностную твердость HV 850-1200 кГ/мм^2 [3, 4], в то время как твердость азотированной поверхности у деталей из углеродистых и слаболегированных сталей не превышает HV 350-500 кГ/мм^2 [5]. Наличие легирующих материалов увеличивает растворимость азота в железе и способствует значительному увеличению твердости и прочности за счет формирования в насыщаемом слое ультрадисперсных нитридов указанных элементов. Однако высоколегированные стали, применяемые для изготовления деталей под азотирование, имеют сложную технологию выплавки и содержат дорогостоящие и дефицитные легирующие материалы. В большинстве случаев для конструкционной прочности узлов сопряжения различных деталей не требуется легирование их основы по всему объему. Поэтому, в связи с решением задач по экономии материалов, с одновременным достижением заданных

механических эксплуатационных свойств поверхностного слоя, а также интенсификации производства разработка новых технологических операций химико-термической обработки (ХТО) является актуальной проблемой в современном машиностроении. Нами проведены исследования по упрочнению поверхности стальных образцов (40Х) комбинированным вакуумным методом в плазме дуговых разрядов, состоящим из легирования некоторыми металлами и азотом.

Материалы и методика эксперимента. Исследования проводили на образцах из конструкционной легированной стали 40Х. Комбинированная обработка состояла из следующих этапов: нанесение на поверхность конструкционной стали тонкой пленки (~0,2 мкм) металлов образующих нитриды, в частности нержавеющей стали (12Х18Н10Т), алюминия или титана; нагрев образцов в плазме аргона; изотермическая выдержка при температуре 550˚С и последующее азотирование в течении 2 часов при температуре 500˚С в плазме дугового газового разряда низкого давления (~ 0,1 Па). Для реализации данного процесса использовалась установка на базе вакуумно-дугового разряда, в которой за один технологический цикл без перегрузки обрабатываемых деталей можно реализовать все этапы комбинированного упрочнения.

Толщину нитридной области азотированного слоя определяли методом оптической металлографии после химического травления поперечного микрошлифа экспериментальных образцов. Общую глубину упрочненного слоя от поверхности выявляли по замерам твердости по Виккерсу на этих же шлифах с помощью микротвердомера ПМТ-3М при испытательных нагрузках в диапазоне 50-100 г.

Результаты эксперимента. Исследование влияния легирования поверхностного слоя стали 40Х нитридообразующими металлами на твердость и глубину азотированного слоя показало, что предварительное нанесение пленки перечисленных выше металлов, оказывает значительное влияние на характеристики азотированного слоя.

На рис. 1 представлен характер распределения микротвердости по глубине в поверхностном слое стали 40Х в зависимости от легирующего материала.

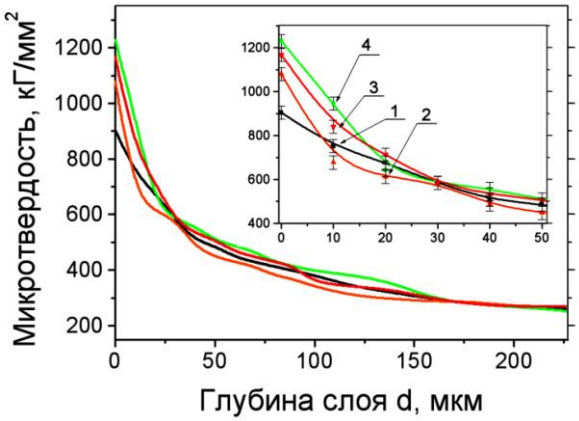


Рис.1. Распределение микротвердости по глубине в поверхностном слое стали 40Х после комбинированной поверхностной обработки, включающей нанесение тонкой пленки нитридообразующего металла и последующее ионного азотирования в дуговом разряде в течении 2 ч. при температуре 500˚С : 1 – образец азотированный без предварительного легирования; 2 – легированный нержавеющей сталью 12Х18Н10Т; 3 – легированный Ti; 4 – легированный Al.

Видно, что на промежутке от поверхности до 50 мкм, распределение твердости у стали легированной алюминием *(кривая 4)* и титаном *(кривая 3)*, значительно отличается от азотированной стали без предварительного легирования *(кривая 1).* Дальше в глубину распределение носит схожий характер. Также из рис.1. видно, что азотирование предварительно легированной стали 40Х позволяет увеличить поверхностную твердость в 1,3-1,5 раза (табл.1). Следует отметить, что предварительное легирование влияет на формирование протяженности как нитридной области («белого слоя») так и общей толщины азотированного слоя. Максимальная величина упрочненного слоя была обнаружена для образца легированного Al, значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Твердость и толщина азотированного слоя

Режим обработки	Поверхностная твердость при нагрузке 100 гр., кГ/мм^2	Поверхностная твердость при нагрузке50 гр., кГ/мм^2	Протяженность «белого слоя», мкм	Общая протяженность упрочненного слоя, мкм
Сталь 40Х азотированная	794	904	11-12	140-150
Сталь 40Х+ покрытие 12Х18Н10Т +азотированная	909	1087	6-7	120-130
Сталь 40Х+ покрытие Ti +азотированная	952	1168	11-13	140-150
Сталь 40Х+ покрытие Al +азотированная	1020	1230	13-14	150-160

Выводы:

1. Упрочнение поверхности стальных образцов комбинированным вакуумным методом в плазме дуговых разрядов позволяет увеличить твердость и протяженность азотированного слоя низколегированных сталей, что является актуальной задачей в современном машиностроении.
2. Данный метод имеет промышленное применение, поскольку сталь 40Х, широко используются для изготовления ответственных деталей и механизмов работающих в условия высоких нагрузок, температур и агрессивных сред.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-08-98058 р_сибирь_а) и поддержке ФНИ СО РАН (Государственное задание, проект II.9.5.2. «Закономерности и механизмы формирования и модификации структуры и свойств наноструктурированных слоев и покрытий»).

Список литературы:

1. Лахтин, Ю.М, Коган Я.Д. Азотирование стали. – М.: Машиностроение, 1976. – 256 с.

2. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А.. Ионная химико-термическая обработка сплавов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. –400 с.

3. Gemma K., Ohtsuka T., Fujiwara T., Kawakami M. A new perspective for rapid nitriding in high Cr austenitic steels // J. Mater. Sci. – 2001. –№ 36. – P. 5231–5235.

4. Андреев А.А., Кунченко В.В., Саблев Л.П., Ступак Р.И., Шулаев В.М. Азотирование стали в плазме модифицированного вакуумно-дугового разряда // Технология машиностроения. – 2002. – №5. – С. 27–30.

5 Alsaran A., Karakan M., Celik A. The investigation of mechanical properties of ion-nitrided AISI 5140 low-alloy steel // Mater Charact. – 2002. – № 48. P. 323– 327.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ КАРБИД ТИТАНА - ТИТАНОВАЯ МАТРИЦА

О.Г. Ленивцева, ассистент,
В.В. Самойленко, аспирант,
И.А. Поляков, аспирант,
Е.А. Ложкина, к.т.н., доц.
Новосибирский государственный технический университет,
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20
тел.(8383)-346-06-12
E-mail: lenivtseva_olga@mail.ru

В настоящее время известно множество способов поверхностного упрочнения металлов. Одним из эффективных методов, позволяющих в десятки раз повысить триботехнические свойства металлов, является поверхностное упрочнение карбидами IV-V групп периодической системы химических элементов Менделеева. Несмотря на многообразие карбидных фаз, наибольшее распространение для упрочнения железоуглеродистых и титановых сплавов получили карбиды титана TiC [1-6]. Они отличаются высокой твердостью и износостойкостью [7, 8].

Формирование карбидных частиц в наплавленном слое возможно при реализации нескольких подходов:

1. Введение карбидных частиц непосредственно в расплав. Частицы в процессе кристаллизации не успевают раствориться и сохраняют свою исходную форму и размеры. Подача шихты в ванну расплава происходит в струе защитного газа или дозировано через бункер [9]. Основным недостатком данной технологии является низкая адгезия карбидных частиц и матрицы, что способствует отделению частиц в процессе изнашивания. Данный подход обычно реализуется при лазерной и электронно-лучевой наплавке в вакууме [9].

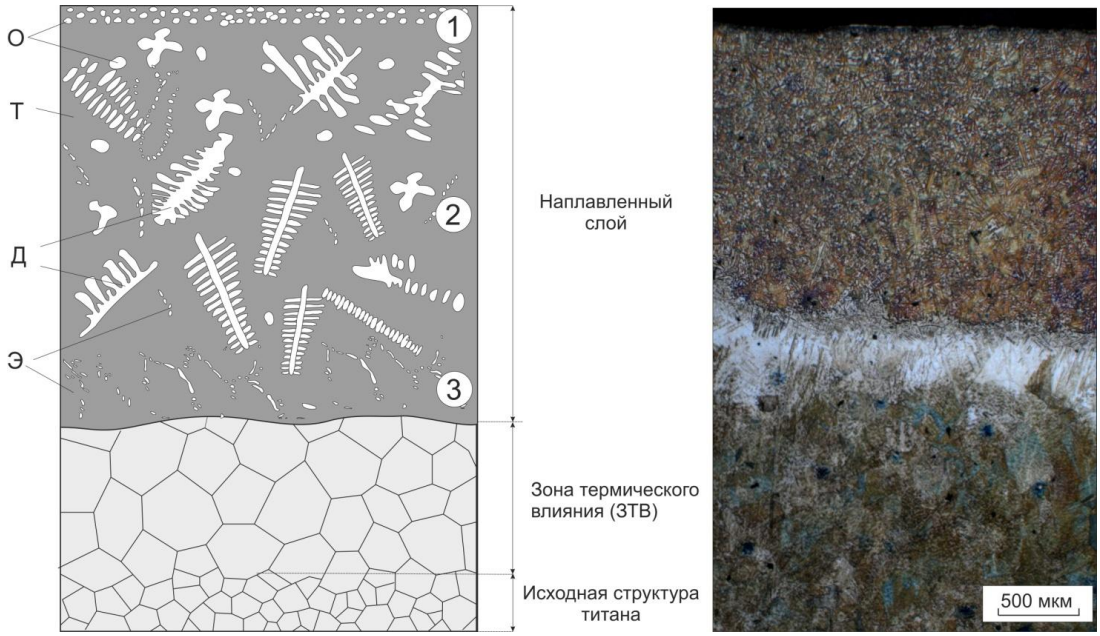
2. Переплав поверхностного слоя материала заготовки с предварительно нанесенными порошковыми смесями. В качестве наплавочных смесей может использоваться смесь графита с металлом или порошок карбида. При реализации данного подхода морфология карбидных частиц не зависит от исходного состава наплавляемой порошковой смеси, так как в процессе обработки происходит полное или частичное растворение углерода и карбида титана в ванне расплава [2, 6, 8, 10-

13]. Выделение частиц упрочняющей фазы происходит в процессе кристаллизации. Сформированные частицы карбидов отличаются высокой адгезией к матричному материалу.

В данной работе для синтеза карбидных частиц в поверхностных слоях титана был выбран метод вневакуумной электронно-лучевой обработки (ВЭЛО). Данная технология отличается высокой производительностью и позволяет формировать покрытия толщиной от 1 до 3 мм [2, 6, 13].

В качестве наплавочного материала использовался порошок карбида титана. Для защиты ванны жидкого расплава от негативного воздействия атмосферных газов в шихту добавляли 50 % (вес.) фтористого кальция (CaF_2). Порошковая смесь перемешивалась и равномерно наносилась на титановую заготовку (100x50x10 мм) в количестве 5 г на 1 см^2. В процессе обработки заготовка, закрепленная на столе перемещалась со скоростью 25 мм/с. Значение тока пучка электронов при обработке составляло 32 мА. Для формирования наплавленного слоя по всей ширине титановой заготовки осуществлялось сканирование пучка электронов с частотой 50 Гц.

Методами структурного анализа было выявлено градиентное строение материала (рис. 1 б). Условно полученный материал можно разделить на три зоны, различные по своему строению (рис. 1 а): зона наплавленного слоя, зона термического влияния (ЗТВ) и зона с исходной структурой титана.



а) б)

Рис. 1. Строение материалов, полученных в процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошка карбида титана.

В наплавленном слое толщиной 1,6 мм формируются карбидные частицы различной морфологии:

1. Округлые частицы (О, рис. 1 а). Частицы данного типа в основном выделяются в приповерхностной зоне наплавленного покрытия и почти не встречаются в средней зоне.

2. Частицы дендритной морфологии (Д, рис. 1 а). В зависимости от режимов обработки возможно выделение дендритов различного типа. Обычно дендриты имеют оси первого и второго порядка, также наблюдаются оси третьего и более высоких порядков. В удаленных от поверхности объемах наплавленного слоя карбидные частицы данного типа вытягиваются, а оси первого порядка становятся более тонкими. При этом размеры дендритных кристаллов в основном соизмеримы с размерами зерен матричной фазы.

3. Мелкодисперсные частицы, распределенные по границам матричных зерен и выделяющиеся в виде цепочек (Э, рис. 1 *а*). Как правило, данные частицы наблюдаются вблизи зоны термического влияния и реже встречаются в первой и второй зоне наплавленного слоя. Данные частицы часто образует сплошную сетку по границам зерен и входят в состав эвтектики Ti-TiC.

Микротвердость упрочненного материала напрямую зависит от объемной доли карбидной фазы. Максимальное значение микротвердости (~800 HV) зафиксировано в зоне 1 (рис. 1 *а*), объемная доля карбида титана в которой достигает ~55 %. Снижение среднего значения микротвердости в зоне 2 обусловлено снижением объемной доли карбидной фазы до ~30 %. В зоне 3 содержание карбида титана уменьшается до ~14 % и микротвердость составляет ~350 HV.

Таким образом, при воздействии высокоэнергетического пучка электронов на обрабатываемый материал формируются упрочненные слои высокого качества, содержащие высокопрочные карбиды титана различной морфологии. Данный подход обеспечивает повышение микротвердости материала в 2 раза по сравнению с твердостью исходного титана.

Список литературы:

1. Lee J., Euh K., Oh J.C., Lee S. Microstructure and hardness improvement of TiC/stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation // Mater. Sci. Eng., A. – 2002. – V. 323. – P. 251–259.

2. Mul D.O. , Krivezhenko D.S., Lazurenko D.B., Lenivtseva O.G., Chevakinskaya A. A. Structure and Properties of Coatings Obtained by Electron-Beam Cladding of Ti+C and Ti+B_4C Powder Mixtures on Steel Specimens at Air Atmosphere // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 778–783.

3. Голковский М.Г., Полетика И.М., Салимов Р.А. Электронно-лучевая наплавка покрытий на титановые сплавы // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 1. – С. 56–64.

4. Yun E., Lee K. , Lee S. Improvement of high-temperature hardness of (TiC, TiB)/Ti-6Al-4V surface composites fabricated by high-energy electron-beam irradiation // Surf. Coat. Technol. – 2004. – V. 184. – P. 74–83.

5. Бурков П.В., Структурообразование, фазовый состав и свойства композиционных материалов на основе карбида титана : учебное пособие. – Томск : Изд-во. Томского политехнического университета, 2011. – 190 с.

6. Lenivtseva O., Golovin E., Samoylenko V., Mul D., Golovin D. Structure and properties of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium substrate // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 784–789.

7. Кипарисов С.С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. – Москва : Металлургия, 1987. – 216 с.

8. Zhang K., Zou J., Li J., Yu Z., Wang H. Surface modification of TC4 Ti alloy by laser cladding with TiC+Ti powders // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – V. 20. – P. 2192–2197.

9. Farayibi P.K., Folkes J., Clare A., Oyelola O. Cladding of pre-blended Ti–6Al–4V and WC powder for wear resistant applications // Surface and Coatings Technology. – 2011. – V. 206. – P. 372–377.

10. Courant B., Hantzpergue J., Benayoun S. Surface treatment of titanium by laser irradiation to improve resistance to dry-sliding friction // Wear. – 1999. – V. 236. – P. 39–46.

11. Zhang K., Zou J., Li J., Yu Z., Wang H. Surface modification of TC4 Ti alloy by laser cladding with TiC+Ti powders // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – V. 20. – P. 2193–2197.

12. Savalani M.M., Ng C.C., Li Q.H., Man H.C. In situ formation of titanium carbide using titanium and carbon-nanotube powders by laser cladding // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258. – P. 3173–3177.

13. Ленивцева О.Г., Самойленко В.В., Голковский М.Г., Батаев И.А., Достовалов Р.А. Получение износостойких покрытий на титановых сплавах методом вневакуумной электронно-лучевой обработки // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2013. – № 3. – С. 103–109.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

О.Г. Волокитин, к.т.н., доц.,
В.В. Шеховцов, студент гр. 340
Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г.Томск, пл.Соляная,2,
тел.(3822)-650-478
E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Характерной особенностью нашего времени является интенсификация и глобализация воздействия человека на окружающую его природную среду, что сопровождается небывалыми ранее негативными последствиями этого воздействия. Концепция устойчивого развития нужна как система приоритетов в решении экологических проблем, как «инструкция», принятая международным сообществом для ответа на вопрос о том, что следует, а чего не следует делать для длительного благополучного существования и развития человечества.

На субъекты в нашей стране существенное негативное влияние оказывает высокая доля энергетических промышленных отходов. Огромные количества золы и шлака скопились в отвалах, занимающих ценные земельные угодья. Содержание золошлаковых отвалов требует значительных затрат. В то же время золы и шлаки тепловых электрических станций можно эффективно использовать в производстве

различных строительных материалов, что подтверждается многочисленными научными исследованиями и практическим опытом. Актуальность темы определяется особой ролью внедрения энергии низкотемпературной плазмы в энергетические производства в связи с принципиальным изменением условий функционирования предприятий электроэнергетической отрасли, развитием процессов реструктуризации энергетических объектов. Таким образом, применения плазменных технологий целесообразно развивать с учетом общенаучной системной методологии.

Целью настоящей работы является – проведение исследований по получению расплава из силикатсодержащих отходов, представляющего собой золошлаковые отходы и продукты сжигания горючих сланцев.

Химический состав исходных материалов показывает, что преобладающими в их составе являются оксиды кремния и алюминия. Расплавы с высоким содержанием SiO_2, полученные при воздействии на них высокотемпературных источников энергии при охлаждении переходят в стеклообразное состояние.

Таблица 1. Химический состав исходных сырьевых материалов

Материал	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Прочие	Модуль кислотности, Мк*
Продукты сжигания сланцев	61,59	23,36	7,91	1,60	1,27	4,27	29,59
Золошлаковые отходы	51,16	34,57	3,62	8,33	0,91	1,41	9,28
* модуль кислотности, $M_K = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$;							

Анализ данных (табл. 1) показал, что повышенное содержание SiO_2 в золошлаковых отходах и продуктах сжигания сланцев определяет высокую температуру получения расплавов.

Для получения высокотемпературного силикатного расплава использовалась электроплазменная установка [1]. Теплоносителем в установке служит поток плазмообразующего газа, который в виде высокотемпературной струи истекает из выходного сопла плазмотрона. Струя низкотемпературной плазмы поступает в рабочий объем воодоохлаждаемой плавильной печи для реализации плавления тугоплавкого силикатного сырья. Использование конструкции дозирующего устройства со шнековым питателем обеспечивает введение сырья в область горения плазменной дуги.

В процессе получения расплава из силикатсодержащих отходов [2-4] выделяют несколько стадий фазовых превращений: дегидратация, силикатообразование, гомогенизация и охлаждение со скоростью, предотвращающей процессы кристаллизации. Плазменный нагрев существенно влияет на термические преобразования в материале на всех стадиях обработки. Под действием энергии плазмы на начальной стадии (300-600 К) испаряется свободная вода, дегидратация происходит при резком повышении температуры (термическом ударе). Влага удаляется не только в парообразном, но и в жидком виде. Далее происходит

плавление материала(1600-2100 К), при этом растут количество и глубина дефектов кристаллической решетки минералов. В процессе нагрева силикатного расплава его температура увеличивается до 2200-2700 К, при этом расплав под действием высококонцентрированных тепловых потоков гомогенизируется. Газообразование, газовыделение и гомогенизация протекают в интенсивном режиме (расплав кипит). При этом электропроводность расплава способствует увеличению его температуры за счет Джоулева нагрева (часть тока проходит по расплаву).

После проведения экспериментов по получению высокотемпературных силикатных расплавов с помощью энергии низкотемпературной плазмы был проведен ИК–спектроскопический анализ полученных продуктов плавления.

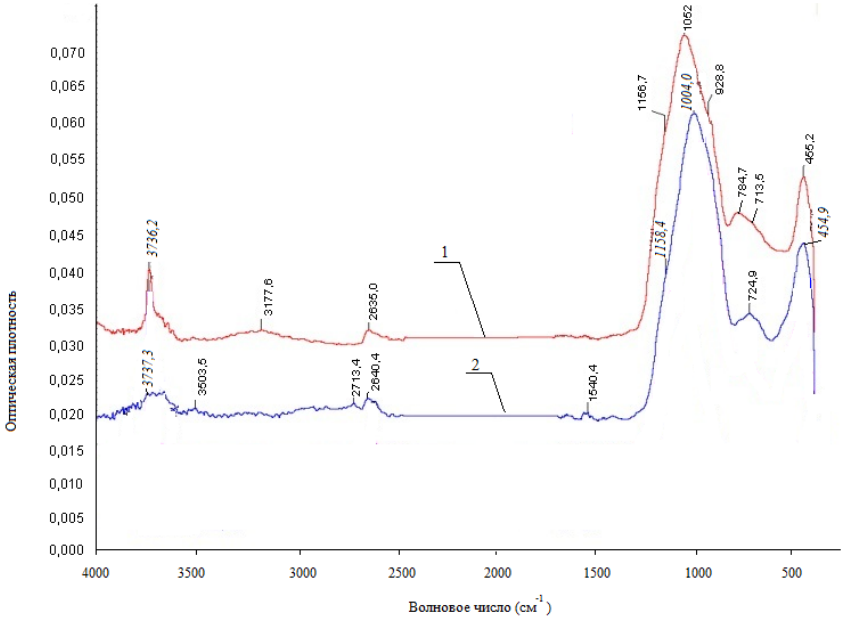


Рис. 1. ИК-спектры поглощения стекол полученных из:
1 – золы ТЭЦ; 2 – продукта сжигания горючих сланцев.

Анализ таблицы 2 показал, что основные дискретные полосы поглощения, относятся к деформационным колебаниям связи Si-O-Si, к колебаниям кремнекислородных тетраэдров, а также к колебаниям связи Al-O-Al, для различных форм Al_2O_3 находящихся в различных полиморфных модификациях.

Таблица 2. Основные полосы поглощения ИК-спектров стекол.

Полосы поглощения	Волновое число, см$^{-1}$		Полосы поглощения	Волновое число, см$^{-1}$	
	Продукты сжигания сланцев	Зола		Продукты сжигания сланцев	Зола
Al-O-Al	454,9	455,2	Si-O-Si	1158,4	1156,7
Al-O-Al	–	–	Si-O-Si	1540,4	–
Si-O-Si	724,9	713,5	Al-O-Al	2640,4	2635,0
Si-O-Si	–	784,7	Al-O-Al	2713,4	–
Al-O-Al	–	928,8	Al-O-Al	3503,5	–
Si-O-Si	1004,0	1052,0	Al-O-Al	3737,3	3736,2

Комплексный анализ полученных ИК-спектров сырьевых материалов и продуктов их плавления показал, что исходные материалы неоднородны, т.к. они являются многокомпонентной физико-химической системой включающей в свой состав различные оксиды, что подтверждается минералогическим анализом, а продукты плавления характеризуются однородностью и упорядоченностью, т.е. процесс плавления сырьевых материалов обеспечил полную гомогенизацию расплава. На основании полученных результатов можно сделать вывод об однородности структуры продуктов плавления и расплавов, из которых эти продукты были получены.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 15-38-50068 мол_нр

Список литературы:

1. Волокитин О.Г. Тимонов Е.В., Волокитин Г.Г., Никифоров А.А., Чибирков В.К. Патент РФ №.2355651 Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава.

2. Volokitin O.G., Maslov E.A., Shekhovtsov V.V. Advanced Materials Research «Synthesis and Application of the perspective materials». Plasma technology of silicate melts obtaining in mineral fibers production. –. V. 880. – P. 233–236.

3. Volokitin O.G., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V. Applied Mechanics and Materials. Trans Tech Publications Switzerland. Technology for Plasma Treatment of Molybdenum Ore Tailings. – 2014. – V. 682. P. 515–518.

4. Volokitin O.G., Volokitin G.G., Shekhovtsov V.V. Physicochemical Processes at Plasma Treatment of Quartz-Feldspar Raw Materials // Advanced Materials Research. – 2015. – V. 1085. – P. 474–478.

СЕКЦИЯ 2

ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПО МЕТОДУ ЕДИНИЧНЫХ ЧАСТИЦ

Е.Е. Карепина, студент гр. 4Б13
А.Ю. Годымчук, к.т.н.
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-606-161
E-mail: karepina_ee@mail.ru

Промышленное производство и применение нанопорошков стремительно растет с каждым годом [1]. Прямым следствием роста производства является увеличение количества источников выделения наночастиц в окружающую среду и, следовательно, неизбежное взаимодействие частиц с естественной биотой. В настоящее время в литературе недостаточно данных по свойствам промышленных частиц, позволяющих прогнозировать и определять их потенциальное воздействие на гидросферу и ее организмы. Поэтому задача разработки методик и подходов, позволяющих изучить поведение промышленных нанопорошков в водных средах является актуальной.

В литературе рассматриваются в качестве перспективных методов исследования наночастиц **масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой по методу единичных частиц *(Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry, SP ICP-MS)***, который позволяет обнаруживать и характеризовать одновремено ионы и наночастицы в низких концентрациях [2]. Основной сложностью при исследовании реальных инженерных частиц является их высокая склонность к агрегации [3] и деградации с последующим растворением [4]. Поэтому целью настоящей работы было создание методики подготовки и исследования образцов методом SP ICP-MS.

Объектами исследования были выбраны промышленные наночастицы Ni (средний размер 100 нм, производство ОАО «Передовые порошковые технологии», Томск, Россия).

Для предотвращения появления агрегатов в исследуемой суспензии было использовано механическое разделение. Для реализации данного типа разделения готовились суспензии с высокой концентраций наночастиц: 100 мг нанопорошка добавлялись в 50 мл MilliQ воды (концентрация порошка составила 2 г/л).Полученые суспензии помезались в ультразвуковую ванну (Branson B5510) и обрабатывались ультразвуком при температуре 20°C на частоте 40 кГц в течение 60 минут. После обработки утразвуком суспензии подвергались гидродинамическому перемешиванию (Fisher Scientific™ Digital Vortex Mixer), 3000 об/мин в течение 1 минуты. Затем суспензии, перемешанные таким образом, помещались в центрифуру на частоте при температуре 20°C на частоте 4000 об/мин на 30 минут. После центрифугирования с помощью пипетки аккуратно отделялось 10 мл супентанта. Полученный супернатант разбавлялся в 10 раз с использованием MilliQ. Анализ проводился на приборе PerkinElmer NexION® 350X Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer.

Результаты показали, что для суспензии, подготовленной таким образом, уже в первые часы характерно высокое количество растворенного вещества, что затрудняет анализ и не позволяет анализировать мелкие частицы, интенсивность

сигнала которых меньше порогового значения растворенного вещества. Таким образом, распередение частиц получается не полным (оберзанным слева) и очевидно не достоверным.

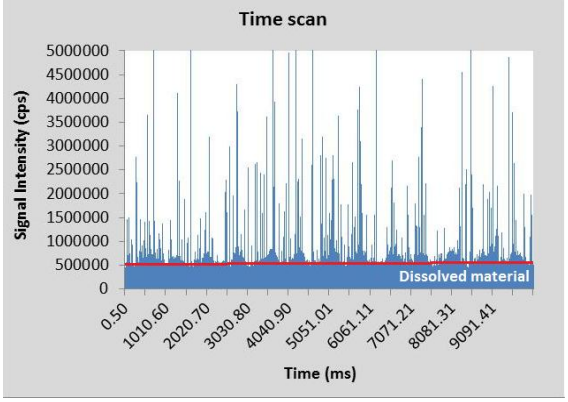


Рис.1. Интенсивность сигнала в процессе анализа до использования ионообменной колонки.

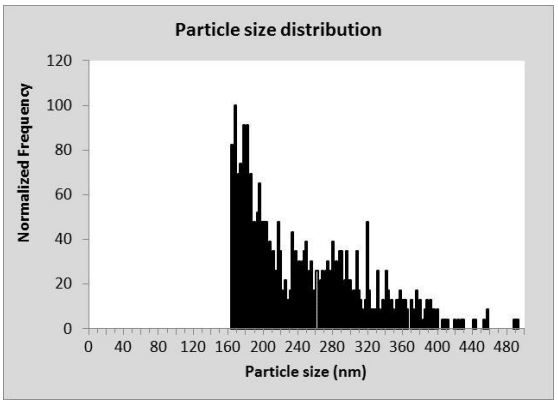


Рис.2. Распределение частиц по размерам до использования ионообменной колонки.

Для удаления растворенного вещества из образца перед анализом было решено использовать ионнообменную колонку [5], выполненную из стеклянной трубочки диаметом 5 мм и наполенную ионообменной резиной Chelex 100 ($R\text{-}CH_2N(CH_2COO^-)_2$). Вновь полученные результаты подтвердили, что часть распределения была скрыта вследсвтие шума растворенного вещества и что использование ионообменной резтны значительно улучшает результаты.

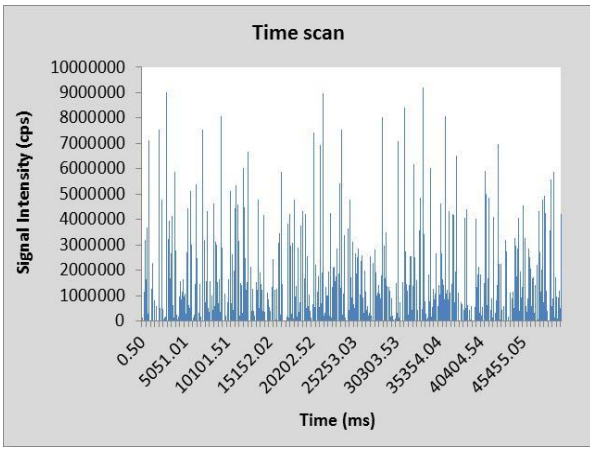


Рис. 3. Интенсивность сигнала в процессе анализа после использования ионообменной колонки.

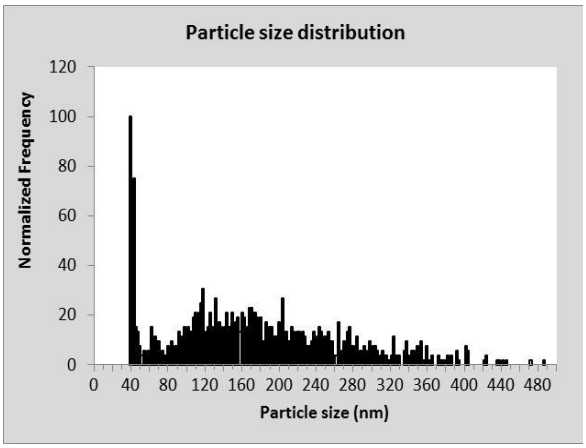


Рис. 4. Распределение частиц по размерам после использования ионообменной колонки.

Из полученных результатов видно, что исследуемые нанорошки очень полидисперны, размер части лежит в диапазоне от 40 до 480 нм. Разработанную метдику приготовления и исследования нанопорошков можно использовать для анализа методом SP ICP-MS, а также других типов дисперсионных анализов.

Работы выполнены при поддержке гранта Президента РФ (приказ №595 от 28 мая 2014 года), частично поддержаны грантом № 15-03-06528 Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы:

1. R.J.Aitken, M.Q.Chaudhry, A.B.A.Boxall, M.Hull. Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends // Occupational Medicine: Oxford Journals | Medicine & Health. – 2006. – V. 56. – P.300–306.
2. D.M. Mitrano, A. Barber, A. Bednar, P. Westerhoff, C.P. Higgins, J.F.Ranville, Silver nanoparticle characterization using single particle ICP-MS (SP-ICP-MS) and asymmetrical flow field flow fractionation ICP-MS (AF4-ICP-MS) // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2012. – V. 27. – P. 1131–1142.
3. D. Li, R.B. Kaner Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – P.968–975.
4. S.K. Misraa, A. Dybowska, D. Berhanu, S.N. Luoma, E. Valsami-Jones. The complexity of nanoparticle dissolution and its importance in nanotoxicological studies // Science of The Total Environment. – 2012. – V. 438. – P. 225–232.
5. M. Hadioui, C. Peyrot, K.J. Wilkinson improvements to single particle ICPMS by the online coupling of ion exchange resins // Analytical Chemistry. – 2014 – V. 86. – P. 4668–4674.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ ПРИ ФРИКЦИОННОМ КОНТАКТЕ AL И FE

Н.М. Русин, к.т.н, с.н.с.,
А.Л. Скоренцев, технолог, инженер
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск, просп. Академический, 2/4,
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30, тел.(3822)-286-962
E-mails: rusinnm@mail.ru; skoralexan@mail.ru

Введение. Алюминий является перспективным триботехническим материалом, поскольку обладает рядом полезных функциональных свойств. Однако номенклатура таких сплавов сильно ограничена [ГОСТ 14113-78] по причине склонности алюминия к схватыванию при сухом трении в паре со сталью. Как следствие, материал на участках схватывания вырывается из основы и переносится на сопряжённую поверхность, образуя там наросты. Большое их количество помимо ускоренного износа алюминиевого подшипника может привести к заеданию узла трения и поломке агрегата.

Однако согласно теории окислительного изнашивания [1], для любого склонного к окислению материала существует режим сухого трения с минимальной интенсивностью изнашивания, при котором скорость образования

оксидной плёнки не ниже скорости её разрушения. Алюминий активен по отношению к кислороду и в обычных условиях всегда покрыт оксидной плёнкой, следовательно, теория окислительного изнашивания может быть применена и к нему. Однако работ по исследованию триботехнических свойств алюминия в условиях сухого трения немного, поэтому целью настоящей работы является исследование формирующейся на сопряжённых поверхностях при сухом трении структуры и определение её связи с триботехническими характеристиками алюминия.

Материалы и методика исследования. Образцы из технически чистого алюминия имели размеры 3x3x8 мм. Их испытание на трение проводили в отсутствие смазки по схеме «палец-диск». Диск был изготовлен из закалённой малоуглеродистой стали марки Ст.45, имеющей твёрдость 47-49 единиц по шкале HRc. Использовался триботестер фирмы “Tribotechnic” (Франция), позволяющий измерять величину коэффициента трения в автоматическом режиме с заданной частотой. Для определения величины интенсивности изнашивания измеряли исходную и конечную высоту образца в мкм, и нормировали полученную разность на длину пути трения (м). Структуру и состав поверхностей трения изучали с помощью РЭМ марки LEO EVA 50 (ЦКП ИФПМ СО РАН) со встроенным микроанализатором.

Результаты и их обсуждение. Величину коэффициента трения определяли после прохождения образцом по стальному диску 150 м со скоростью 0.6 м/с. Как показали испытания (рис. 1 *а*), этого расстояния вполне достаточно для выхода на стационарный режим трения при малом давлении, не говоря уже об испытаниях при высоких давлениях. На рис. 1 *б* приведена зависимость величины коэффициента трения алюминия (μ) по сухой стали от давления, из которой следует, что максимальное его значение достигается при нагрузке около 9 Н ($P \approx 1$ МПа) и при дальнейшем росте нагрузки снижается.

Из приведённого графика следует, что при сухом фрикционном взаимодействии алюминия и железа действуют как минимум два механизма трения. Один преобладает при низких нагрузках и способствует увеличению величины μ с ростом давления на поверхности трения, другой действует при более высоких давлениях и вызывает снижение μ. В любом случае величина коэффициента трения не остаётся постоянной при изменении нагрузки, как предсказывает закон Амонтона-Кулона.

В современной трибологии принято считать, что на величину μ оказывают влияние механическое и адгезионное взаимодействие трущихся поверхностей: $\mu = \mu_d + \mu_a$. Первое слагаемое отражает потери на передеформирование поверхностных слоев материалов и важно для весьма шероховатых поверхностей и полимерных материалов, но для металлов с точностью до 1% деформационной составляющей μ_d можно пренебречь. Прочность адгезионной связи в общем виде определяется выражением $\tau = \tau_0+\beta\cdot p_r$, где p_r – фактическое давление в зонах контакта, а τ_0 и β – характеристики поверхностных слоев. Таким образом: $\mu_a= \tau_0/\rho_r+\beta$, т.е. при малых давлениях коэффициент определяется величиной τ_0, а при больших – β. При трении алюминия по сухой стали $\rho_r = 230$ МПа, $\tau_0 = 30$ МПа, $\beta = 0.043$, так что $\mu_a= 0{,}124$ [2].

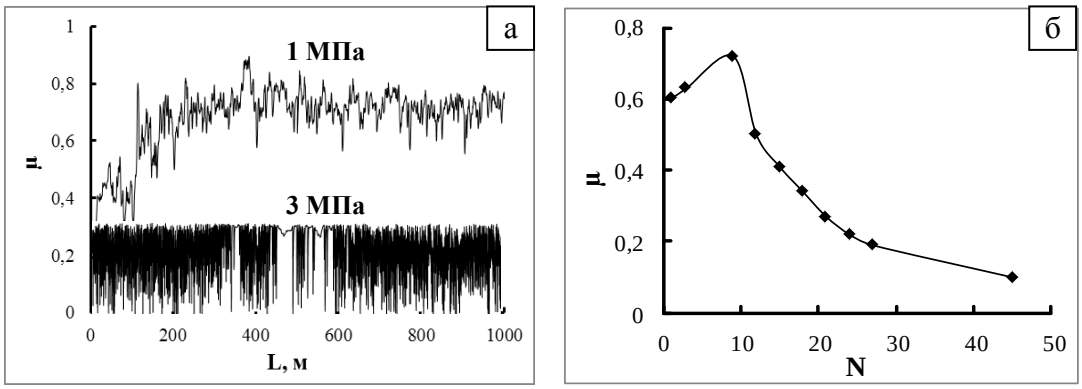


Рис. 1. Графики притирки (а) и изменения коэффициента сухого трения (б) Al по Fe.

Из рис. 1 *а* видно, что в начале испытаний при малой нагрузке коэффициент трения Al по стали действительно имеет низкое значение, однако по мере увеличения пути трения он растёт и достигает значения 0,72. Следовательно, в процессе трения свойства сопряжённых поверхностей контртел меняются.

На рис. 2 приведены фотографии поверхности трения алюминия, формирующиеся при малом (1 МПа) и большом (5 МПа) давлении. В первом случае поверхность трения содержит много изношенных участков, которые, по сути, не несут нагрузку, так как их дно расположено ниже плоскости контакта контртел. При более высоком давлении таких изношенных участков на поверхности трения гораздо меньше.

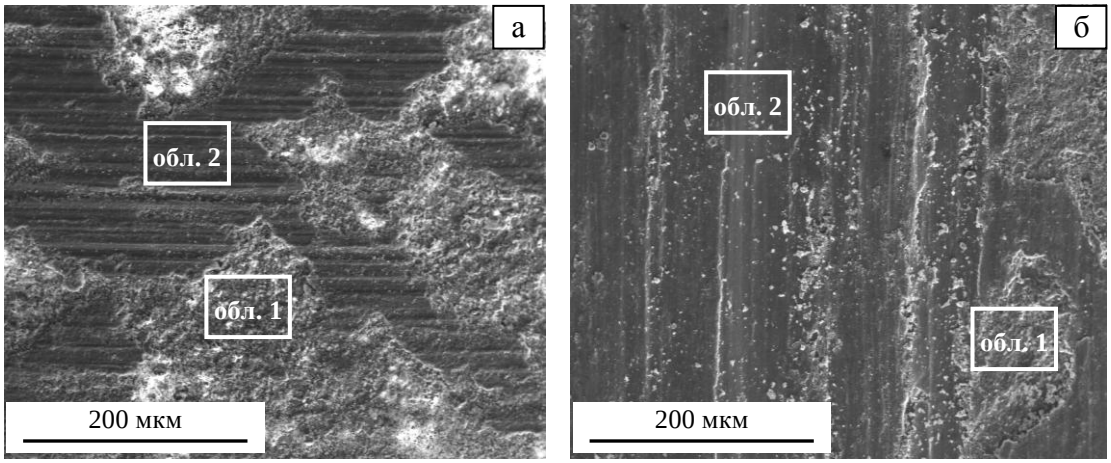


Рис. 2. Поверхности трения алюминия при давлении 1 (а) и 5 МПа (б).

Поверхность не разрушенных участков покрыта царапинами. Следовательно, при сухом трении алюминия по стальному диску имеет место и его абразивное изнашивание. При давлении 1 МПа царапины узкие и часто расположены, но становятся значительно шире и более пологими берегами при более высокой нагрузке. В основном царапины образованы не путём вдавливания и снятия микростружки твёрдыми расположенными на поверхности контртела выступами, а путём оттеснения ими материала при скольжении. Поскольку образец двигается по круговой траектории, то периодичность канавок указывает, что выступы не могут быть следами механической обработки стального диска.

Из таблицы 1 видно, что поверхность алюминия при сухом трении содержит очень большое количество кислорода. Это указывает на наличие толстого поверхностного слоя с оксидами. Твёрдость оксидов алюминия выше, чем твёрдость стального диска, поэтому они также карябают его поверхность. Об этом свидетельствует присутствие железа на поверхности алюминия (табл. 1).

Таблица 1. Элементный состав разрушенных (обл.1) и гладких (обл.2) областей (рис.2) на поверхности трения Al при различном давлении.

	1 МПа		3 МПа	
Состав, ат.%	обл. 1	обл. 2	обл. 1	обл. 2
O	55±5	45±2	50±2	43±2
Fe	12±1	5±1	11±1	3±2
Al	ост.	ост.	ост.	ост.

На рис. 3 представлены изображения поверхности дорожек трения на стальном диске, образовавшиеся при давлении 1 и 3 МПа. Видно, что на поверхности трения образуются наросты, которых в первом случае меньше, а их размеры не столь велики, как при более высоком давлении.

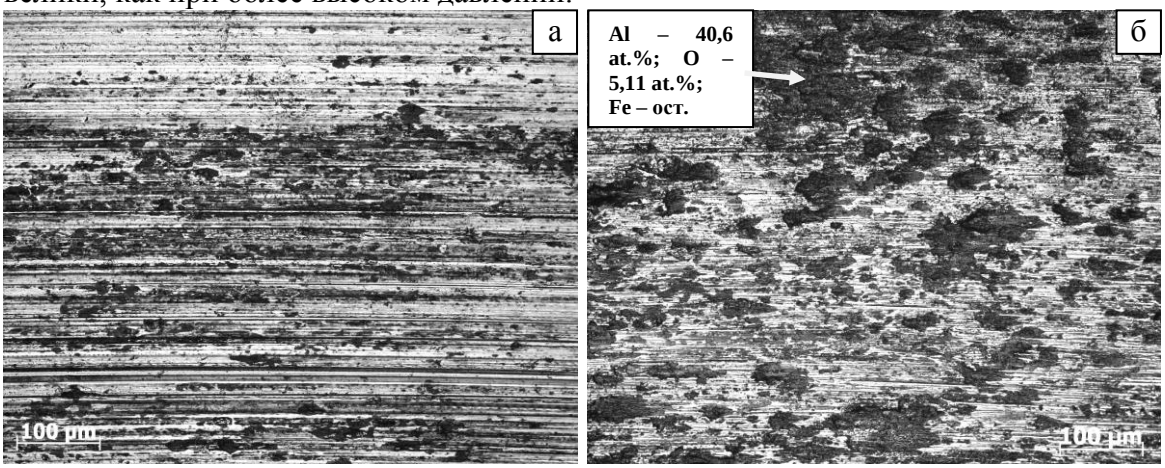


Рис. 3. Поверхность дорожек трения, образовавшихся при давлении 1 (а) и 3 МПа (б).

Одновременно, на дорожке трения также образуются и царапины, которые на стальном диске оставляют частицы, образовавшиеся вследствие разрушения поверхности трения алюминиевых образцов. Царапины более многочисленные и глубокие при малом давлении, когда наростов мало. То есть, последние служат своеобразной защитой поверхности контртела от абразивного воздействия частиц износа. Однако при этом усиливается также интенсивность их воздействия на поверхность Al, что способствует возрастанию изнашивания образцов от 0.1 до 0.8 мкм/м с ростом давления от 1 до 5 МПа [3].

Заключение. Из проделанной работы следует, что при сухом трении чистого алюминия по железу на стадии притирки на стальном образце образуются наросты, которые фактически замещают тип контакта “Al-Fe” на “Al-Al”, и особенности их эволюции определяют функциональные свойства алюминия.

Наросты вдавливаются в поверхность алюминия и деформируют её тем интенсивнее, чем выше приложенная нагрузка. Соответственно, интенсивность изнашивания алюминия растёт. Площадь, занимаемая наростами, также растёт с

повышением давления трения. Поверхность наростов сильно окислена, и схватывание их с алюминиевым образцом минимально, поэтому при увеличении площади наростов с ростом давления величина коэффициента трения снижается.

Экранирующее свойство наростов приводит к тому, что на стадии притирки образцов преобладающее влияние на величину μ оказывает схватывание, сопровождающееся адгезионным износом. Однако если приложенное давление высоко, то по мере увеличения числа и площади наростов и окисления их поверхности адгезионное изнашивание образцов сменяется усталостным изнашиванием.

Работа подготовлена в рамках выполнения программы СО РАН № III.23.2.4

Список литературы:

1. Костецкий Б.И. Сопротивление изнашиванию деталей машин. – М., К.: Машгиз, 1959. – 479 с.
2. Буше Н.А. и др. Подшипники из алюминиевых сплавов. – М.: Транспорт, 1974. – 256 с.
3. Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Коростелева Е.Н. Исследование влияния структуры на триботехнические свойства самосмазывающихся материалов на примере композитов Al-Sn // Изв. вузов. Физика. – 2013. – № 7/2. – С. 321–327.

К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

А.В. Амосов, аспирант,
Н.В. Макарова, к.т.н., с.н.с.,
Е.А. Чусовитин, к.ф.-м.н., н.с.,
А.В. Непомнящий, инженер
Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г.Владивосток, ул.Радио 5
тел.(423)-231-04-39
E-mail: amosov.andrei@mail.ru

Разработанные уникальные технологии позволяют получать нанодисперсный кремнезем из природных термальных растворов полуострова Камчатка, как в виде водного золя, так и порошка. Первые исследования показали эффективность использования данного продукта в качестве добавки в композиционные материалы [1,2]. Наиболее результативный эффект использования такого минерального высокодисперсного компонента достигается за счет заполнения существенной части свободного объема микроструктуры. Таким образом, определение формы и размеры частиц микро- и нанокремнезема является не только научной, но и актуальной технологической задачей в процессе проектирования состава и контроля качества композиционных материалов.

Метод динамического рассеяния света (ДРС) был применен для исследования двух образцов водных нанодисперсий SiO_2 (ρ_1=1095 г/л; C_1=170 г/л и ρ_2=1022 г/л; C_2=45г/л). Определенная фракция из исходного образца, содержащего в общем случае частицы разных размеров, выделялась методом отмучивания [3]. В основе метода лежит принцип зависимости скорости осаждения мелких частиц из разбавленной суспензии в маловязкой жидкости, от размера и массы их агломератов. В результате образцы расслоились на четыре хорошо наблюдаемых невооруженным глазом фракции, из которых был произведен забор нанодисперсии, для дальнейшей регистрации размеров находящихся в них наночастиц, которая производилась ДРС методом с использованием алгоритма пространственного усреднения данных [4]. Полученные данные представлены на рис. 1, из которого видно, что средний размер агломератов варьируется от 488 до 16 нм для первого образца и с 220 до 12 нм для второго с ростом в сторону околодонных фракций.

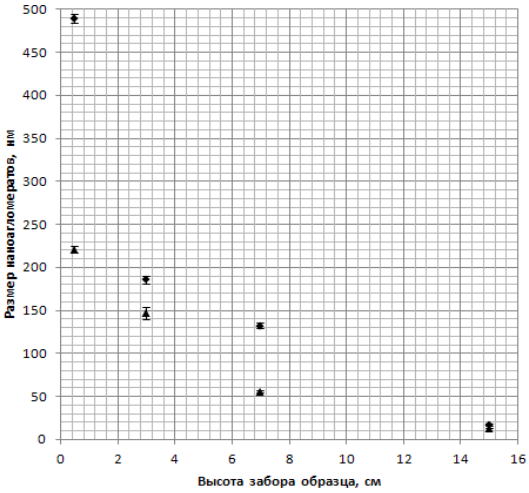
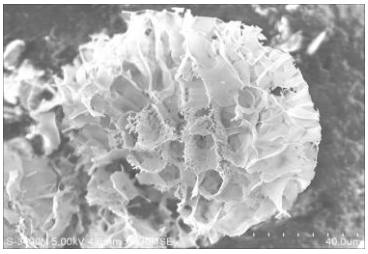


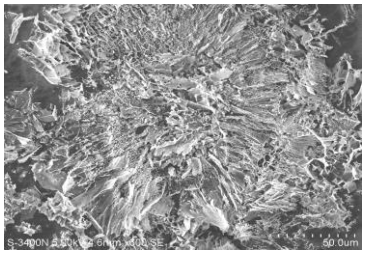
Рис. 1. Размер наноагломератов в различных слоях нанодисперсии:
♦ - первый образец, ▲ – второй образец.

Анализ полученных методом ДРС результатов показал большой разброс значений в обоих образцах нанодисперсий, поэтому были применены методы электронной микроскопии для более подробного исследования размеров и формы частиц.

На рис. 2 представлены изображения частиц порошка кремнезема, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), причем на первом изображении (рис. 2,а) показана микроразмерная структура, а на втором (рис. 2,б) – та же структура, разрушенная в процессе исследования с образованием наноразмерных объектов.



а)



б)

Рис. 2. Изображения частиц SiO_2, полученные СЭМ.

Форма и размеры частиц SiO_2, в порошках были исследованы с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ), результаты приведены на рис. 3. Анализ полученных 3D изображений показал, что большинство частиц выглядят очень плоскими, т.е. имеют чешуйчатую форму.

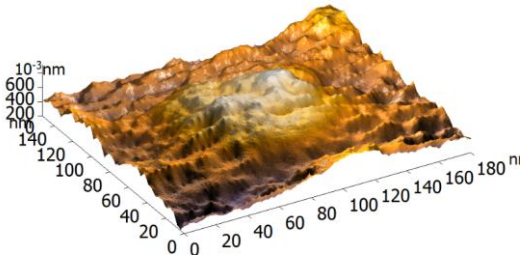


Рис. 3. Результаты исследования частиц SiO_2 методом АСМ.

Сравнительный анализ результатов исследования водных дисперсий и порошков показал, что в результате осаждения термальных вод получаются микроразмерные структуры размерами до 500 нм, которые впоследствии от механических и иных воздействий распадаются на наноразмерные частицы чешуйчатой формы. Таким образом, только комплексный подход к исследованию позволил выявить размеры и форму частиц кремнезема.

Список литературы:

1. Потапов В.В., Шитиков Е.С., Татаринов С.А., Портнягин В.Н., Зеленков В.Н., Лапин А.А. Применение нанодисперсного кремнезема для повышения прочности цементных образцов. // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 21. – № 9. – С. 50–58.

2. Потапов В.В., Туманов А.В., Закуржанов М.С., Сердан А.А., Кашутин А.Н., Шалаев К.С. Повышение прочности бетона введением наночастиц SiO_2 // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – №4. – С. 611–617.

3. Коленко Е.Л. Технология лабораторного эксперимента. Справочник. – СПб: Политехника, 1994. – 715 с.

4. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Ланцов А.Д., Краева Н.П. // Автометрия. – 2010. – Т. 46. – № 3. – С.95–100.

СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В СТРУКТУРАХ КРТ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ ПРИ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКЕ

Д.И. Горн, к.ф.-м.н., с.н.с.,
А.В. Войцеховский, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф.
Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36,
тел.(3822)-413-517
E-mail: gorn_dim@sibmail.com

В классических полупроводниковых источниках света увеличение значения рабочей длины волны и увеличение температуры приводят к экспоненциальному

падению квантовой эффективности за счёт быстрого повышения вклада безызлучательной Оже-рекомбинации по сравнению с излучательными переходами.

Для подавления этого эффекта, в частности, предпринимаются попытки создания ИК-излучателей на основе гетеропереходов II типа в материальных системах A^3B^5, где Оже-рекомбинация значительно подавлена за счёт пространственного разделения областей существования неравновесных электронов и дырок. Это позволяет надеяться на получение с помощью таких структур ИК-излучения при комнатной температуре. Однако пространственное разделение приводит к тому, что вероятность излучения в таких системах существенно уменьшается.

Наряду с этим, одним из перспективных направлений в данной научной области является применение в качестве активной области излучателя наноструктур с квантовыми ямами (КЯ) на основе узкозонного твёрдого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ), относящегося к материальной системе A^2B^6. Например, ещё в [1] было теоретически показано, что применение квантовых ям на основе КРТ может позволить снизить скорость безызлучательной Оже-рекомбинации в несколько десятков раз.

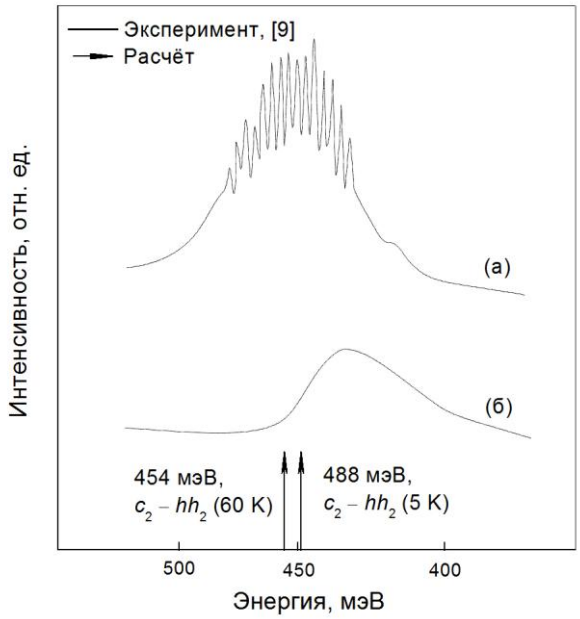


Рис. 1. Спектры спонтанного и стимулированного излучения 30-периодной МКЯ-структуры $Cd_{0,37}Hg_{0,63}Te$ (16,6 нм) / $Cd_{0,85}Hg_{0,15}Te$ (6 нм) при температуре ~60 К (а, стимулированное излучение) и 5 К (б, фотолюминесценция). Кривые – экспериментальные данные [9], стрелки – расчёт энергии переходов.

В данной работе мы рассмотрим имеющиеся на настоящий момент наработки по вопросу получения стимулированного излучения в ИК-диапазоне в структурах на основе КРТ с квантовыми ямами. Подобные исследования для фотолюминесценции были проведены нами ранее [2-4]. Также нами будет проведён анализ представленных в рассмотренных работах экспериментальных данных и по возможности будет дана интерпретация наблюдаемого излучения. В расчётах будет использована методика, описанная нами ранее в [5-8].

В одной из первых работ в данном направлении [9], выполненной группой сотрудников института Северной Каролины (США) представлены экспериментальные спектры наблюдения спонтанного и стимулированного излучения с максимумом спектральной характеристики на энергиях 436 мэВ и 452 мэВ соответственно. Авторами рассматривалась структура с множественными квантовыми ямами $Cd_{0,37}Hg_{0,63}Te$ (16,6 нм) / $Cd_{0,85}Hg_{0,15}Te$ (6 нм), состоящая из 30 периодов, выращенная методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Накачка в эксперименте осуществлялась Nd:YAG лазером в непрерывном режиме.

Стимулированное излучение наблюдалось при плотности мощности лазера накачки 3,4 кВт/см^2. При этом температура образца составляла величину более 60 К, что приводило к сдвигу максимума излучения на величину порядка 16 мэВ относительно максимума в режиме спонтанного излучения. Полученные в работе спектры представлены на рисунке 1.

Оценочный расчёт даёт следующие результаты. Наиболее близким по энергии к наблюдаемым линиям люминесценции является излуательный переход $c_2 \to hh_2$ между вторым уровнем размерного квантования электронов и вторым уровнем квантования тяжёлых дырок. Этот переход осуществляется на энергии 448 мэВ при температуре 5 К и 455 мэВ при температуре 60 К. Расчетное значение в хорошей степени согласуется с наблюдением при высокой температуре. Однако изменение температуры при расчёте не даёт сдвига наблюдаемой полосы на указанные авторами 16 мэВ. Это, возможно, связано с тем, что температура образца при плотности мощности лазера накачки 3,4 кВт/см указана неточно. Согласно оценкам сдвиг центра линии излучения на 16 мэВ должен наблюдаться при разогреве образца до температуры порядка 200 К.

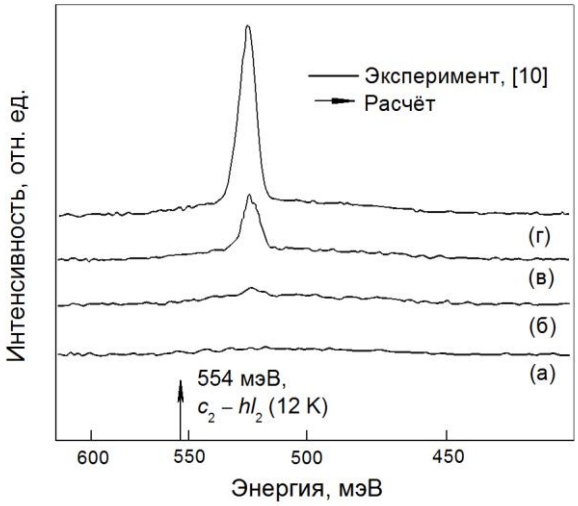


Рис. 2. Спектры стимулированного сизлучения 5-периодной МКЯ-структуры $Cd_{0,33}Hg_{0,67}Te$ (10 нм) / $Cd_{0,55}Hg_{0,45}Te$ (7 нм) при температуре 12 К при различной плотности мощности накачки. Кривые – экспериментальные данные [10], стрелки – расчёт энергии переходов. Плотность мощности излучения накачки: а – 1,1 кВт/см^2, б – 2,2 кВт/см^2, в – 2,9 кВт/см^2, г – 4,4 кВт/см^2.

Авторами [10] рассматривалась структура с МКЯ $Cd_{0,33}Hg_{0,67}Te$ / $Cd_{0,55}Hg_{0,45}Te$ с толщиной ямы и барьера, соответственно, 10 и 7 нм. Структура с МКЯ, состоящая

из 5 периодов находится в центре волноводного слоя КРТ с составом $x = 0{,}33$ мол. дол., образующего резонатор в структуре. Чтобы избежать чрезмерного нагрева образца, возбуждение люминесценции в структуре осуществлялось импульсным Nd:YAG лазером с модулированной добротностью. На рисунке 2 представлены спектры излучения данной структуры при температуре 12 К. Расчёт в данном случае предсказывает переход $c_2 \rightarrow hl_2$ на энергии 555 мэВ между вторыми уровнями размерного квантования электронов и лёгких дырок.

Из рисунка видно, что генерация в структуре на энергии 526 мэВ начинает возникать при плотности мощности лазера накачки 2,2 кВт/см^2. Это говорит о том, что наблюдаемое излучение является стимулированным. Дальнейшее увеличение мощности накачки приводит к увеличению интенсивности наблюдаемой полосы излучения.

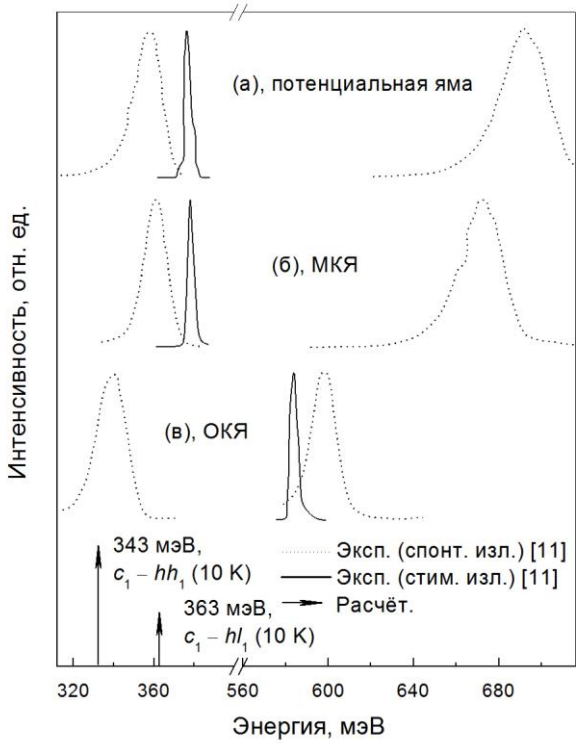


Рис. 3. Спектры спонтанного и стимулированного излучения трёх гетероструктур КРТ при температуре 10 К. Кривые – экспериментальные данные [11], стрелки – расчёт энергии переходов. а – структура с потенциальной ямой $Cd_{0,37}Hg_{0,63}Te$ (100 нм) / $Cd_{0,57}Hg_{0,43}Te$; б – структура с МКЯ $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Te$ (15 нм) / $Cd_{0,55}Hg_{0,45}Te$; в – структура с ОКЯ $Cd_{0,33}Hg_{0,67}Te$ (15) / $Cd_{0,50}Hg_{0,40}Te$.

В работе [11] описан порог лазерной генерации в структуре с МКЯ (образец b на рисунке 3), состоящей из 5 периодов $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Te$ (яма) / $Cd_{0,55}Hg_{0,45}Te$ (барьер) с толщиной ям и барьеров 15 и 10 нм, соответственно. В работе было проведено сравнение низкотемпературного (10 К) спонтанного и стимулированного излучения различных структур на основе КРТ. Накачка осуществлялась Nd:YLF лазером с рабочей длиной волны 1,047 мкм в непрерывном или импульсном режиме.

Для всех рассмотренных в работе образцов авторы наблюдали две полосы спонтанного излучения, соответствующие излучению в ямах и барьерах,

изображённые на рисунке пунктирными линиями. На рисунке излучение от активной области структуры (потенциальные или квантовые ямы) изображено в диапазоне 310-380 мэВ, а излучение от барьерных слоёв – в диапазоне 580-700 мэВ.

Для образца *b* энергия E_g материала ямы при температуре 10 К составляет величину 312 мэВ. При этом энергия линии излучения, составляющая величину порядка 360 мэВ, близка к энергии переходов в яме $c_1 \to hl_1$ (363 мэВ) и $c_1 \to hh_1$ (343 мэВ), что подтверждает природу наблюдаемого пика, как обусловленного переходами в КЯ. В результате сравнения спектров фотолюминесценции авторы отмечают важность явления переноса носителей из барьеров к ямам для обеспечения инверсной населённости, так как тонкие слои КРТ обладают слабым поглощением.

Все рассмотренные в данной статье публикации, посвящённые получению лазерного излучения в структурах с квантовыми ямами на основе КРТ, относятся к периоду 1989-1999 гг. Насколько известно авторам данной статьи, после этого работ в рассматриваемом направлении, описывающих результаты, отличные от приведённых выше, опубликовано не было. Исследования так и не дошли до получения приборно-ориентированной электролюминесценции и создания инжекционных лазеров, использующих все преимущества квантовых ям на основе КРТ.

Ослабление интереса к данной научной проблеме в 2000-х годах, вероятно, было сопряжено с технологической сложностью и дороговизной изготовления многослойных наноструктур на основе материала КРТ. В настоящее время эта ситуация существенно выправилась благодаря прорывному развитию метода МЛЭ, и приблизительно с 2008 года начали появляться новые работы в данном направлении – посвящённые исследованию фотолюминесценции в структурах КРТ с КЯ.

Список литературы:

1 Y. Jiang, M.C. Teich, W.I. Wang. Carrier Lifetimes and Threshold Currents in HgCdTe Double Heterostructure and Multiquantum-Well Lasers // J. Appl. Phys. – 1991. – V. 69 (10). – P. 6869–6875.

2 Voitsekhovskii A.V., Gorn D.I. Photoluminescence of HgCdTe heterostructures with multiple quantum wells // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2014. – V. 78. – № 10. – P. 1063–1066.

3 Gorn D.I., Voitsekhovskii A.V., Izhnin I.I. Photoluminescence Spectra of $Cd_xHg_{1-x}Te$ Quantum Well Heterostructures // Russian Microelectronics. – 2013. – V. 42. – № 8. – P. 525–528.

4 Voitsekhovskii A.V., Gorn D.I. Laser generation in the structures with CdHgTe quantum wells // Applied Physics. – 2014. – I. 5. – P. 5–10.

5 Voitsekhovskii A.V., Gorn D.I. Photoluminescence spectra of HgCdTe structures with multiple quantum wells // Russian Physics Journal. – 2015. – V. 57. – №. 10. – P. 1412–1422.

6 Voitsekhovskii A.V., Gorn D.I., Izhnin I.I., Izhnin A.I., Goldin V.D., Mikhailov N.N., Dvoretskii S.A., Sidorov Yu.G., Yakushev M.V., Varavin V.S. Analysis of the photoluminescence spectra of $Cd_xHg_{1-x}Te$ heteroepitaxial structures with potential and quantum wells grown by molecularbeam epitaxy / // Russian Physics Journal. – 2013. – V. 55. – № 8. – P. 910–916.

7 Voitsekhovskii A.V., Gorn D.I., Nesmelov S.N., Kokhanenko A.P. Energy-band diagrams and capacity-voltage characteristic of $Cd_xHg_{1-x}Te$-based variband structures calculated with taking into account the dependence of electron affinity on a composition // Opto-Electronics Review. – 2010. – V. 18. – № 3. – P. 241–245.

8 Voitsekhovskii A.V., Gorn D.I. Procedure of calculation for the photoluminescence spectra of $Cd_xHg_{1-x}Te$ structures with potential and quantum wells // Applied Physics. – 2013. – I. 5. – P. 5–9.

9 Giles N.C., Han J.W., Cook Jr. J.W., Schetzina J.F. Stimulated emission at 2.8 m from Hg-based quantum well structures grown by photoassisted molecular beam epitaxy // Applied Physics Letters. – 1989. – V. 55. – P. 2026–2028.

10 Mahavadi K.K., Sivananthan S., Lange M.D., Chu X., Bleuse J., Faurie J.P. Stimulated emission from $Hg_{1-x}Cd_xTe$ epilayer and $CdTe/Hg_{1-x}Cd_xTe$ heterostructuers grown by molecular-beam epitaxy // J. Vac. Sci. Technol. – 1990. – V. 8 (2). – P. 1210–1214.

11 Bleuse J., Magnea N., Pautrat J.-L., Mariette H. Cavity structure effects on CdHgTe photopumped heterostructure lasers // Semicond. Sci. Technol. – 1993. – V. 8. – P. 5286–5288.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМОСТИ КАЛЬЦИЙ-ДЕФИЦИТНОГО КАРБОНАТСОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА

До Ван Куи, студент,
Ле Нгок Нган, студент,
Доан Ван Дат, аспирант,
Ле Ван Тхуан, аспирант
ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, тел: (89040)-937-281,
E-mail: doquy93vp@gmail.com

Введение. Живые организмы могут создавать удивительные способы для получения различных неорганических природных биоматериалов [1]. Среди них особое значение имеет биоапатит, так как он является наиболее важным неорганическим компонентом твердых тканей у позвоночных [2, 3]. При создании материалов для замещения дефектов костной ткани естественно стремление приблизить структуру и свойства синтетического материала к таковым у биологической костной ткани. Ряд детальных исследований [4, 5] показал, что ГАП в живых организмах не находится в чистом виде, а всегда содержит в своей структуре примеси, преимущественно карбонат-ионы, благодаря их способности адаптироваться к постоянно меняющимся условиям внутренней среды. В основном можно считать, что апатит биологического происхождения соответствует нанокристаллическим кальций-дефицитным карбонатсодержащим гидроксиапатитом (КГАП).

Резорбтивная функция биоматериалов на основе гидроксиапатита имеет важное значение для успешного внедрения в организм [6, 7]. Они должны постепенно растворяться в межтканевой жидкости, а на их месте формируются новые костные

ткани. Поэтому скорость резорбции этих материалов в значительной степени характеризует эффективность их замещения новообразующими костными тканями. Известно, что введение карбонат-групп в структуру ГАП приводит к уменьшению его устойчивости к резорбции в слабокислой среде, что способствует ускорению процесса минерализации [8]. В связи с этим, при разработке КГАП была поставлена задача достичь близости его химического состава к биоапатиту и, тем самым, добиться оптимальных резорбционных свойств.

Целью данной работы является изучение биорезорбируемости синтетического нанокристаллического кальций-дефицитного карбонатсодержащего гидроксиапатита, имеющего максимальное подобие по структуре и химическому составу биоапатита.

Объекты и методы исследования. В данной работе нанокристаллический кальций-дефицитный карбонатсодержащий гидроксиапатит был синтезирован способом осаждения из водного раствора [9]. Процесс синтеза можно описать следующим уравнением:

$$(10\text{-}d)Ca(OH)_2 + (6\text{-}y)H_3PO_4 + y(NH_4)_2CO_3 = Ca_{10\text{-}d}(HPO_4)_x(PO_4)_{6\text{-}x\text{-}y},(CO_3)_x(OH)_{2+x+y\text{-}2d}$$

$$.nH_2O\downarrow + 2yNH_3\uparrow + (18\text{-}n\text{-}x\text{-}y)H_2O \qquad (1);$$

где y – степень замещения карбонат-ионов в кристаллической структуре ГАП; d – степень дефицита кальция.

Для проведения исследований были синтезированы образцы с мольными соотношениями Ca/(P+C) – 1.50; 1.56; 1.62. Этим образцам были присвоены индексы – КГАП 1.50; КГАП 1.56; КГАП 1.62 и КГАП 1.67, соответственно.

Определение удельной поверхности, объема и среднего размера пор материалов методом Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ) реализовалось на автоматизированной сорбционной установке TriStar II 3020 производства Micromeritics (США).

Биорезорбируемость полученных образцов КГАП определяли динамическим методом в ходе модельных реакций по растворению в слабокислой среде [10]. Ход определения: На аналитических весах взвешивали навески ГАП 0.1 г с точностью ± 0.001 г. Навески ГАП помещали в стаканы емкостью 100 мл, содержащие 50 мл дистиллированной воды. Затем к суспензиям порошков с постоянной скоростью перемешивания добавляли малые порции HCl 1.10^{-3} Н (0.05 мл/мин) и во времени регистрировали изменение значения pH (на pH-метре Mettler Toledo S20) и содержания ионов Ca^{2+} (на иономере ИПЛ-113 при использовании кальций-селективного электрода «ЭКОНИКС Ca») в растворе.

Результаты и их обсуждения. Результаты по определению удельной поверхности, объема и среднего размера пор методом бэт приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные объемно-поверхностные характеристики образцов кальций-дефицитного КГАП.

Образцы	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем пор, мл/г	Средний диаметр пор, нм
КГАП 1.50	184.3	0.41	8.7
КГАП 1.56	174.0	0.45	10.4
КГАП 1.62	164.0	0.44	10.8
КГАП 1.67	91.0	0.50	21.8

В результате проведенных экспериментов установлена тенденция возрастания величин удельной поверхности, уменьшения объема пор и среднего диаметра пор данных образцов по мере повышении степени дефицита кальция в структуре КГАП. Так, у образца КГАП с мольным соотношением Ca/(P+C)=1.50 удельная поверхность примерно в 2 раза больше, а объем пор и средний диаметр пор в 1.2 и 2.5 раза ниже соответственно по сравнению с образцом КГАП 1.67.

Практическая процедура оценки биорезорбируемости материала предполагает статический метод тестирования in vivo (измерение активность ионов Ca^{2+} по мере растворения материала в организме). Такая процедура требует довольно больших финансовых и временных затрат. В силу указанных обстоятельств был выбран динамический метод, позволяющий на доклинической стадии оценить биорезорбируемость в ходе выполнения относительно простых экспериментов in vitro. Динамика растворения образцов КГАП в слабокислой среде представлена на рис. 1.

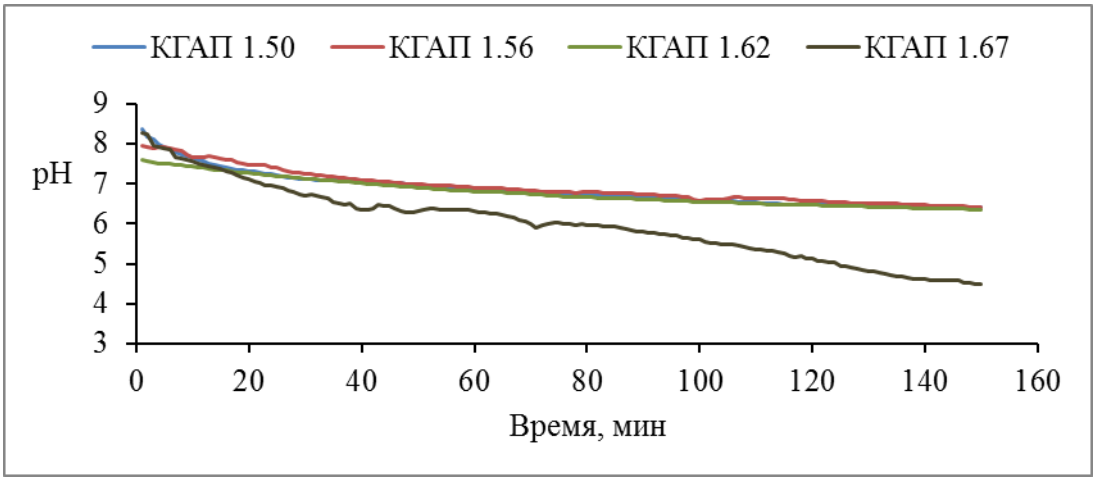


Рис. 1. Динамика растворения образцов КГАП в слабокислой среде

Следует отметить значительное различие растворимости у образца КГАП 1.67 и образцов КГАП 1.50-1.62. Минимальная растворимость наблюдается у образца КГАП 1.67. При этом образцы кальций дефицитного КГАП (КГАП 1.50-1.62) проявляют практически идентичный ход растворения в слабокислом растворе. Резорбируемость кальций дефицитного КГАП зависит не только от его структуры (в основном зависит степени дефицита по кальцию), но и от величины удельной поверхности. Для независимой оценки вклада степени дефицита исследуемых образцов КГАП были построены временные зависимости приведенной скоростей растворения образцов КГАП (рис. 2). Приведенную скорость растворения КГАП (w, ммоль.$л^{-1}$.$м^{-2}$.$мин^{-1}$) вычисляли на основе данных по определению изменения содержания ионов Ca^{2+} в ходе растворения изученных образцов в слабокислой среде:

$$w = \frac{\Delta C_{Ca^{2+}} .m}{\Delta t.S_{уд}} \qquad (2)$$

где ΔC_{Ca}^{2+} - изменение содержания ионов Ca^{2+} в ходе растворения, ммоль/л; Δt – изменение времени, мин; $S_{уд}$ – величина удельной поверхности (табл. 1), $м^2$/г ; m – масса навески, г.

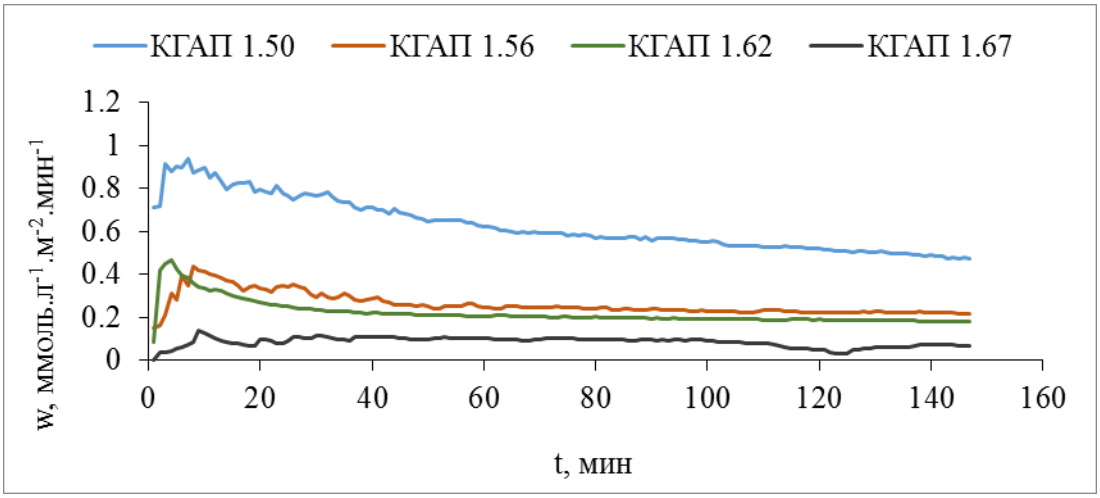


Рис. 2. Временные зависимости приведенных скоростей растворения образцов КГАП в слабокислой среде.

Данные кривые более объективно отражают вклад степени дефицита кальция в процесс резорбции (растворения). Отчетливо видно, что увеличение степени дефицита кальция в структуре приводит к получению более резорбируемых частиц КГАП. На начальных стадиях растворения (до 10 мин) наблюдается высокая начальная скорость растворения КГАП. Скорость растворения постепенно падает на следующих стадиях и затем КГАП продолжает растворяться практически с равномерной скоростью.

Список литературы:

1. Mann S., Biomineralization principles and concepts in bioinorganic materials chemistry // Oxford University Press: New York, USA, 2001. – 216 p.
2. Lowenstam H.A., Weiner S. On biomineralization // Oxford University Press: New York, USA, 1989. – 324 p.
3. Vallet-Regí, M., González-Calbet, J.M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues // Prog. Solid State Chem, 2004. – V. 32. – P. 1–31.
4. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of HA-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants // J. Mater. Res. Soc, 1998. – V. 13. – № 1. – P. 94–103.
5. А.Н. Гурин, Н.А. Гурин, Ю.А. Петрович. Карбонатгидроксиапатит как фактор структурно-функциональной организации минерализованных тканей в норме и при патологии. Перспективы применения в костнопластической хирургии // Журн. Стоматология. – 2009. – № 2. – С. 76–79.
6. Bohner M. Resorbable biomaterials as bone graft substitutes // Materials Today.– V. 13. – № 1–2. – P. 24–30.
7. Mathur K.K., Tatum S.A., Kellman R.M. Carbonated apatite and hydroxyapatite reconstruction // Arch. Facial. Plast Surg. – 2003. – V. 5. – № 5. – P. 379–383.
8. Баринов С.М., Комлев В.С., Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2005. – 204 с.

9. M.A. Trubitsyn, D.V. Dat, L.V. Thuan, N.P. Cao. Investigation of structural, crystallochemical and surface electrical properties of synthetic nano-sized calcium-deficient carbonated hydroxyapatite // Adv. Environ. Biol. – 2014. – V. 13. – № 8. – С. 23–27.

10. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Достижения в области кальций фосфатных биоматериалов // Российский Химический Журнал. – 2000. – Т. 44. – № 6. – Р. 32–46.

О ПОТЕНЦИАЛЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТКРЫТОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ С МОЛЕКУЛАМИ-КОМПОНЕНТАМИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Е.А. Тарасов,
Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 36,
E-mail: diomedIS@mail.ru

В работе [1] было показано, как от общих соотношений для потенциала Леннард-Джонса, которому авторы придали вид классического источника, получены выражения для плоской пластины, сферы и бесконечной тонкой нанонити. В данной статье рассмотрено потенциальное поле, создаваемое однослойной углеродной нанотрубкой. Построенное поле справедливо как для внутренней области трубки, так и для её внешней области.

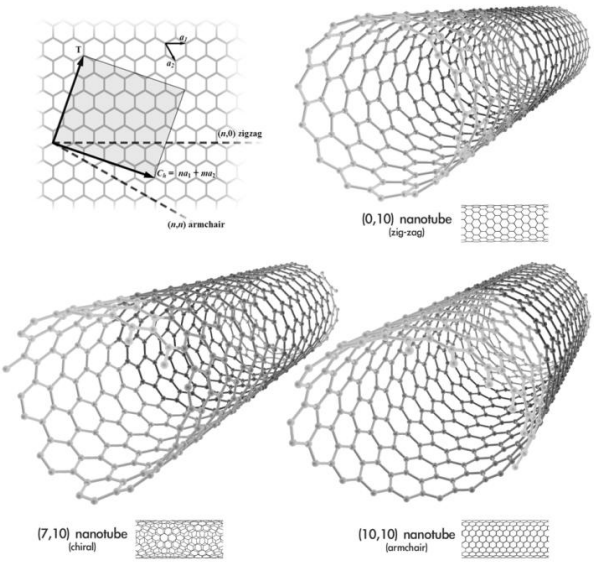


Рис. 1. Нанотрубки различной хиральности.

Углеродные нанотрубки представляют для задач фильтрации и адсорбции газов из смесей. С точки зрения построения модели, однослойная нанотрубка является объектом, один из линейных размеров которого много меньше двух других, и составляет значения порядка размера (диаметра) атома углерода. Это позволяет

рассматривать их как двумерные объекты. В работе [1] представлена модификация потенциала Леннарда-Джонса, имеющая интегрируемую особенность в нуле:

$$\Phi_1(\rho) = 4\varepsilon\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)\mathrm{th}\left[\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{11} - \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{5}\right] \tag{1}$$

где ρ – межатомное или межмолекулярное расстояние; σ, ε – параметры потенциала Леннарда-Джонса. Значения констант ε и σ, входящих в потенциал Леннарда-Джонса, для некоторых пар веществ приведены в следующей таблице.

Таблица 1. Константы потенциала Леннарда-Джонса.

Пары взаимодействующих молекул	Относительная глубина потенциальной ямы	Радиус влияния потенциала взаимодействия
C — C	ε/k = 51,2 [K]	σ = 0,3029 [нм]
He — He	ε/k = 10,2 [K]	σ = 0,257 [нм]
CH_4 — CH_4	ε/k = 148 [K]	σ = 0,38 [нм]

Если исследуемая система состоит из разнородных молекул (атомов), то для параметров ε и σ справедливы следующие правила усреднения Лорентца-Бертло (Lorentz-Berthelot mixing rule):

$$\sigma_{CH} = \frac{\sigma_{CC} + \sigma_{HH}}{2}, \quad \varepsilon_{CH} = \left(\varepsilon_{CC} \cdot \varepsilon_{HH}\right)^{1/2} \tag{2}$$

Попробуем найти интегральное силовое воздействие от открытой нанотрубки как отдельной структуры, являющейся кристаллической наночастицей.

В цилиндрических координатах $x = r\cos\varphi,\ y = r\sin\varphi,\ z = z$, квадрат расстояния между двумя точками (*M* и *M'*, где *M'* – точка на поверхности) есть:

$$\rho^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2 = r^2 + (r')^2 - 2rr'\cos(\varphi - \varphi') + (z - z')^2 \tag{3}$$

Потенциал (1) будем интегрировать по поверхности открытой нанотрубки, т.е. по боковой поверхности цилиндра, тогда с учетом (3) можно записать:

$$\int_S \Phi_1\left(\sqrt{r^2 + (r')^2 - 2rr'\cos(\varphi - \varphi') + (z - z')^2}\right) ds\,. \tag{4}$$

Если (4) умножить на плотность распределения источников силового взаимодействия (плотность распределения атомов углерода на поверхности трубки) $q = \dfrac{n}{S}$ (здесь *S* – общая площадь поверхности графеновой трубки, *n* – число атомов на этой поверхности, $q \approx 28$ нм$^{-2}$) и одновременно положить $r' = a$ – радиус нанотрубки, то получим выражение для потенциала воздействия от всех атомов углерода нанотрубки:

$$U(r,z) = aq\int_0^{2\pi}\int_0^{l} \Phi_1\left(\sqrt{r^2 + a^2 - 2ar\cos\varphi' + (z - z')^2}\right) d\varphi' dz'\,. \tag{5}$$

Здесь l – длина трубки. Причем, выражение (5) будет иметь размерность потенциала (энергии). Заметим, что если геометрические размеры нанотрубки l и a представлять в нанометрах, тогда с учетом размерности q, потенциал $U(r,z)$ будет определяться размерностью одного параметра ε. Выражение (5) еще модно переписать следующим образом:

$$U(r,z) = 4\varepsilon a q \int_0^{2\pi}\int_0^{l} \left(\frac{\sigma}{\rho}\right) \mathrm{th}\left[\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{11} - \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{5}\right] d\varphi' dz', \qquad (6)$$

где $\rho = \sqrt{r^2 + a^2 - 2ar\cos\varphi' + (z - z')^2}$.

Из (6) видно, что потенциал имеет ту же размерность, что и ε. Выражая ε в градусах Кельвина, получаем значения потенциала в той же величине. Т.к. результат интегрирования для осесимметричного объекта не должен зависеть от угла φ, и этот угол, в сущности, является координатой точки наблюдения, то в (4) целесообразно положить φ=0. Что и сделано в (5) и (6).

Имея потенциал нанотрубки (5), с помощью методов классической молекулярной динамики можно изучать проницаемость отдельной нанотрубки, а также проницаемость материалов, полученных компактированием однородных или разнородных трубок. Кроме этого, важными являются задачи по изучению сорбционных свойств нанотрубок. Из рис. 2 и 3 видно, что в центральной части нанотрубки имеется потенциальная яма с отрицательными значениями энергии взаимодействия. Наличие этой ямы означает возможность накопления молекул или атомов какого-либо вещества. Таким образом, приосевую зону трубки можно назвать сорбционной зоной.

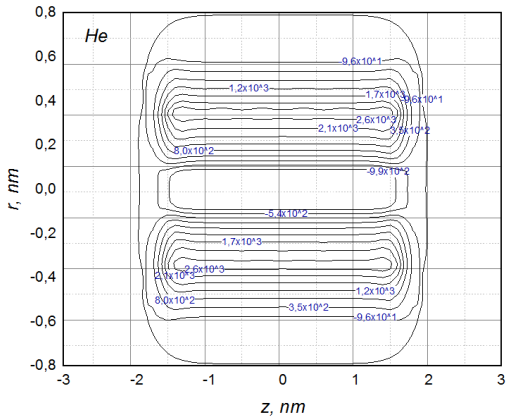


Рис. 2. Поле потенциала, выраженного в *K*°, созданное однослойной углеродной нанотрубкой относительно молекулы *He*.

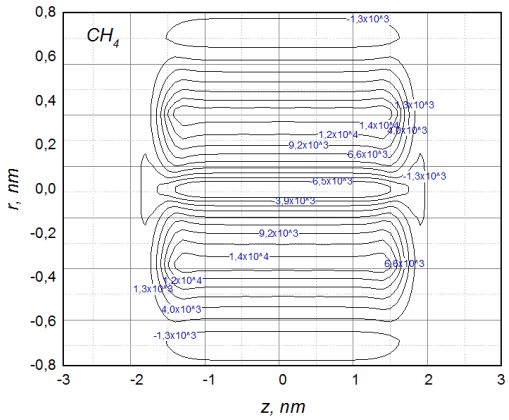


Рис. 3. Поле потенциала, выраженного в *K*°, созданное однослойной углеродной нанотрубкой относительно молекулы CH_4.

Так же имеется кольцевая сорбционная зона около внешней поверхности трубки. Все эти зоны сформированы силами притяжения потенциала Леннарда-Джонса, то есть силами дальнего действия. Для описания движения молекулы вещества в области потенциала, созданного нанотрубкой, используем следующую форму закона сохранения.

$$\frac{mV^2}{2}+U(0,z)=\frac{mV_0^2}{2}+U_0(0,z). \qquad (7)$$

На основе закона сохранения (7) построены зависимости скоростей молекулы на оси симметрии однослойной углеродной нанотрубки от осевой координаты при различных значениях радиуса трубки. Здесь индексом *«0»* отмечены значения величин на таком удалении от трубки, при котором $U_0(0,z)=0$, с учетом этого из закона сохранения (7) получим:

$$V(0,z)=\sqrt{V_0-2U(0,z)/m}. \qquad (8)$$

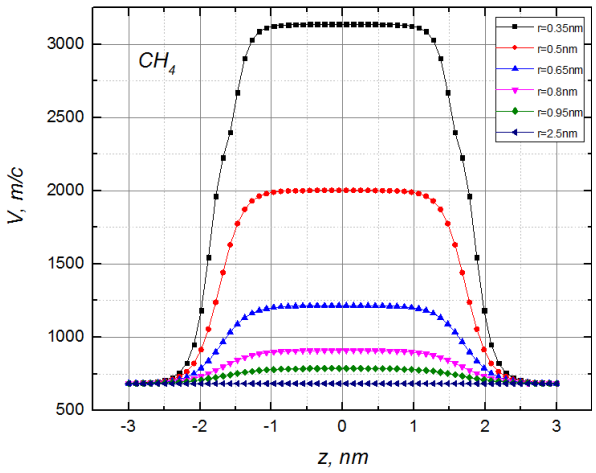


Рис 4. Зависимость скорости молекулы CH_4 на оси симметрии однослойной углеродной нанотрубки от осевой координаты при различных значениях радиуса трубки.

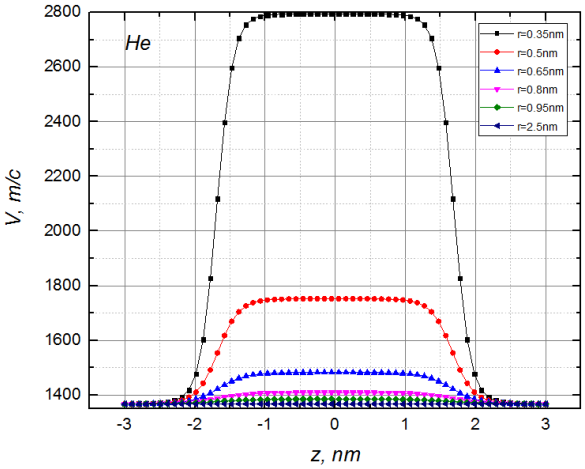


Рис 5. Зависимость скорости молекулы *He* на оси симметрии однослойной углеродной нанотрубки от осевой координаты при различных значениях радиуса трубки.

Попадая во внутреннюю область, молекулы продолжают свое движение, испытывая ускорение на участке до середины трубки и замедление после значения *z=0* (см. рис. 4,5) и выходят из трубки, имея значения скорости равное исходной величине. Существуют режимы (отвечающие малым значениям радиуса трубки) при которых определяющей является часть потенциала Леннарда-Джонса, отвечающая за отталкивание молекул. При таких режимах молекула вообще не может войти в трубку, то есть она является не проходимой для данного вещества.

Работа выполнена при поддержке программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета.

Список литературы:

1. А.М. Бубенчиков, М.А. Бубенчиков, А.И. Потекаев, Э.Е. Либин, Ю.П. Худобина Потенциальное поле углеродных тел как основа сорбционных свойств барьерных газовых систем // Известия ВУЗов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 4. – С.

2. A.I. Potekaev, A.M. Bubenchikov, M.A. Bubenchikov, New physical ideas and method of description and Calculation of resistance to motion of small Particles in a gaseous medium, Russian physics journal. – 2013. – V. 55 (12). – P. 1434–1443.

3. M.A. Bubenchikov, A.I. Potekaev, A.M. Bubenchikov, Three fundamental problems of molecular Statistics, Russian physics journal. 2013. – V. 56 (3). – P. 341–348.

4. M.A. Bubenchikov, A.I. Potekaev, A.M. Bubenchikov, Thermophoresis of ultrafine and nanosized Particles, Russian physics journal. 2013. – V. 56 (7). – P. 785–790.

5. M.A. Bubenchikov, A.I. Potekaev, A.M. Bubenchikov, A scheme for hydrogen evolution from natural gas, Applied Mechanics and Materials. – 2015. – V. 698. – P. 525–528.

6. M.A. Bubenchikov, A.I. Potekaev, A.M. Bubenchikov, Migration of nanoparticles in operating media of heat exchange systems, Applied Mechanics and Materials. – 2015. – V. 698. – P. 627–630.

ИМПУЛЬСНОЕ МАГНЕТРОННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ CU–MO–S

С.Ю. Жарков[2], аспирант,
М.П. Калашников[1,2],ведущий инженер,
А.Р. Сунгатулин[2], ведущий технолог,
В.П. Сергеев[1,2], д.т.н., профессор
[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, г.Томск, пр. Академический 2/4,
E-mail: retc@ispms.tsc.ru

Эксплуатация в открытом космосе спутниковых антенн, которые в условиях непрерывного вращения принимают слабые электромагнитные сигналы, требует создания электроконтактных пар трения (ЭКПТ), имеющих высокую электропроводность, низкий коэффициент трения и высокую износостойкость в отсутствии смазки [1]. Для изготовления щеток и контактных колец ЭКПТ применяются медные и серебряные сплавы, легированные различными элементами для снижения коэффициента трения, однако их износостойкость недостаточна. Актуальной задачей является поиск методов повышения срока эксплуатации ЭКПТ для перспективных космических аппаратов.

Твердосмазочные покрытия на основе дихалькогенидов тугоплавких металлов хорошо зарекомендовали себя в качестве антифрикционных систем в различных отраслях промышленности [2]. Этому способствует низкий коэффициент трения (аномально низкий в условиях вакуума), достаточно высокая термическая стабильность и хорошая воспроизводимость. Наиболее широкое распространение благодаря своим свойствам получил дисульфид молибдена [2-5]. Однако использование покрытий из чистого дисульфида молибдена в качестве смазки ЭКПТ проблематично из-за его относительно низкой электропроводности. Одним из возможных путей решения этой задачи представляется осаждение композитных покрытий на основе системы Cu–Mo–S, обладающих низким коэффициентом трения и высокой электропроводностью.

Данная работа посвящена изучению антифрикционных покрытий на основе системы Cu–Mo–S, осажденных методом импульсного магнетронного распыления.

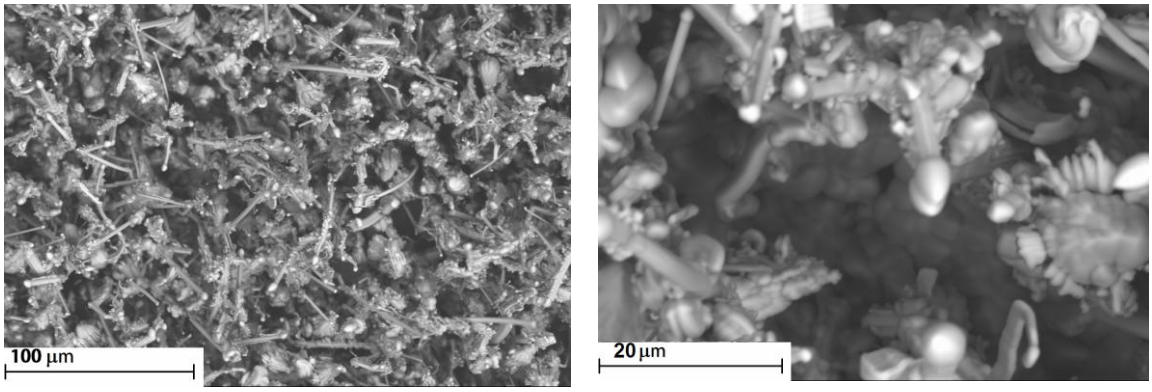
В качестве экспериментальных образцов использовались параллелепипеды из меди марки М1. Контртела в виде дисков диаметром 40 мм изготавливались из того же материала. Их рабочая поверхность механически шлифовалась и полировалась до величины шероховатости не хуже R_a = 0,63 мкм.

Покрытия на основе системы Cu–Mo–S осаждались в вакуумной установке УВН-05МД «Квант» при давлении аргона 0,3 Па. На магнетрон, оснащенный композиционной мишенью специальной конструкции, подавалось питание мощностью 0,4 кВт от импульсного биполярного источника с частотой повторения импульсов 50 кГц. Осаждение длилось в течение двух часов, в результате чего толщина покрытий достигала ~20 мкм.

Образцы испытывались на износ в оригинальной машине трения в атмосфере аргона по схеме «колодка–диск». Образец с покрытием прижимался к вращающемуся со скоростью 240 об/мин контртелу с нагрузкой 40 г. Испытания продолжались до тех пор, пока покрытие не разрушалось, и не начинали появляться медные частицы износа подложки. Износостойкость покрытия рассчитывалась как отношение времени износа к убыли массы покрытия. Коэффициент трения покрытия замерялся на машине для испытания материалов на трение и износ 2070 СМТ-1 на воздухе по схеме «колодка–диск».

Структурно-фазовое состояние образцов исследовалось методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе LEO EVO 50XVP, оба микроскопа оснащены спектрометрами INCAx-акта. С помощью этих спектрометров методами микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) изучался элементный состав покрытий.

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



а) б)

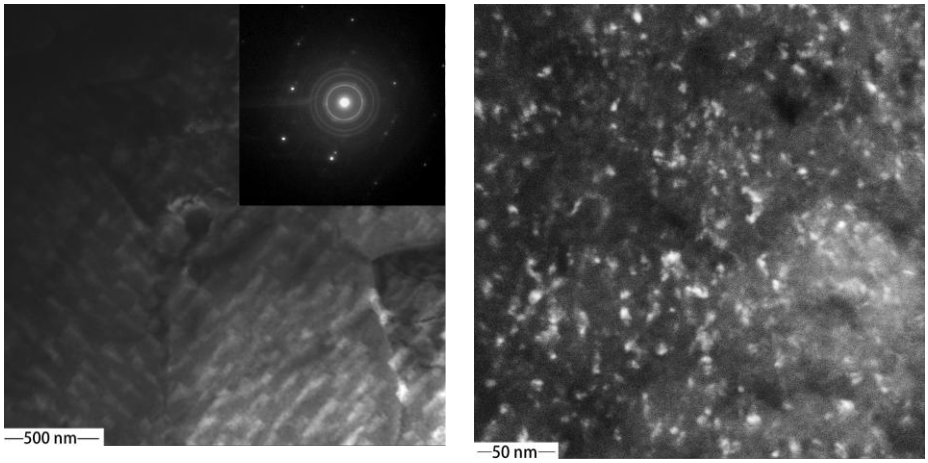
Рис.1. РЭМ-изображения композитного покрытия системы Cu–Mo–S, осажденных с помощью импульсного магнетронного распыления: а – изображение волокон, б – изображения глобул между волокнами.

Исследование методом ПЭМ поперечного сечения полученных покрытий показало, что обнаруженные глобулы состоят из смеси медных кристаллитов в форме квазикубоидов (рис.2а, светлые включения), со средним поперечным

размером ~60 нм и сульфидных наночастиц $Cu_2Mo_6S_8$ (рис. 2б, светлые включения) со средним размером ~8 нм. Каждая глобула заполнена наночастицами $Cu_2Mo_6S_8$, в объеме которой расположены медные квазикубоиды. Наблюдаемые методом ПЭМ волокна имеют нанокристаллическую структуру и состоят из тех же сульфидных нанозерен, которые присутствуют в виде включений в глобулах. Химический состав волокон композитного покрытия Cu–Mo–S, определенный методом МРСА с помощью ПЭМ, включает 52 ат.% (Cu) + 19 ат.% (Mo) + 29 ат.% (S), тогда как химический состав глобул – 99,1 ат.% (Cu) + 0,17 ат.% (Mo) + 0,73 ат.% (S).

Время износа медных образцов с покрытием на основе системы Cu–Mo–S в среде аргона в паре с медным контртелом до разрушения покрытия составило 115 часов. При этом убыль массы составила 5,5 мг, так что износостойкость системы увеличилась в ~71,7 раз по сравнению с аналогичными испытаниями образцов без покрытия. В качестве механизма такого повышения износостойкости из обсуждаемых в литературе может быть предложен следующий. В [2,4] сообщается, что при испытании на трение и износ твердосмазочных покрытий от них на контртело может переноситься тонкая слоистая пленка со слабым сопротивлением на сдвиг между слоями. Такая пленка была нами обнаружена методом РЭМ на рабочей поверхности контртела. Поскольку наши испытания проводились в условиях замкнутого контура трения, то эта пленка могла многократно переноситься с образца на контртело, тем самым облегчая процесс трения скольжения.

Средний коэффициент трения пары «образец с покрытием – контртело» на воздухе при испытании на машине 2070 СМТ-1 имеет величину ~0,27, в то время как коэффициент трения пары «медный образец без покрытия – контртело» составляет ~ 0,59 при тех же условиях, т.е. покрытие на основе системы Cu–Mo–S понижает коэффициент трения медной пары в два раза. В работах [2-4] сообщается, что в атмосфере вакуума или инертного газа коэффициент трения покрытия на основе MoS_2 на порядок ниже, чем при работе в атмосфере влажного воздуха. И действительно, при испытаниях на воздухе мы наблюдали более низкий эффект повышения износостойкости пары трения «образец с покрытием – контртело» – в ~ 7,9 раз.



а) б)

Рис.2. ПЭМ-изображения поперечного сечения глобул композитного покрытия на основе системы Cu–Mo–S: а–темнопольное изображение с микродифракционной картиной, б–темнопольное изображение с большим увеличением.

Таким образом, установлено, что при импульсном магнетронном осаждении композитных покрытий на основе системы Cu–Mo–S формируется сложная волокнисто-глобулярная структура. Глобулы этой структуры заполнены наночастицами $Cu_2Mo_6S_8$, в объеме которых расположены медные квазикубоиды, а волокна состоят из тех же наночастиц $Cu_2Mo_6S_8$. Испытания на износ показали многократное повышение износостойкости в результате образования смазывающей пленки на рабочих поверхностях образца и контртела.

Список литературы:

1. Авербух В.Я., Гамыгин К.А., Глускин Я.А. и др. Ферромагнитные электроконтактные материалы для многоканальных вращающихся контактных устройств//Электрические контакты. – Санкт-Петербург: С-ПбГПУ, 2002. – С. 148–150.
2. Baker C.C., Chromik R.R., Wahl K.J., Hu J.J., Voevodin A.A. Preparation of chameleon coatings for space and ambient environments//Thin Solid Films – 2007. – V. 515. – P. 6737–6743.
3. Chen Shu-xian, Feng Yi, Li Shu, Xie Yu-juan. Indluence of MoS_2 contents on sintering process and properties of Cu-MoS_2 composites //Journal of Materials Science and Engineering. – 2008. – V. 2.– №12. – С. 7–12.
4. Chromik R.R., Baker C.C., Voevodin A.A., Wahl K.J. In situ tribometry of solid lubricant nanocomposite coatings // Wear. – 2007. – V. 262. – P. 1239–1252.
5. Сергеев В.П., Воронов А.В., Сергеев О.В., Пушкарева Г.В. Трибологические свойства подшипниковой стали ШХ-15 с покрытием MoS_x после обработки пучком ионов молибдена // ФиХОМ. – 2005. – №6. – С. 38–42.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И МИКРОТВЕРДОСТИ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМ-НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕНОВОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ПРОКАТКИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Т.А. Козлова[1], студент гр. 4БМ32,
Е.В. Мельников[2], аспирант
Е.Г. Астафурова[2], д.ф.-м.н., доцент
[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055,
г.Томск, пр.Академический, 2/4
тел. (952)-889-30-05
E-mail: Tati21@inbox.ru

Введение. Аустенитная нержавеющая сталь является основным материалом, используемым в различных областях человеческой жизни. Некоторые современные материалы имеют преимущества по сравнению со сталью, но, несмотря на это, стали остаются одним из основных материалов для машиностроения, металлургии, авиации, буровых установок и др.[1-2] Таким образом, вопрос о модернизации механических, физических и технологических свойств сталей является, по-

прежнему, актуальным.

Аустенитные хромо-никелевые нержавеющие стали имеют высокие прочностные и пластические характеристики при комнатной температуре, и, по сравнению с другими сталями, имеют высокую устойчивость к коррозии [1-2]. Аустенитные хром-никель-молибденовые стали с высокими прочностными свойствами, необходимыми для конструкционных материалов, являются медицинскими сталями, поэтому вопрос об исследовании и модернизации их свойств также имеет большое значение. Есть много способов для изменения свойств стали, таких как отжиг, деформационное упрочнение, легирование, модификация поверхности и др. Деформационная обработка при низких температурах может способствовать развитию мартенситных превращений и двойникованию в сталях за счет уменьшения энергии дефекта упаковки [3]. Фазовые превращения и двойникование являются эффективными механизмами, способствующими упрочнению сплавов.

Целью данной работы являлось изучение влияния температуры прокатки на структуру, фазовый состав и микротвердость стабильной аустенитной стали 03Х17Н13М3 (аналог AISI 316L).

Материал и методы исследования. В качестве материала для исследования была выбрана коррозионностойкая сталь аустенитного класса 03Х17Н13М3. Образцы для испытаний вырезали на электроискровом станке в форме прямоугольных пластин с размерами 15×10×1,5 мм^3 из стали промышленной выплавки (закалка от 1100°С). Поврежденный при резке поверхностный слой на образцах удаляли химической чисткой в растворе: 2 части HNO_3 + 3 части HCl. Затем образцы подвергали механической шлифовке и электролитической полировке в растворе 25 гр CrO_3 + 210 мл H_3PO_4.

Образцы прокатывали до различных степеней обжатия (ε) 25, 50, 75 и 90% с использованием вальцов настольных электромеханических В–51. Прокатывали образцы, выдержанные при комнатной температуре (Т=300К) и охлажденные до температуры жидкого азота перед каждым циклом прокатки (далее прокатка при Т=77К).

Прочностные свойства (микротвердость) образцов изучали с помощью микротвердомера ПМТ-3 с механической нагрузкой Р=200г. Одноосное статистическое растяжение проводили на испытательной машине Instron 3369 при комнатной температуре со скоростью 4,2×10^{-4} с$^{-1}$. Образцы для растяжения вырезали в форме двойных лопаток из предварительно прокатанных пластинок.

Зеренную и дефектную структуру изучали методом анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ) с использованием сканирующих электронных микроскопов Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG при ускоряющем напряжении 30 кВ. Также использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ). Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили стандартными методами. Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием Cu K_α–излучения.

Результаты исследования. Анализ рентгенограммы (рис. 1 а) показал, что исходная структура исследуемой стали 03Х17Н13М3 – аустенит с параметром решетки а=3,6028Å. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составляет >200 нм, микродеформация кристаллической решетки – 7,3×10^{-4}. Средний размер зерна аустенита (рис. 1 *б*) – 14,3 мкм; границы зерен в основном большеугловые (разориентировки более 15º).

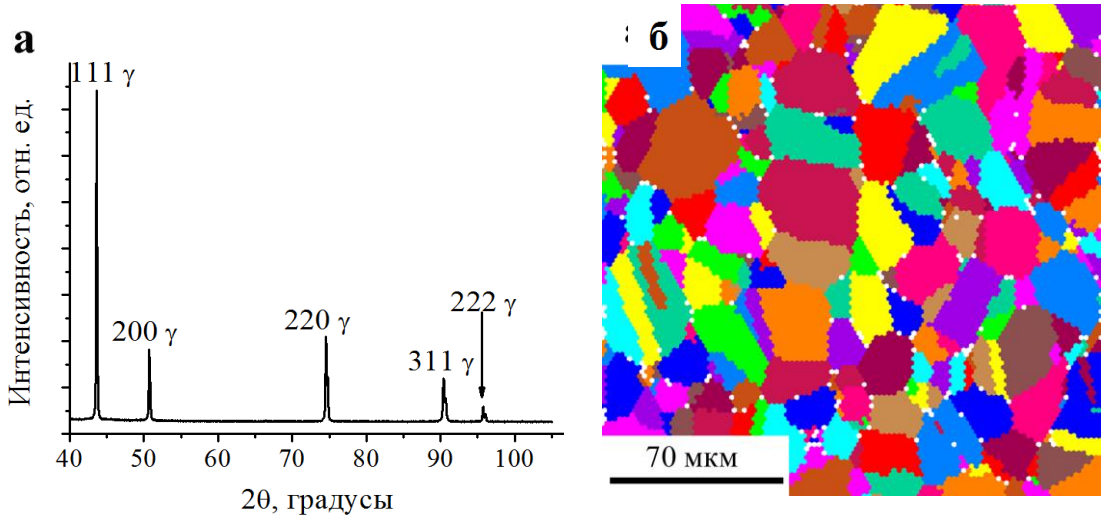


Рис. 1. Исходное состояние стали 03Х17Н13М3: а) рентгенограмма стали (рефлексы на рентгенограмме принадлежат γ-фазе); б) карта зеренной структуры, полученная методом ДОЭ.

Рентгенофазовый анализ образцов стали 03Х17Н13М3 после холодной прокатки показал, что деформация как при Т=300К, так и при Т=77К не вызывает фазовых γ–α', γ–ε превращений, на рентгенограммах наблюдаются рефлексы только от γ-фазы (рис. 2 *а, б*). Из анализа рентгенограмм следует, что размеры ОКР уменьшаются с деформацией до нескольких десятков нанометров, а микродеформация кристаллической решетки возрастает до величин ~10^{-3}.

Методом магнитофазового анализа было обнаружено формирование небольшой доли α'–мартенситной фазы в образцах прокатанных до при температуре жидкого азота (4,7%, ε=50%). Электронно-микроскопически наблюдали образование ε–мартенсита в структуре стали, прокатанной при обеих исследуемых температурах.

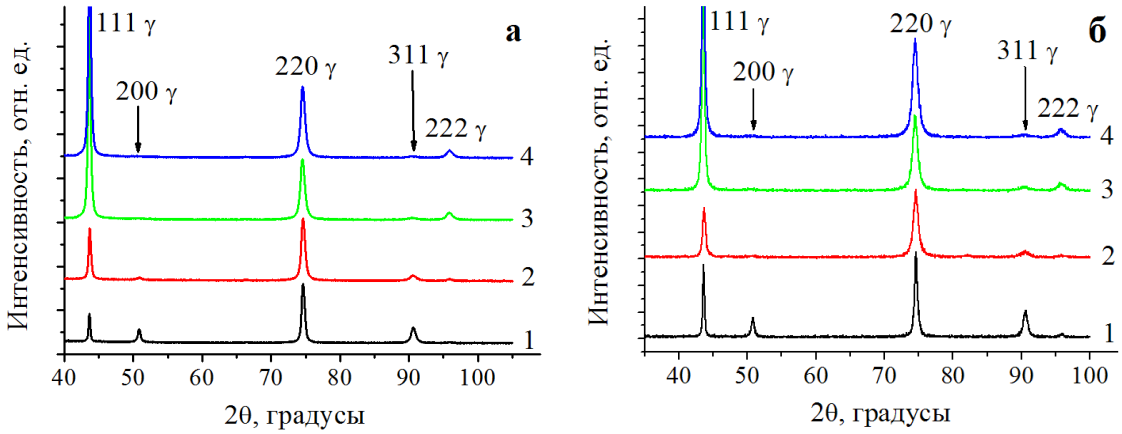


Рис. 2. Рентгенограммы для образцов стали 03Х17Н13М3 после прокатки: а) Т=300К; б) Т=77К; 1) ε=25%; 2) ε=50%; 3) ε=75%; 4) ε=90%.

Анализ ДОЭ-картин и ПЭМ-изображений показал, что структура аустенита после прокатки при Т=300К и Т=77К имеет ориентированный характер, реализуется деформация скольжением, механическим двойникованием и происходит

формирование полос локализованного течения различного масштаба, наблюдается фрагментация исходных аустенитных зерен. Из таблицы 1 видно, что после деформационной обработки со степенью осадки до ε=50% плотность дислокаций одинакова, т.е. понижение температуры прокатки не способствует увеличению плотности дислокаций.

Электронно-микроскопические данные свидетельствуют о том, что низкотемпературная прокатка приводит к образованию большего количества двойников, чем в стали после прокатки при комнатной температуре. Так же при увеличении степени деформации и при понижении температуры происходит уменьшение толщины двойниковых пластин, что способствует большему измельчению структуры и упрочнению (табл. 1).

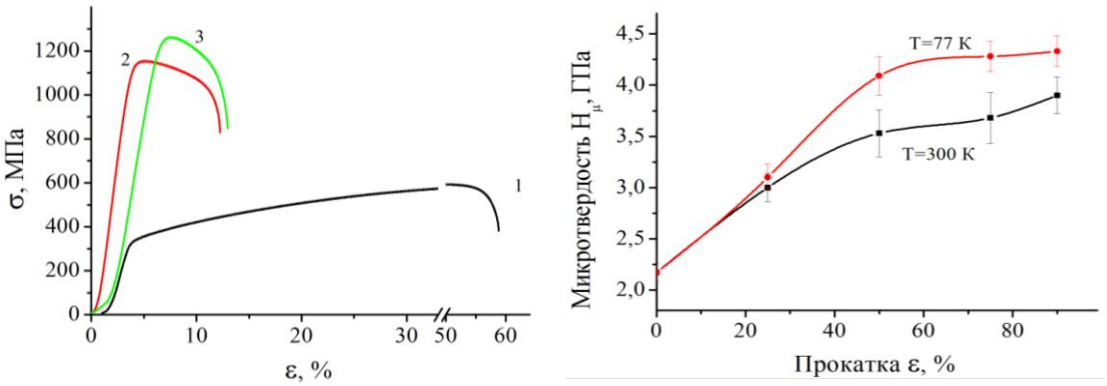
Таблица 1. Параметры микроструктуры и механические свойства стали после различных режимов обработки.

	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B, МПа	ε, %	ρ, $м^{-2}$	σ_ρ, МПа	$\rho_{t\omega}$, $м^{-1}$	t, нм
исх.сост.	340	595	54	$\sim10^{12}$	19	–	–
300K ε=25%	–	–	–	$0{,}4\times10^{15}$	370	2×10^6 (16×10^6)	96 (26)
300K ε=50%	1080	1155	9	$1{,}0\times10^{15}$	590	8×10^6	50
77K ε=25%	–	–	–	$0{,}7\times10^{15}$	480	7×10^6 (12×10^6)	22 (30)
77K ε=50%	1200	1260	7	$1{,}0\times10^{15}$	590	10×10^6	30

Понижение температуры прокатки способствует измельчению зерна и упрочнению стали, так предел текучести повышается от 340МПа (исходное состояние) до 1080МПа и 1200МПа после прокатки при температурах 300К и 77К соответственно. Предел прочности также увеличивается от 595МПа (исходное состояние) до 1155МПа и 1260МПа после прокатки при температурах 300К и 77К соответственно. При этом после прокатки пластичность снижается в 6 раз по сравнению с исходным состоянием стали (рис. 3 *а*, табл. 1). При пластической деформации происходит измельчение зерна, накопление дефектов кристаллического строения и рост внутренних напряжений, что приводит к описанным выше эффектам упрочнения при увеличении степени деформации.

Различие в упрочнении стали при разной температуре прокатки может быть вызвано несколькими факторами. Первый – плотность дислокаций, накопленных в структуре стали при деформации. Проанализировав полученные экспериментальные данные (табл. 1) можно сделать вывод о том, что плотность дислокаций слабо зависит от температуры прокатки. Высокая плотность дислокаций, сформированная в исследуемой стали при деформационных обработках, вносит одинаковый вклад в упрочнение, и, следовательно, не является фактором, влияющим на различие механических свойств. На основе данных по изменению плотности двойниковых границ, формируемых в результате пластической деформации в стали, можно предположить, что наблюдаемые различия в механических свойствах образцов стали, прокатанных при разных

температурах, обусловлены увеличением плотности двойников деформации при понижении температуры прокатки. Еще одним фактором влияющим на различие механических свойств является образование при прокатке при температуре жидкого азота α'–мартенситной фазы. Таким образом, понижение температуры прокатки способствует формированию более высоких прочностных свойств в стали 03Х17Н13М3 за счет увеличения плотности двойниковых границ и формирования мартенситной фазы, об этом свидетельствуют также данные по зависимости значений микротвердости от температуры прокатки (рис. 3 *б*).



а) б)

Рис. 3. а) кривые течения стали 08Х17Н14М2 в исходном состоянии (1) и после прокатки (ε=50%) при температурах Т=300К (2) и Т= 77К (3); б) микротвердость образцов стали 03Х17Н13М3 после различных режимов обработки.

Заключение. Холодная прокатка приводит к формированию в стали 03Х17Н13М3 разориентированной зеренно-субзеренной структуры с высокой долей двойниковых границ. Основными механизмами деформации стали выступают дислокационное скольжение, механическое двойникование и образование полос локализованной деформации. Понижение температуры прокатки и увеличение степени осадки способствует росту линейной плотности двойниковых границ.

Независимо от температуры прокатки, на рентгенограммах наблюдаются рефлексы только от γ–фазы, т.е. прокатка не способствует появлению заметного количества ε и α'–мартенсита, но методом магнитофазового анализа было обнаружено формирование небольшой доли α'–мартенситной фазы в образцах, прокатанных при температуре жидкого азота. Электронно-микроскопически наблюдали образование ε–мартенсита в структуре стали, прокатанной при обеих исследуемых температурах.

Прокатка приводит к повышению микротвердости, увеличению пределов текучести и прочности, снижению пластичности стали 03Х17Н13М3. Понижение температуры прокатки вызывает большие эффекты упрочнения, что вызвано увеличением плотности двойниковых границ и фазовыми переходами, активируемыми при температуре деформации 77К.

Список литературы.

1. H. Berns, V. Gavriljuk, S. Riedner. High Interstitial Stainless Austenitic Steels. – Springer, USA, 2013.

2. K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L.Lai. Recent developments in stainless steels // Materials Science and Engineering R. – 2009. – V. 65. – P. 39–104.

3. Лободюк В.А., Эстрин Э.И. Мартенситные превращения.– М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 352 с.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО НАНОПОРОШКА ALN-BN ИЗ СИСТЕМ «АЗИД НАТРИЯ – ГАЛОИДНЫЕ СОЛИ АЛЮМИНИЯ И БОРА»

Л.А. Шиганова, к.т.н., доцент,
И.А. Керсон, магистрант
Самарский государственный технический университет,
443100, г.Самара, ул. Молодогвардейская, 244,
тел.(846)-242-28-89
E-mail: schiglou@yandex.ru

Для получения нитридных композиций нано- и микропорошков перспективно использовать азидную технологию СВС (СВС-Аз). Эта технология основана на использовании азида натрия NaN_3 в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей различного состава [1].

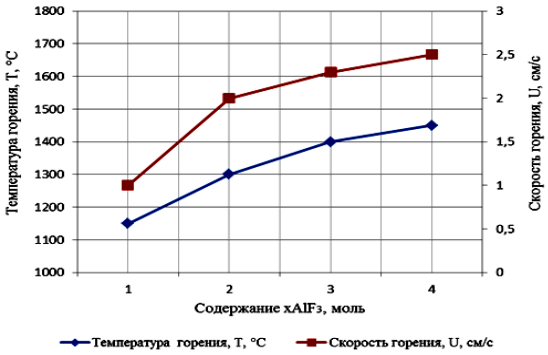
Нитевидные кристаллы нитрида алюминия являются одним из наиболее перспективных армирующих наполнителей для композиционных материалов. На основе нитрида алюминия марки СВС была создана новая высокотемпературная диэлектрическая керамика. Нитрид бора применяется для получения высокоогнеупорных материалов, армирующих волокон, как полупроводниковый материал, сухая смазка для подшипников, поглотитель нейтронов в ядерных реакторах.

Известно, что свойства керамики на основе индивидуальных нитридов алюминия и бора заметно различаются. Поэтому свойства керамики на основе композиционных материалов с применением этих нитридов будут значительно различаться. Например, при использовании одноименных композиций, но с различным содержанием нитридных фаз, например, AlN/BN=90/10 и AlN/BN=10/90, свойства материала будут различными. В первом случае материал будет обладать больше теплопроводными свойствами, а во втором случае – повышенной твердостью. Вследствие этого и применение этих композиций будет различным [2].

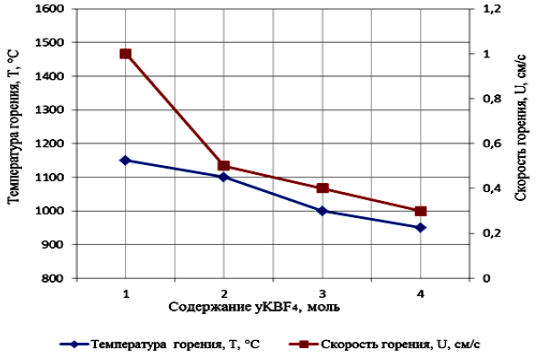
Проведение синтеза нитридной композиции AlN-BN в режиме СВС-Аз, измерение линейных скоростей и максимальных температур горения проводились в лабораторном реакторе СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4,5 литра.

На рис. 1 представлены зависимости температуры и скорости горения от соотношения компонентов в системах «азид натрия – галоилные соли алюминия и бора» для получения нитридной композиции AlN-BN.

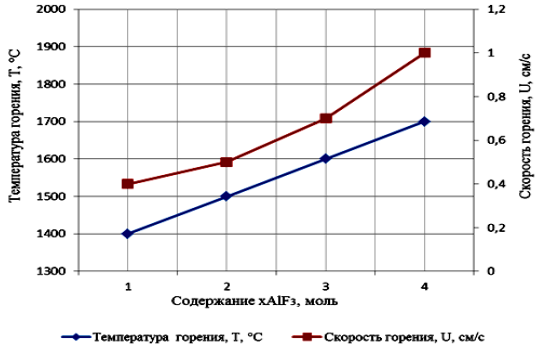
Известно, что при азотировании пудры алюминия образование AlN начинается уже при температуре 400 °С, при 500-600 °С в нитрид переходит до 15-20 % пудры Al, но для получения качественного продукта, полностью проазотированного, в печной технологии из элементов необходима температурура 1200 ^{o}С для AlN и 1500 ^{o}С для BN [3].



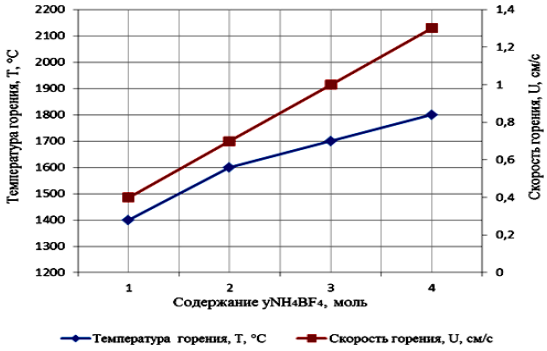
а)



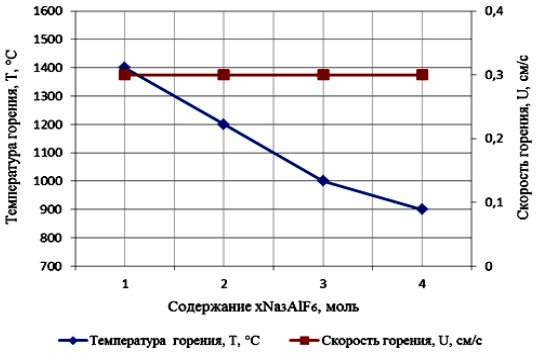
б)



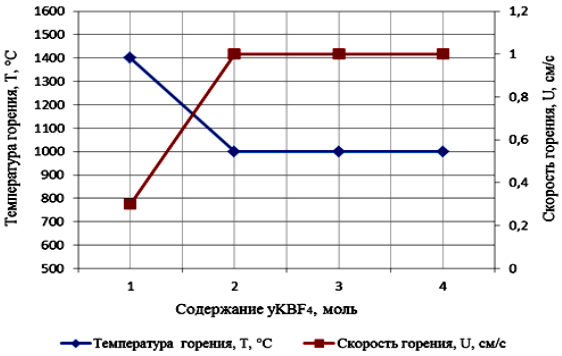
а)



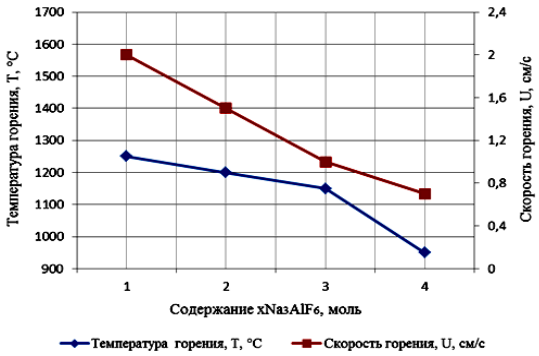
б)



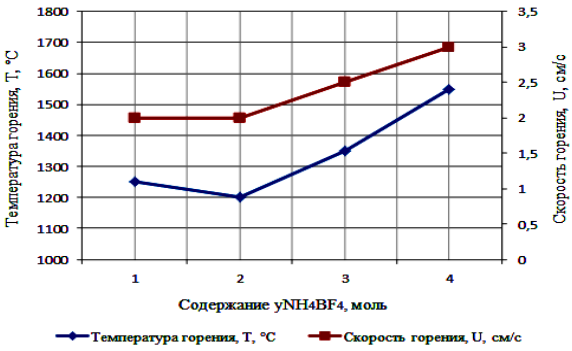
в)



г)



д)



е)

Рис. 1. Зависимости температуры и скорости горения от соотношения компонентов в системах: а) «xAlF$_3$-NaN$_3$-KBF$_4$»; б) «AlF$_3$-NaN$_3$-yKBF$_4$»; а) «xAlF$_3$-NaN$_3$-NH$_4$BF$_4$»; б) «AlF$_3$-NaN$_3$-yNH$_4$BF$_4$»; в) «xNa$_3$AlF$_6$-NaN$_3$-KBF$_4$»»; г) «Na$_3$AlF$_6$-NaN$_3$-yKBF$_4$»; д) «xNa$_3$AlF$_6$-NaN$_3$-NH$_4$BF$_4$»; е) «Na$_3$AlF$_6$-NaN$_3$-yNH$_4$BF$_4$».

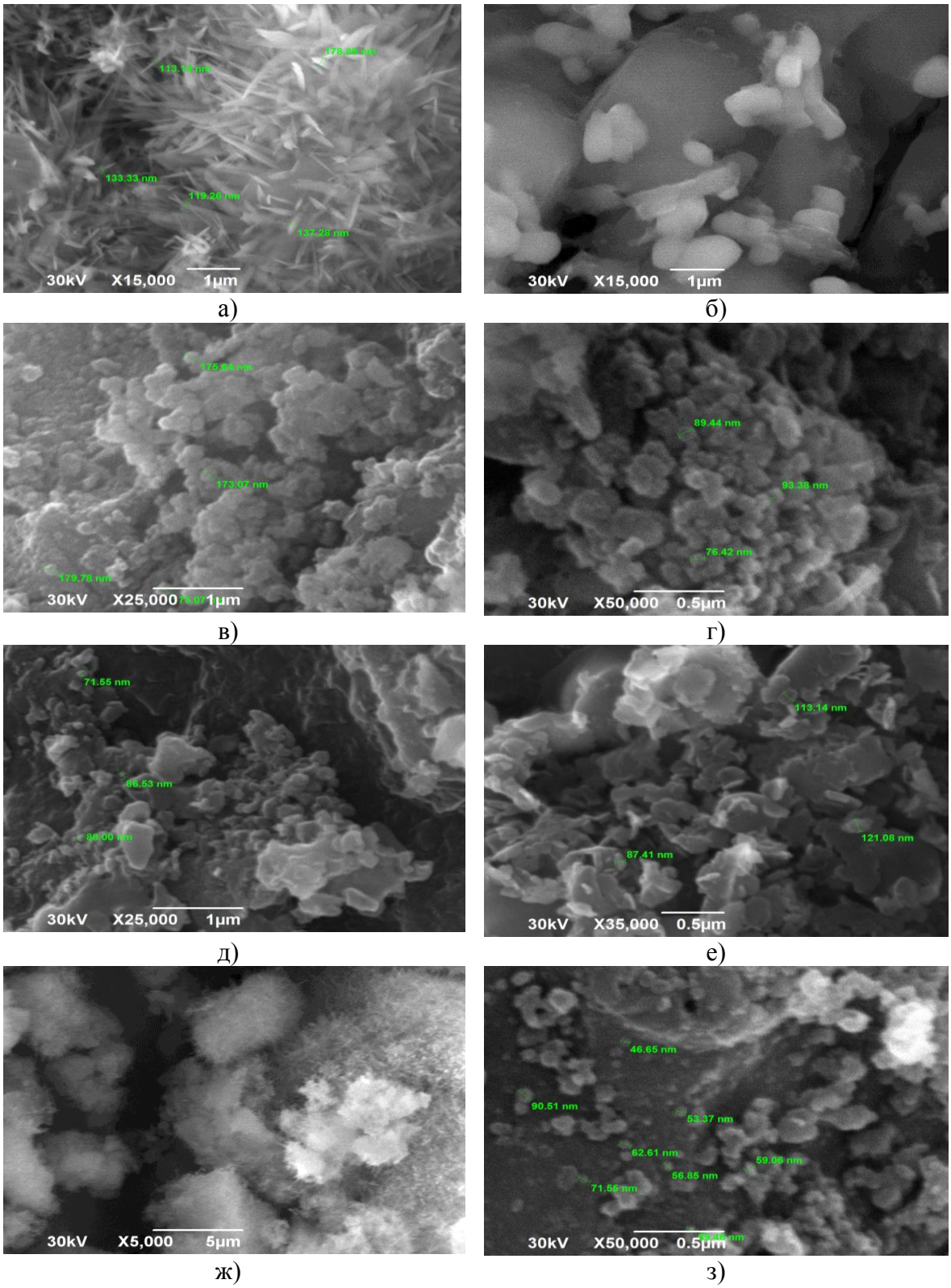


Рис. 2. Морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системах: а) «xAlF$_3$-NaN$_3$-KBF$_4$»; б) «AlF$_3$-NaN$_3$-yKBF$_4$»; в) «xAlF$_3$-NaN$_3$-NH$_4$BF$_4$»; г) «AlF$_3$-NaN$_3$-yNH$_4$BF$_4$»; д) «xNa$_3$AlF$_6$-NaN$_3$-KBF$_4$»; е) «Na$_3$AlF$_6$-NaN$_3$-yKBF$_4$»; ж) «xNa$_3$AlF$_6$-NaN$_3$-NH$_4$BF$_4$»; з) «Na$_3$AlF$_6$-NaN$_3$-yNH$_4$BF$_4$».

В большинстве исследуемых систем температуры горения ниже 1200 ^{o}C, это говорит о том, что нитрид алюминия при горении исходных шихт образоваться не может, так как температура разложения одного из компонентов исходной шихты Na_3AlF_6 составляет 1200 ^{o}C, а AlF_3 превышает 1300 ^{o}C. Таким образом, получение нитрида алюминия возможно только в тех системах, где температура горения превышает 1200-1300 ^{o}C.

Образование небольшого количества нитрида бора в конечном продукте происходит благодаря разложению галоидных солей бора (KBF_4 и NH_4BF_4) около 1000 ^{o}C, но температура реакций горения исследуемых систем является не достаточной для превращения всего чистого бора, образовавщегося в результате разложения галоидных солей бора, в BN. Ретгенофазовый анализ конечного продукта проводили с помощью дифрактометра *ARL X'trA-138.* В системах «$x$$AlF_3$-$NaN_3$-$KBF_4$», «$AlF_3$-$NaN_3$-$y$$KBF_4$», образуется композиция AlN-BN-K_2NaAlF_6, причем нитрид бора присутствует в конечном продукте в небольшом количестве. Конечный продукт синтеза, полученный из систем «$x$$Na_3AlF_6$-$NaN_3$-$KBF_4$» и «$Na_3AlF_6$-$NaN_3$-$y$$KBF_4$» практически полностью состоит из K_2NaAlF_6, но с увеличением Na_3AlF_6 в исходной смеси «Na_3AlF_6+NaN_3+KBF_4» конечный продукт представлет собой смесь нитрида алюминия AlN и фторида калия KF.

Конечный продукт синтеза, полученный из систем «$x$$AlF_3$-$NaN_3$-$NH_4BF_4$» и «$AlF_3$-$NaN_3$-$y$$NH_4BF_4$», состоит из нитрида алюминия и гексафторалюмината натрия Na_3AlF_6. Нитрид бора в этих системах присутствует в небольшом количестве.

Исследование размера и морфологии нитридных композиций проводилось с помощью растрового электронного микроскопа *JSM*-6390A фирмы «*Jeol*». На рис. 2 представлена морфология частиц конечного продукта, синтезированного в системе «азид натрия – галоиные соли алюминия и бора» для получения нитридной композиции AlN-BN.

Исследована морфология конечного продукта, синтезированного из систем «$x$$AlF_3$-$NaN_3$-$KBF_4$» и «$x$$Na_3AlF_6$-$NaN_3$-$NH_4BF_4$». Он представляет собой нано- и микропорошок волокнистой структуры со средним размером частиц 90-110 нм. Морфология конечного продукта, синтезированного из системы «$x$$AlF_3$-$NaN_3$-$NH_4BF_4$» имеет неправильную форму и средний размер частиц составляет 150-170 нм. Морфология конечного продукта, синтезированного из систем«AlF_3-NaN_3-$y$$NH_4BF_4$», «$x$$Na_3AlF_6$-$NaN_3$-$KBF_4$» имеет неправильную форму и средний размер частиц составляет 70-90 нм. Морфология конечного продукта, синтезированного из системы «Na_3AlF_6-NaN_3-$y$$KBF_4$» представляет собой нанопорошок неправильной формы со средним размером частиц 90-110 нм. Морфология конечного продукта, синтезированного из системы «Na_3AlF_6-NaN_3-$y$$NH_4BF_4$» представляет собой нанопорошок неправильной формы со средним размером частиц 50-70 нм.

Список литературы:

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебное пособие.– М.: Машиностроение, 2007. – 568 с.

2. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций. – М.: Машиностроение, 2012. − 519 с.

3. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: Монография. – М.: Машиностроение, 2007. – 526 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТА

Е.Т. Ким, аспирант
Е.В. Абдульменова, студент гр. 4Б13
Г.В. Лямина, к.х.н., доцент
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30,
E-mail: kim_elena11@mail.ru

Немалую часть среди объектов требующих реставрации занимают изделия из меди и ее сплавов. Для придания декоративной окраски и защиты поверхности от внешних воздействий, такие объекты покрывают слоем патины. Однако даже если использовать известные рецепты для патинирования добиться воспроизводимого фазового состава на поверхности меди и ее сплавов достаточно сложно. Поэтому поиск новых методов для создания патины на поверхности медных предметов культуры и искусства является актуальной задачей. В нашей работе мы предлагаем использовать для этих целей полимерный гель на основе смеси гомополимеров полиметилметакрилата и полиметакриловой кислоты, содержащий наночастицы благородных металлов [1-4].

Методика эксперимента. В работе использовали потенциостат-гальваностат IPC-Pro MF. Регистрацию циклических вольтамперных кривых (ЦВА) проводили трех электродной ячейке. В качестве фонового электролита использовали 0,1М растворы KCl, HCl и NaOH, приготовленные с использованием деионизованной воды; электрода сравнения – насыщенный хлорид серебряный электрод; вспомогательного электрода – графитовый стержень. Исследуемые образцы – медные пластины, со сформированными на них патинами (5х5 мм) – использовали в качестве индикаторного электрода. Регистрацию ЦВА кривых проводили в диапазоне изменения потенциалов от -1000 до 700 мВ со скоростью развертки 10 мВ/с. Перед патинированием поверхность меди была очищена травителем (HNO_3:H_2SO_4:NaCl:$ZnSO_4$ = 300:200:2:1,5, %, масс.). На очищенной поверхности электродов были сформированы патины химическим способом и с использованием растворов полимерных гелей (табл.1).

Полимерные гели на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, наполненный полиэтиленгликолем использовали в работе в виде растворов в композиционном растворителе: метилцеллозольв, бутилацетат, толуол. Наночастицы в растворе геля получали методом лазерной абляции. Раствор полимерного геля помещали на поверхность образцов методом полива. Морфологию образцов исследовали на оптическом микроскопе “Метам РВ-21-1”.

Таблица 1. Составы растворов для патинирования.

Растворы для получения патины химическим способом			
$Cu(CH_3COO)_2$, NH_4OH, CH_3COOH	$NiSO_4$, $KClO_3$	$Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, HNO_3	$CuSO_4$, H_2O
Полимерные гели			
ПММА, МАК, ПЭГ	ГЭМА, ММА, ПЭГ, CF_3COONa, $NaClO_4$	ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	ММА, МАК, ПЭГ, Au мг/л

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 показаны ЦВА кривые патин полученных химическим способом и с использованием полимерных гель электролитов. Фоновый электролит 0,1М KCl.

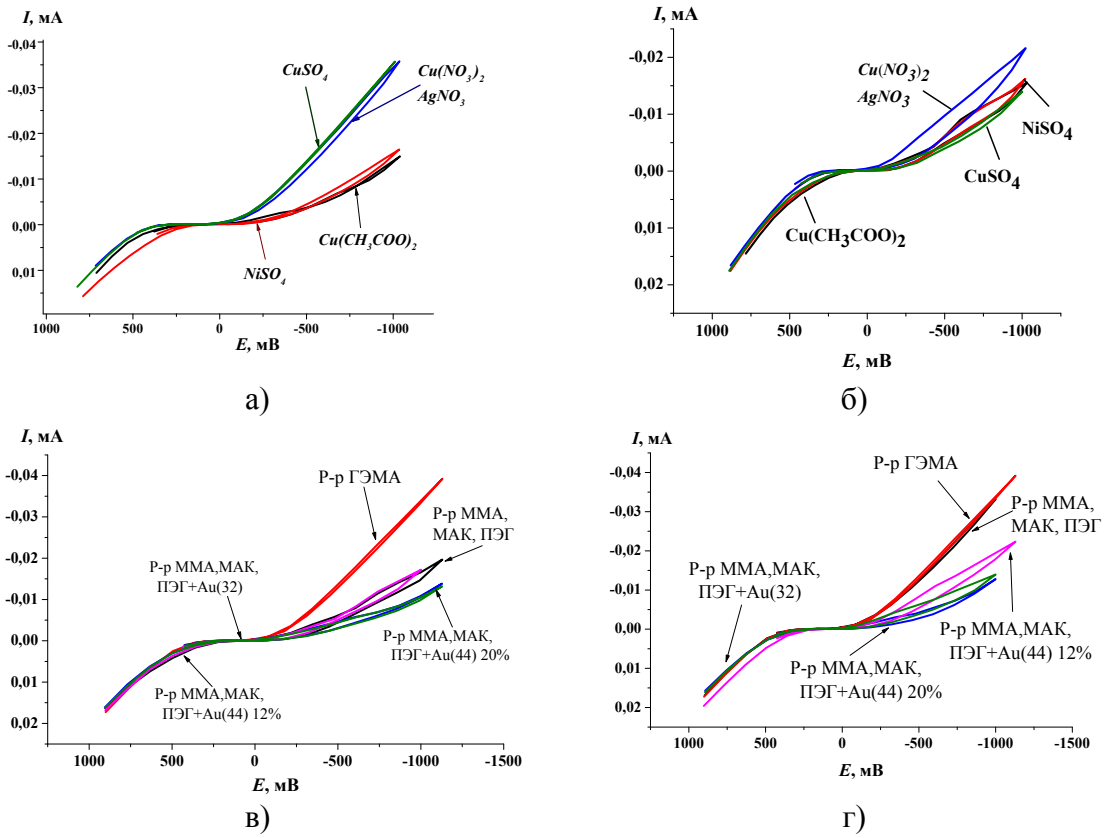


Рис. 1. ЦВА кривые полученных патин. Фоновый электролит (а, в) 0,1М KCl; (б, г) выдержанная в течение суток в 0,1М KCl.

Так как выделение окислителей, например, водорода, на поверхности металла протекает более активно, чем на поверхности оксидов, очевидно, что образцы патин, сформированных в растворе сульфата меди и нитрата меди и серебра, а так же ГЭМА, ММА, ПЭГ имеют ювенильные участки, свободные от патины, что видно на оптических изображениях (рис. 2). Однако на поверхности патин, сформированных в растворах сульфата никеля, ацетата меди и полимерных гелей

ММА, МАК, ПЭГ с добавлением наночастиц золота восстановление окислителя проходит не так активно (рис. 1 *а, в*).

Значения потенциала и тока коррозии показаны в таблице 2. Среди патин полученных химическим способом лучшими защитными свойствами обладает патина, сформированная в растворе нитрата меди и серебра. Данная патина имеет наименьшее значение силы тока и большее значение потенциала коррозии. При сравнении патин, полученных с использованием полимерных гелей, большими защитными свойствами обладает патина, сформированная в растворе геля (ММА, МАК, ПЭГ). При добавлении в данный состав нанчастиц золота повышается воспроизводимость патины, что видно по величине ошибки.

Таблица 2. Значения потенциалов и токов коррозии патин, полученные при 3-ей последовательной регистрации ЦВА кривых.

Состав раствора	$I_{корр}$, А·10^{-9}	$E_{корр}$, мВ	$I_{корр}$, А·10^{-9}	$E_{корр}$, мВ
	KCl		Выдержанная в KCl	
$Cu(CH_3COO)_2$, NH_4OH, CH_3COOH	23±1,3	206±48	132±113	198±46
$NiSO_4$, $KClO_3$	73±45	215±186	183±94	129±15
$Cu(NO_3)_2$, $AgNO_3$, HNO_3	28±8	291±30	113±43	248±159
$CuSO_4$, H_2O	17±2	277±60	116±47	93±13
Р-р ММА МАК ПЭГ_20%	31±11	206±113	113±59	138±22
Р-р ГЭМА, ММА,ПЭГ, CF_3COONa_25%	62±31	192±72	130±98	133±44
Р-р ММА, МАК, ПЭГ+Au(44)_20%	70±38	174±50	106±59	149±31
Р-р ММА, МАК, ПЭГ+Au(44)_12%	55±37	181±48	126±44	145±18
Р-р ММА, МАК, ПЭГ+Au(32)_20%	53±23	193±78	107±34	174±27

Наиболее показательными являются данные полученные после суточной выдержки в растворе электролита. Значения силы тока патин возросло на порядок (табл. 2), однако патины, полученные с использованием полимерных гель электролитов, имеют меньшие значения тока коррозии, чем патины, полученные химическим способом. Видно, что при добавлении наночастиц золота в раствор геля увеличивается коррозионная устойчивость получаемых патин. Однако увеличение количества частиц в объеме геля практически не влияет на свойства патин.

Так же на поверхности патин, полученных химическим способом и с использованием геля (ММА, МАК, ПЭГ без добавления наночастиц), увеличилось количество ювенильных участков, что видно по более активному восстановлению окислителя (рис. 1 *б, г*). Таким образом, наибольшую устойчивость показали патины, сформированные растворами полимерного гель электролита с добавлением наночастиц золота.

Выводы:

1. Катодное восстановление окислителей на поверхности патин, сформированных химическим способом, проходит с большей скоростью.

2. Патины, полученные с использованием полимерных гель электролитов,

обладают большими защитными свойствами, чем патины, сформированные химическим способом.

3. Добавление наночастиц золота в полимерные гель электролиты повышает устойчивость формируемых патин на поверхности меди и их воспроизводимость.

4. Увеличение количества частиц в объеме геля практически не влияет на защитные характеристики полученных патин.

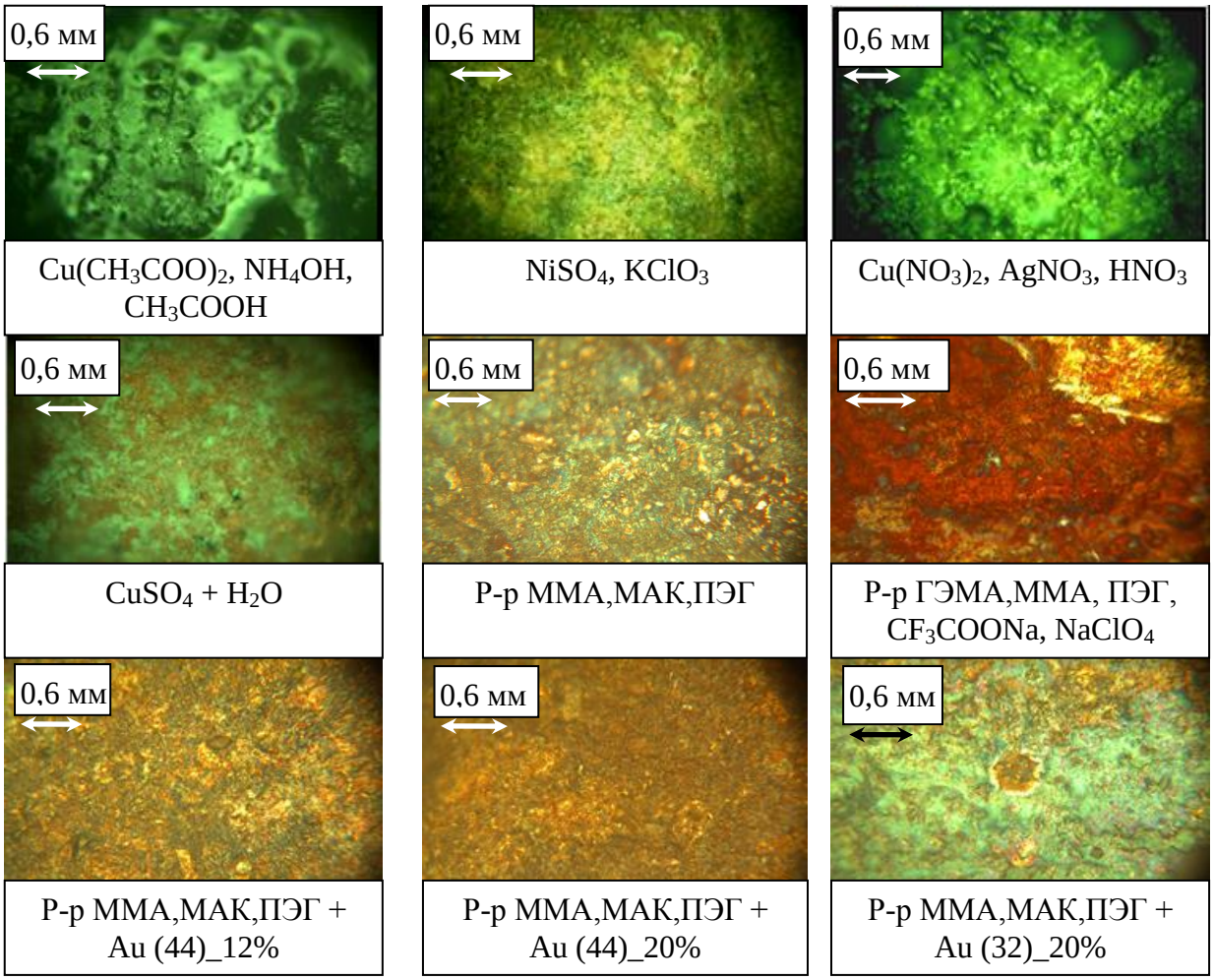


Рис. 2. Оптические изображения патин полученных химическим способом и при использовании полимерных гель-элеткролитов.

Список литературы:

1. Никитин М. К. Химия в реставрации: Справочное пособие – Л.: Химия, 1990. – 304 с.

2. Ким Е.Т., Лямина Г.В. Реставрация меди и ее сплавов полимерным гель – электролитом // Тезисы докладов Всероссийчской конференции «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 27-29 марта 2013 г. – Томск. – 2013.

3. Ким Е.Т., Абдульменова Е.В., Лямина Г.В. Защитные свойства патин в растворе KCl// Тезисы докладов международной конференции «Фундаментальная наука и

технологии - перспективные разработки», г. Москва 28-29 ноября 2013 г. – Москва. – 2013.

4. Ким Е.Т., Абдульменова Е.В., Лямина Г.В. Электрохимическое изучение свойств патин // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 10. – С. 42–43.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ, СФОРМИРОВАННОЙ В СТАЛИ 06МБФ ПРИ КРУЧЕНИИ НА НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА

В.С. Кошовкина[1], магистрант гр. 0БМ41
Е.Г. Астафурова[2], д.ф.-м.н., доцент,
Г.Г. Майер[2], к.ф.-м.н.
[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г.Томск,
пр. Академический, 2/4,
тел. (3822)-286-961
E-mail: koshovkina_vs@mail.ru

Создание новых и модификация структуры известных материалов с целью получения специальных свойств является актуальной задачей физического материаловедения. Один из возможных путей получения таких материалов – формирование в них ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1-2]. Отличительной особенностью таких структур является малый размер кристаллитов (зерен, субзерен) и высокая объемная доля границ структурных элементов. Ключевой задачей в исследовании УМЗ состояний является изучение их термической стабильности, так как они обладают большой запасенной энергией, и процессы рекристаллизации в них начинаются при температурах ~0.3 Тпл [3] (Тпл - абсолютная температура плавления материала), что на 0.1-0.2 Тпл ниже, чем в крупнокристаллических материалах. Цель данной работы – исследовать границы термической стабильности ультрамелкозернистой структуры, сформированной методом кручения под давлением, и микротвердости в стали 06МБФ.

В качестве объекта исследования была выбрана низкоуглеродистая сталь 06МБФ (0,09 C, 0,32 Si, 0,63 Mn, 0,007 P, 0,004 S, 0,79 Cr, 0,20 Ni, 0,16 Cu, 0,08 Mo, 0,03 Al, 0,03 Ti, 0,03 Nb, 0,06 V, в мас. %) после закалки при 920°C (30 мин.). Деформацию проводили кручением под давлением на наковальнях Бриджмена при T=20°C под давлением 6 ГПа на пять полных оборотов. После КГД получали диски диаметром 10 мм и толщиной 0,18 мм. После деформации сталь подвергали часовым отжигам в интервале температур 400÷700°C.

Исследования структуры проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Technai G2 FEI и растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D с использованием метода анализа картин дифракции обратнорассеянных электронов

(EBSD-анализ). Средний размер структурных элементов определяли методом секущих по электронно-микроскопическим изображениям.

Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием Cu Kα излучения. Расчет микроискажений кристаллической решетки и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли методом аппроксимации.

Измерения микротвердости проводили по методу Виккерса с использованием микротвердомера Duramin 5 при нагрузке на индентор 200 г., время нагружения 10 сек. Среднее значение микротвердости вычисляли по измерениям, проведенным на середине радиуса диска.

Исследование исходной структуры стали 06МБФ показало, что закалка приводит к формированию структуры, имеющей морфологию пакетного мартенсита со средней толщиной пластин 0,37 мкм и скалярной плотностью дислокаций − $2{,}4\times10^{10}$ см$^{-2}$. Кручение под давлением (КГД) приводит к формированию в стали 06МБФ ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния со средним размером элементов структуры 98±72 нм (рис. 1 а, б). Характер распределения рефлексов по кольцу на микродифракционной картине свидетельствует о присутствии высокоугловых разориентировок между структурными элементами, а азимутальные размытия − о наличии малоугловых разориентировок и высоком уровне внутренних напряжений в зернах и субзернах после КГД (рис. 1 а, вклейка). После КГД на микродифракционных картинах также наблюдали сплошные диффузные кольца, свидетельствующие о наличии мелкоразмерных частиц в структуре.

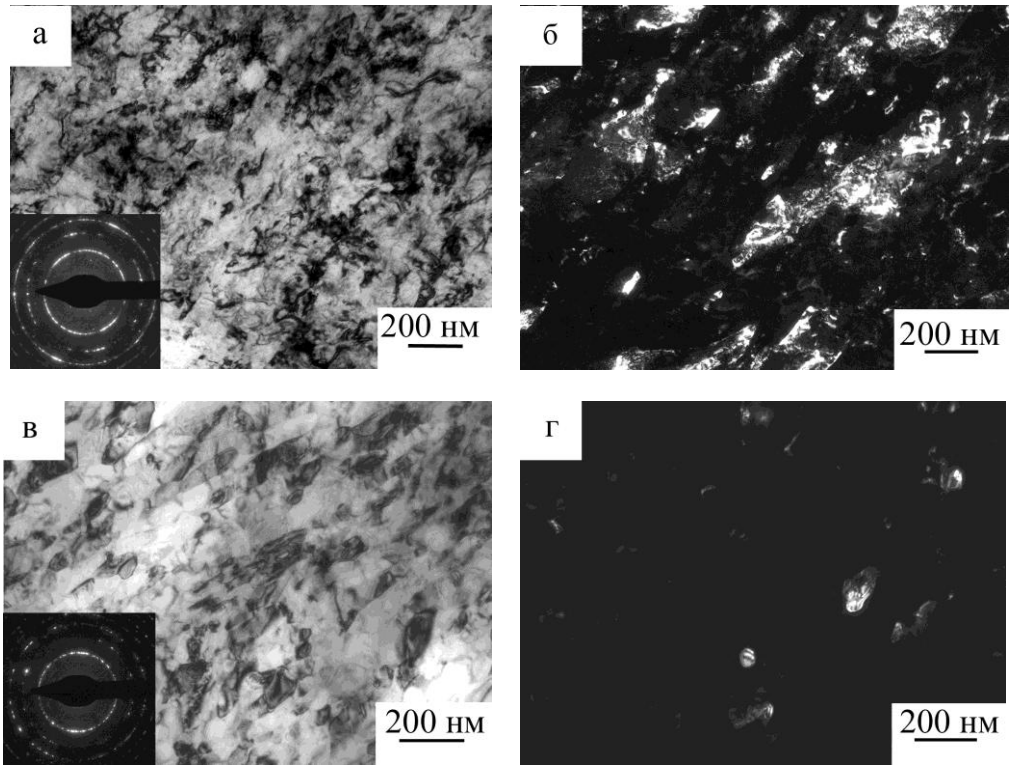


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения структуры стали 06МБФ после КГД (а, б) и отжига 400°С (в, г): а, в) светлопольные изображения и микродифракционные картины; б, г) темнопольные изображения к (а, в), полученное в рефлексе α-Fe (микродифракционные картины сняты с участка фольги площадью S=0,95 мкм^2).

Отжиг при температуре 400°С не приводит к значительному росту элементов структуры, по-прежнему, наблюдаются диффузные кольца, указывающие на присутствие мелкоразмерных карбидов (рис.1 в, г). Средний размер (суб)зерна, определенный по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям, составляет 85±53 нм. После отжига при 500°С средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры возрастает до 148±90 нм (рис. 2 а, б). После отжигов при 600°С и 700°С структура стали трансформируется в мелкокристаллическую с размером зерна до 0,93±0,41 мкм (рис. 2 в) и 5,4±4,1 мкм (рис. 2 г) соответственно. Наряду с ростом элементов зеренно-субзеренной структуры наблюдали увеличение размеров карбидов.

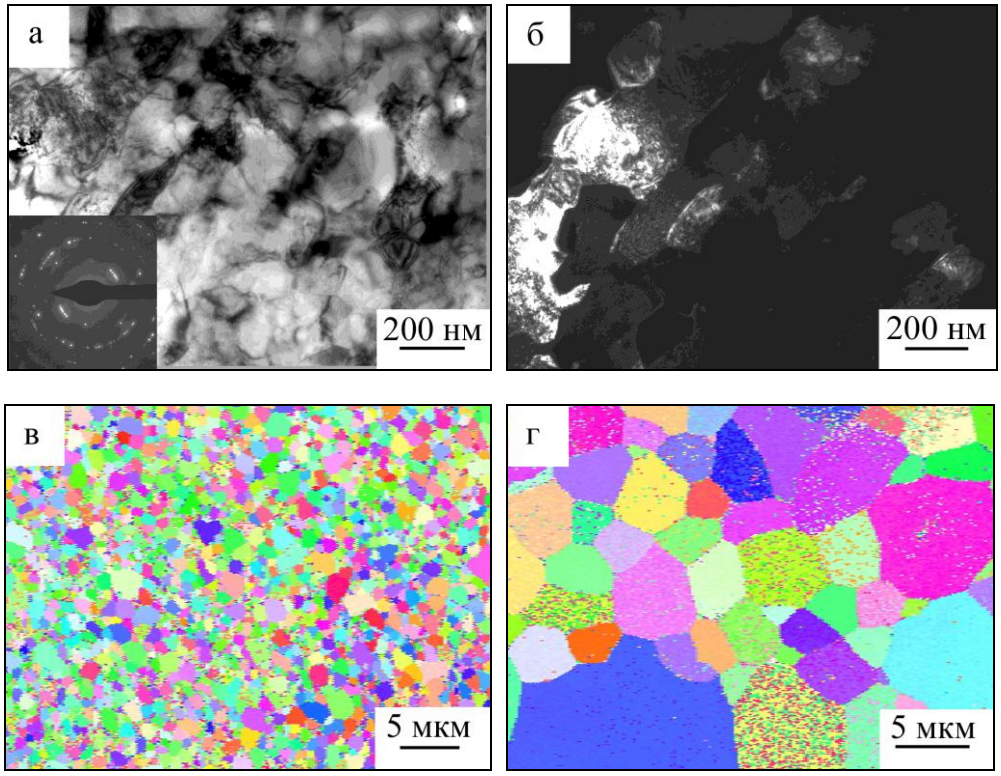


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения (а, б) и EBSD-карты зеренной структуры (в, г) стали 06МБФ после КГД и отжига при 500 (а, б), при 600 (в) и при 700°С (г): а) светлопольное изображение и микродифракционная картина; б) темнопольное изображение к (а), полученное в рефлексе α-Fe (микродифракционная картина снята с участка фольги площадью S=0,95 мкм^2).

Исследования стали 06МБФ методом рентгеноструктурного анализа, показало, что после КГД происходит уменьшение интенсивности и уширение рентгеновских линий. Область когерентного рассеяния (ОКР) уменьшается при КГД до 25 нм. Значения микродеформации кристаллической решетки $\Delta d/d$ при КГД исследуемой стали, напротив, увеличиваются на порядок от ~10^{-4} в исходном состоянии до ~10^{-3} после КГД, что свидетельствует о росте внутренних напряжениях в структуре после КГД. Отжиги приводят к релаксации структуры, уменьшению величины уширения рентгеновских линий, к росту ОКР (43 нм после отжига 400°С, 70 нм - при 500°С, более 200 нм после отжигов при 600°С и 700°С), спаду значений микродеформации

кристаллической решетки (до $1{,}6\times10^{-3}$ после отжига при 400°С, до $1{,}6\times10^{-4}$ - при 500°С, до $0{,}8\times10^{-4}$ – при 600°С и до $0{,}3\times10^{-4}$ – при 700°С). Плотность дислокаций снизилось на порядок от ~10^{11} после КГД до ~10^{10} после отжигов.

Изучение микротвердости стали показало, что кручение приводит к повышению средних значений микротвердости в сравнении с исходным состоянием: от 3,2 ГПа до 7,7 ГПа (рис. 3). Степень неоднородности распределения микротвердости по диаметру образца составляет Hμ(край)/Hμ(центр)=1,2. После отжига при температуре 400°С происходит незначительное понижение значение микротвердости до 7,6 ГПа. Последующее увеличение температуры отжига до 500°С сопровождается спадом значений микротвердости до 5,2 ГПа. А после отжигов 600°С и 700°С значение микротвердости снижаются от 2,6 ГПа до 0,93 ГПа (рис. 3).

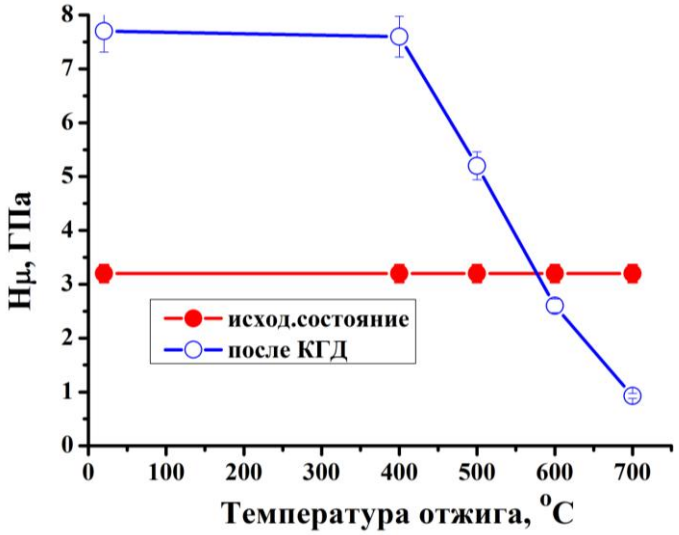


Рис. 3. Зависимость значений микротвердости стали 06МБФ в исходном состоянии и после КГД от температуры отжига.

Таким образом, исследование стали 06МБФ, после кручения под давлением и последующих отжигов показало, что ультрамелкозернистая структура со средним размером структурных элементов 98 нм и высокими значениями микротвердости (Hμ=7,6 ГПа) термически стабильна до температуры отжига 400 °С. Высокая термическая стабильность сформированной при КГД структуры в стали 06МБФ обусловлена, в первую очередь, упрочнением мелкоразмерными карбидами.

Авторы выражают благодарность профессору Добаткину С.В., д.т.н. Одесскому П.Д., д.ф.-м.н Найденкину Е.В. за помощь в организации исследований. Исследования проведены с использованием оборудования Новосибирского государственного технического университета.

Список литературы:

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.

2. Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications// Progress in Materials Science. – 2008. – V. 53. – P. 893–979.

3. Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И. Рост зерна при отжиге армко-железа с ультрадисперсной структурой различного типа, созданной деформацией сдвигом под давлением// Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т.99. – №3. – С.58–68.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ ПРИ ГОРЕНИИ В ОГРАНИЧЕННОЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

А.С. Крайнов, аспирант,
Н.А. Частухина, студент гр.1-ММТ-5м,
А.Р.Самборук, д.т.н.
«Самарский государственный технический университет, 443100, г.Самара, ул. Молодогвардейская,244,
тел.(846)-278-44-00
E-mail: anreys@inbox.ru

Существует и широко применяется способ лечения легочных заболеваний хлоридами натрия и калия. Поваренная соль (NaCl) – отличный антисептик. Микроорганизмы не выживают в соленой среде.

Хлориды натрия и калия широко используются для лечебных целей. Известно терапевтическое воздействие воздуха соляных пещер, на основе их целебного воздействия разработаны три метода лечения: спелеотерапия, галотерапия и сильвинитотерапия.

Поэтому важно разработать рецептуры биологически активных аэрозолей, генерирующих наноразмерный свежеобразованный сухой аэрозоль, содержащий хлориды натрия и калия, обладающие высокой биологической активностью, в том числе на клеточном и межклеточном уровнях.

Относительное использование сухого или влажного аэрозоля хлорида натрия в настоящее время имеются серьезные аргументы о преимуществах аэрозольного применения именно сухого высокодисперсного аэрозоля хлорида натрия [1].

Сухой аэрозоль образуется в газогенераторе путем мощного механического воздействия на кристаллы соли, его частицы приобретают высокую поверхностную энергию и отрицательный электрический заряд. Капельно-жидкие аэрозоли хлорида натрия электронейтральны. Благодаря физико-химическим свойствам, сухой аэрозоль имеет большую проникающую способность и более эффективно осаждается в дыхательных путях по сравнению с влажным аэрозолем. Это позволяет эффективно использовать сухой аэрозоль в очень малых дозах [2].

В данной статье представлены результаты исследования рецептур для получения сухих биологически активных аэрозолей хлоридов натрия и калия путем сжигания аэрозолеобразующих составов.

Преимуществом получаемых наноаэрозолей является их направленное действие, когда аэрозоли непосредственно попадают в легкие, а не через кровь, как при использовании инъекций.

При проведении экспериментов были исследованы составы при различном процентном содержании компонентов в соответствии с уравнениями:

1) $NaClO_4+C=NaCl+CO_2+O_2$

2) $KClO_4+C=KCl+CO_2+O_2$

Эксперимент проводился в шесть этапов:

1. Приготавливалась смесь на 2 таблетки общей массой 2 г для каждого из составов.

2. Отвешивалась две навески массой по 1г с последующим добавлением из бюретки 1 мл (3 капли) дистиллированной воды в каждую навеску. Смесь перемешивалась. Вода добавлялась для того чтобы после прессования таблетка не рассыпалась.

3. После приготовления смесь спрессовывалась в пресс-форме диаметром d=12 мм при давлении прессования $P_{уд}$=200 МПа. (рис. 1).

Рис. 1. Таблетки после прессования.

4. После прессования таблетка сушилась естественным способом при комнатной температуре.

5. После сушки таблетка сжигалась в конструкции обеспечивающая минимальное воздействие кислорода в момент процесса сжигания аэрозолеобразующего состава (АС) (рис. 2).

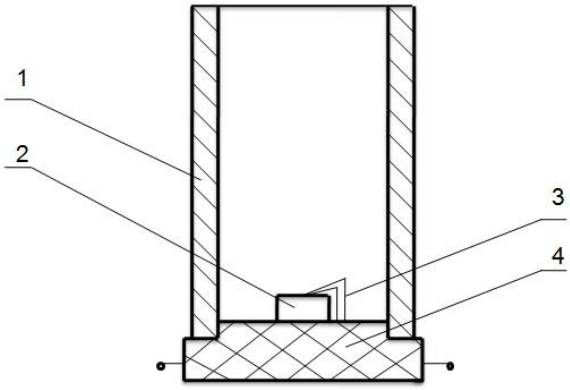


Рис. 2. Методика получения аэрозоля в ограниченной воздушной среде: 1 – стеклянная трубка; 2 – таблетка АС; 3 – электрическая спираль; 4 – основа из теплостойкого материала.

Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание компонентов составов и параметры горения.

Рецептуры и параметры горения	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$KCLO_4$, %	**72**	**74**	**78**	**80**	**82**	**84**	**86**	**88**	**90**
С-актив., %	**28**	**26**	**22**	**20**	**18**	**16**	**14**	**12**	**10**
Скорость сгорания таблетки (υ), мм/с	9,43	11,36	8,19	7,04	6,58	5,95	3,21	3,05	1,93
Выход аэрозоля, %	83	84	81	80	79	74	75	76	66
$NaCLO_4$, %	**72**	**74**	**78**	**80**	**82**	**84**	**86**	**88**	**90**
С-актив., %	**28**	**26**	**22**	**20**	**18**	**16**	**14**	**12**	**10**
Скорость сгорания таблетки (υ), мм/с	0	0,15	0,23	0,39	0,93	1,46	1,6	1,34	0,92
Выход аэрозоля, %	0	25	38	83	85	86	87	83	80

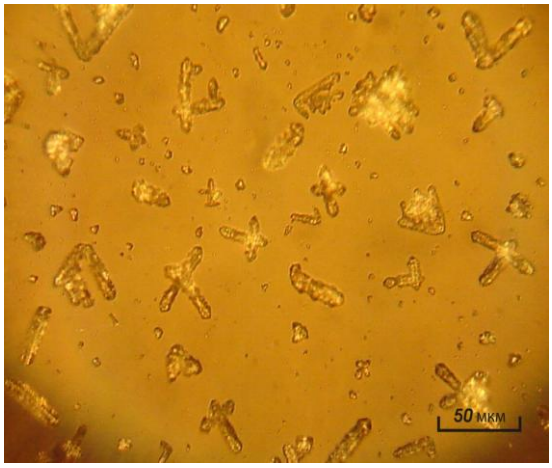


Рис. 3. Фотография частиц дисперсной фазы аэрозоля.

Максимальные скорость горения и выход аэрозоля характерны для состава №2 для рецептуры с $KCLO_4$ и состава №7 для рецептуры с $NaClO_4$. Эти рецептуры были определены как наиболее подходящие составы для получения биологически активных аэрозолей хлоридов натрия и калия. Таблетки из них были переданы в лаборатории Самарского государственного медицинского университета для проведения экспериментов на животных с вызванной бронхиальной недостаточностью для выявления терапевтической эффективности.

Список литературы:

1. Власенко М.А. Проблемы и перспективы применения аэрозольных нитропрепаратов // Провизор. – 2002. – № 6. – С. 11–15.

2. Башура Г.С. Большие заслуги маленького аэрозоля. – М.: Мир, 2002, – 268 с.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, НАПЛАВЛЕННЫХ СВС КОМПОЗИЦИОННЫМИ ПОРОШКАМИ «КАРБИД ТИТАНА – ТИТАНОВАЯ СВЯЗКА», СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НА ВОЗДУХЕ

Г.А. Прибытков, д.т.н., профессор,
М.Г. Криницын, магистрант гр. 4АМ31
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-606-333
E-mail: krinmax@gmail.com

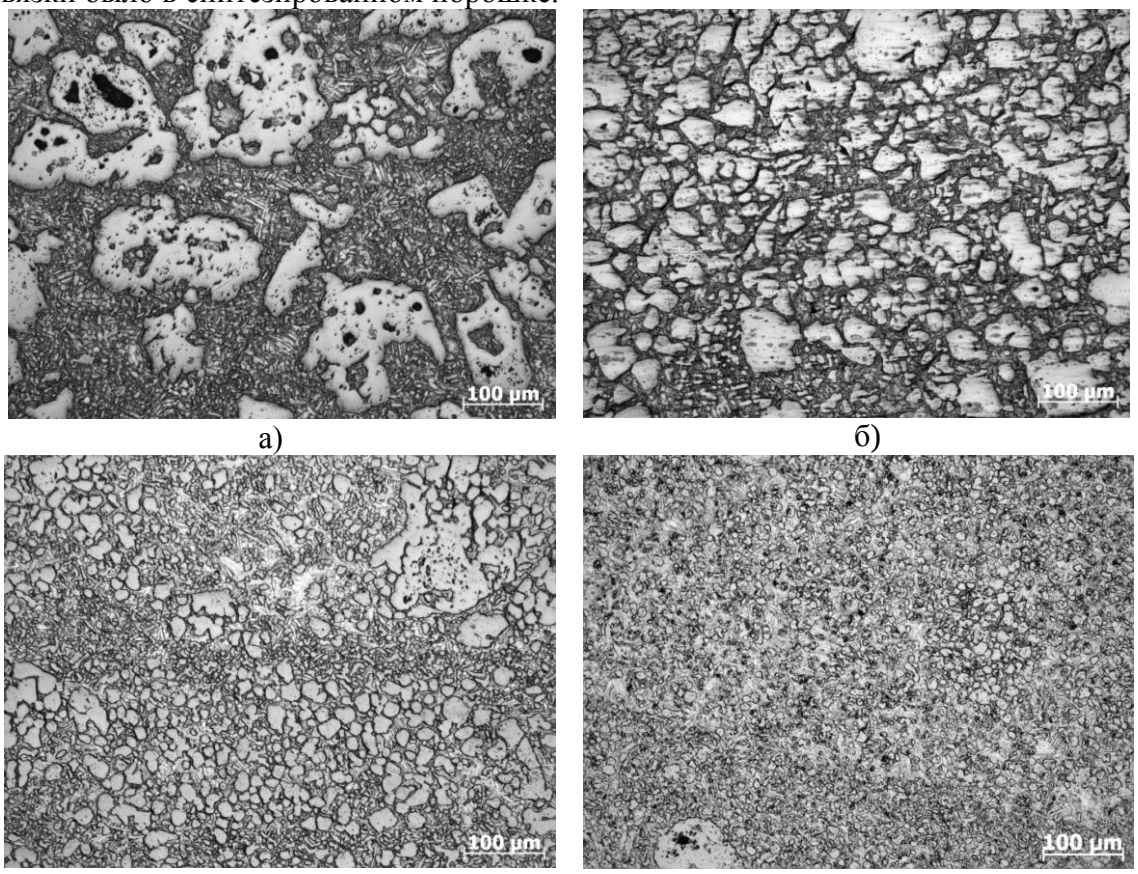
Введение. Износостойкие покрытия на титановые сплавы представляют большой практический интерес, так как титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Толщина покрытий, наносимых на поверхность титана и его сплавов методами азотирования, оксидирования, хромирования, никелирования, вакуумно-дугового и магнетронного осаждения слишком мала, чтобы обеспечить необходимый ресурс работы деталей с покрытиями. Кроме того, в большинстве перечисленных выше методов существует проблема адгезии – надежного сцепления покрытия с подложкой.

Для получения «толстых» износостойких покрытий на титан и его сплавы широко используется порошковая наплавка, причем состав порошковой присадки подбирают таким образом, чтобы получить композиционное покрытие, имеющее структуру матричного композита с дисперсными включениями частиц тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) в титановой матрице. Особый интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для получения наплавленных композиционных покрытий «TiC-Ti» обычно используются механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2-7]. Характерно, что практически во всех описанных случаях лазерной или электронно-лучевой наплавки частицы карбида титана выпадают из расплава-раствора титан-углерод на стадии его кристаллизации при охлаждении. Поэтому контролировать морфологию, дисперсность и объемную долю карбидных включений в структуре металломатричного композита очень трудно.

Эта проблема контроля структуры наплавленного покрытия легко решается применением для наплавки композиционных порошков «TiC – титановая связка» с заранее заданными вышеперечисленными характеристиками структуры. Необходимо только подобрать такие технологические режимы наплавки, при которых не происходит перегрева гранул порошка с растворением карбидных включений в расплаве. В настоящей работе исследована структура и фазовый состав композиционных порошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) в порошковых смесях титан – углерод.

Структура и свойства наплавленных покрытий. Для улучшения наплавляемости к композиционным порошкам с различным содержанием титановой связки добавляли порошок титана в количестве, необходимом для получения порошковых смесей с интегральным содержанием связки 80%. Микроструктура покрытий, наплавленных порошковыми смесями, содержащими композиционные порошки четырех исследованных составов, приведена на рисунке 1. Структура покрытий представляет собой светло-серые частицы карбида титана, окруженные

титановой связкой. Размер карбидных частиц тем меньше, чем больше титановой связки было в синтезированном порошке.



а) б) в) г)

Рис. 1. Микроструктура наплавок TiC_x-Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti с расчетным (x=1) исходным содержанием титана: а) 30 об.%; б) 40 об.%; в) 50 об.%; г) 60 об.%.

В покрытиях, наплавленных композиционным порошком с расчетным содержанием связки 30об.% Наблюдается значительная разница в размере карбидных частиц – с одной стороны это крупные (>100 мкм) пористые частицы, с другой стороны мелкие (<20 мкм) частицы в титановой связке. В связи с продолговатой формой многих мелких частиц, можно предположить, что большинство из них – титановые, с характерной для титана игольчатой формой, а зерна, имеющие более округлую форму – это карбидные зерна, отделившиеся от крупных частиц в процессе наплавления покрытия. В покрытиях остальных составов разброс по размеру карбидных частиц не так велик. Зависимость среднего размера зерна в исследуемых наплавленных покрытиях приведена на рисунке 2.

Характер зависимости твердости покрытий от содержания связки в СВ-синтезированных порошках приведен на рисунке 3. Наблюдается тенденция на снижение твердости с увеличением содержания связки в порошках. Это можно объяснить, во-первых тем, что твердость нестихеометричного карбида ниже твердости стехиометричного, а с увеличением содержания связки в композиционных порошках карбид титана становится менее стехиометричным и во-

вторых тем, что титановая связка обладает низкой твердостью, поэтому увеличение её содержания в композите приводит к снижению твердости в целом.

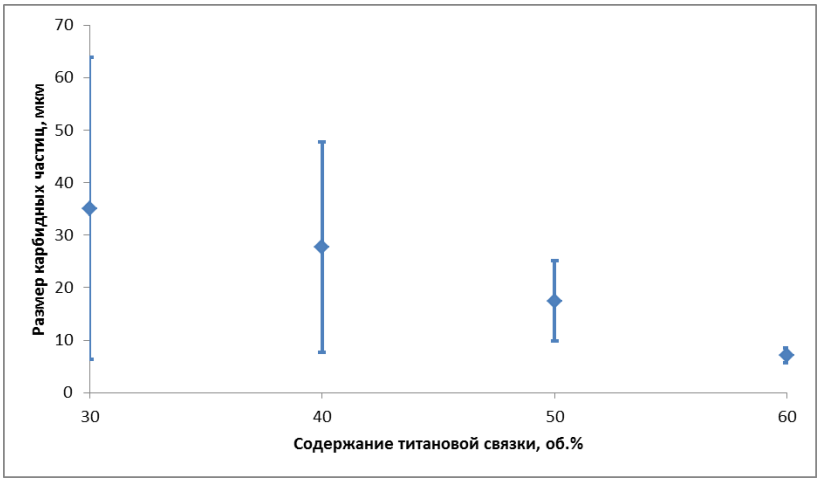


Рис. 2. Средний размер зерна в наплавках TiC+Хоб%Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti.

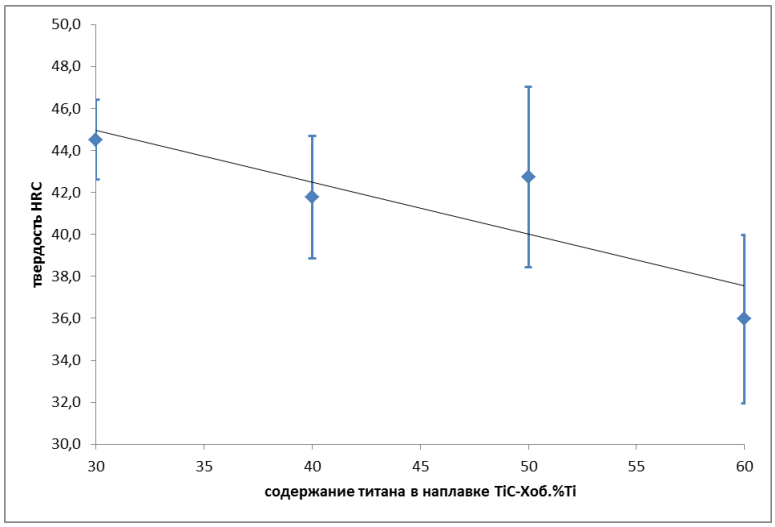


Рис. 3. Твердость наплавок TiC+Хоб%Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti.

По результатам испытаний покрытий на абразивный износ (рис. 4) выявлена четкая корреляция структуры наплавленных покрытий с их износостойкостью. При одинаковом интегральном содержании связки в покрытиях наибольшую износостойкость имеет покрытие с дисперсными частицами карбида титана, равномерно распределенными в титановой матрице (рис. 1 г). Минимальную износостойкость при изнашивании кварцевым песком имеет покрытие, состоящее из крупных карбидных частиц, окруженных титановой связкой (рис. 1 а). Таким образом, при увеличении содержания титановой связки в порошковых композитах, несмотря на снижение твердости, покрытия увеличивают свою стойкость к абразивному износу. Для выяснения причин такой зависимости износостойкости от

структуры требуются исследования механизма изнашивания.

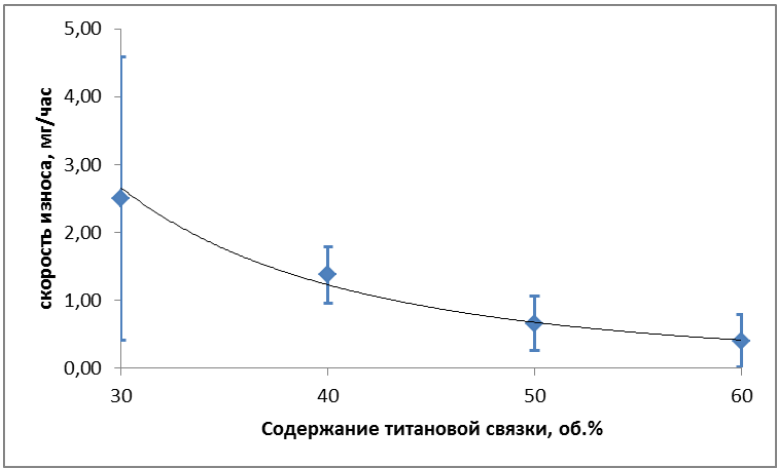


Рис. 4. Зависимость скорости износа от содержания титановой связки в наплавках TiC+Xоб.%Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti.

Для определения областей эффективного применения наплавленных покрытий с различной структурой необходимо определение износостойкости при других видах испытаний на абразивный износ, а также триботехнические испытания в контактных парах с различными материалами.

Список литературы:

1. Zwikker Ulrich, Titan und Titanlegirungen – Springer-Verlag, 1974. – 717 p.

2. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment // Optics and lasers in engeneering. – 2011. – V. 49. – P. 557–563.

3. Zhang K., Zou J., Li J., Yu Z., Wang H. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2010. – V. 20. – P. 2192–2197.

4. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface // Applied Surface Sciense. – 2013. – V. 284. – P. 472–481.

5. W. Liu, J.N. DuPont. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by Laser Engeneering Net Shaping // Scripta Materialia. – 2003. – V. 48. – I. 9. – P. 1337–1342.

6. V.E. Panin, S.I. Belyuk, V.G. Durakov, G.A. Pribytkov, N.G. Rempe. Electron beam surfacing in vacuum: equipment, technology, coatings' properties // Welding production. – 2000. – V. 2. – P. 34–38.

7. Korosteleva E.N., Pribytkov G.A., Krinitcyn M.G. Structure and properties of powder cathode materials of titanium - titanium carbide system // Innovative technology and economics in mechanical engineering. – 2014. P. 273–276.

8. G.A. Pribytkov, M.N. Khramogin, V.G. Durakov, and V.V. Korzhova. Coatings produced by electron beam surfacing of composite materials consisting of titanium carbide and a binder of high-speed R6M5 tool steel // Welding international. – 2008. – V. 22. – № 7. P. 465–467.

РАЗВИТИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В КИТАЕ

П.В. Бурков, д.т.н., профессор
У.П. Кундянова, студент гр. 10710
Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета, 652055, г.Юрга, ул.Ленинградская, 26
тел. (983)-328-09-97
E-mail:ursula93.28 @mail.ru

По прогнозу Китайской ассоциации нанотехнологий, в 2012 году стоимость производимых продуктов с использованием нанометодик в Китае достигнет $2,2 млрд, к 2014 году стране будет принадлежать 15% мирового рынка в этой области.

Причем изобретаемые и используемые в КНР новые технологии с большим успехом презентуются на китайских и международных выставках. Китаю уже есть, что предъявить миру. Можно привести примеры вполне состоявшихся технологий.

Ученые всего мира единогласно называют нанотехнологии самым перспективным и многообещающим наукой XXI века. Именно этой области фундаментальной и прикладной науки принадлежит ключевая роль в мировом экономическом и социальном развитии.

Особенно значимые прорывы относятся к применению нанотехнологий в строительных материалах. И даже несмотря на относительно недавнее начало работ в этой области, уже сегодня можно говорить о том, что данные технологии не только способствуют появлению новых продуктов, но и повышают эффективность использования существующих материалов и, соответственно, качество жизни миллионов людей. Китаю в связи с этим есть что продемонстрировать миру.

С помощью наночастиц можно изменять цвет искусственного покрытия, их функции самоочищения позволяют создавать специальный антибактериальный слой, проводимость – формировать специальное проводящее покрытие, ультрафиолетовая защита – повышать свойства анти старения и предотвращать появление желтизны (что, например, очень ценно для металлопластиковых окон и дверей), высокая способность к устойчивости помогает укреплять силу сопротивления материалов на поверхности пластиковых труб. Наноматериалы, обладающие уникальными оптическими, электрическими, тепловыми и магнитными свойствами, могут совершить революцию во многих отраслях производства строительных материалов.

Разработка и развитие нанотехнологий стало одним из приоритетных направлений развития китайской науки. Более того, сегодня в КНР от научного исследования и развития наноотрасли начинается переход к началу массового внедрения ее продуктов в производство. «Эффект лотоса» создание специального покрытия для стройматериалов, с помощью нанотехнологий способного противостоять загрязняющему воздействию водных и нефтяных капель. В итоге достигается так называемый «эффект лотоса»: капли, как шарики ртути, скатываются с поверхности листа, сохраняя его всегда чистым и сухим, смывая одновременно всю грязь и никогда не оставляя следов.

Самая масштабная область применения открытия – Большой национальный театр в Пекине, на постройку прозрачного полушария которого было потрачено порядка $588,24 млн. Покрытие стеклянной поверхности размером 6000 кв. м,

вызывающей недоумение у непросвещенных посетителей («Чего же стоит отмыть этот купол от уличной грязи?»), изготовлено с использованием нанотехнологий. Первоначально в проекте строительства такая возможность не рассматривалась, создателям пришлось обратиться за помощью к специалистам Пекинского промышленного парка Чжунгуаньцунь (известного как Китайская силиконовая долина), где и была предложена и вскоре с успехом внедрена технология применения наночастиц с использованием «эффекта лотоса» в покрытии для стеклянного материала. Лист лотоса всегда остается чистым за счет особого строения листа. Он никогда не намокает (высокая плотность), и капельки воды/грязи скатываются с него, не оставляя никаких следов. Нанотехнологии – Солнечный аккумулятор Наноматериалы – нанопокрытия, накапливающие солнечную энергию. Технология была изобретена в Шанхайском центре науки и нанотехнологий (Shanghai Nano Science and Technology Center). Может использоваться на лестницах зданий при отсутствии электрического освещения, а также в качестве аварийной иллюминации на случай эвакуации (указывает путь к выходу), например, в развлекательных заведениях. Приобретает все большую популярность для домашнего применения – не только как эксклюзивный декор, но и как энергосберегающий источник света. Причем в качестве «солнечных батарей» могут использоваться окна помещения. Одно из главных преимуществ технологии – более низкая цена по сравнению с дорогостоящими традиционными солнечными батареями. Нанотехнологии – Эффект «термоса».

Использование нанопористого покрытия для стен, позволяющего сохранять тепло в помещении зимой и кондиционерную прохладу летом. Устройство представляет собой полупрозрачную пленку, обладающую высокими изоляционными свойствами и способную обеспечить так называемый «эффект термоса». По замыслу создателей, изобретение предполагается использовать в основном в крупномасштабном строительстве. Так, например, подобным материалом покрыты стены Шанхайского музея науки и технологии площадью почти 3000 кв. м. Планируется также использовать эти методики в выставочном зале Немецкого национального павильона. Специалисты считают, что уже в самом ближайшем будущем наноизоляционные покрытия «придут» в жилые районы, обеспечивая дополнительную экономию энергии и защиту окружающей среды.

Нанотехнологии уже нашли применение в строительстве объектов для Олимпийских игр в Пекине. Например, в пекинском дворце спорта Capital Gymnasium наночастицы были использованы для покрытия потолков, что обеспечило звукоизолирующую функцию помещений, а также способность более сильного противостояния деформации. Использование наноматериалов в покрытии стен защищает их от грязи и воды.

Нанопластиковые двери, окна и трубы становятся более износостойкими и устойчивыми к коррозии. Нанометодики на сегодняшний день уже нашли широкое применение в спортивном оборудовании и инвентаре – их используют в производстве лыжных палок, трамплинов для прыжков, теннисных ракеток и т.п. Специалисты знают, насколько трудно спортсмену стоять на пятиметровом трамплине шириной всего полметра, а нанотехнологии позволяют сделать поверхность данного спортивного снаряда нескользкой, давая возможность прыгуну в воду сосредоточиться и максимально сконцентрироваться. В ракетках для бадминтона и теннисных ракетках такие характеристики, как легкость и прочность, достигаются за счет увеличения плотности углеродных материалов.

Сегодня 80% проводимых в Китае исследований в области нанотехнологий касаются металлов и неорганической химии. Кроме того, большое внимание также уделяется полимерам и синтетическим материалам. Тем не менее, в таких областях, как электроника, биомедицина, применение нанотехнологий в силу их низкой изученности пока ограничено.

Согласно ряду отчетов исследовательских компаний, в ближайшие пять лет спрос на строительные материалы, изготовленные с применением нанотехнологий, увеличится на 44%. И, главным образом, это будет достигнуто за счет самоочищающегося покрытия. Хотя на сегодняшний день область применения нанотехнологий в строительстве пока не достаточно широка, тем не менее ученые доказали, что использование новых методик в таких веществах, как бетон, краска, стекло, клей и т.д., делает строительные материалы гораздо более эффективными по своему назначению. Наибольшим спросом в строительной отрасли в ближайшем будущем начнут пользоваться такие материалы с нанотехнологиями, как фасадные водонепроницаемые краски. Причем уже к 2011 году на рынке красок им будет принадлежать доля в 30%.

Список литературы:

1. Дорошин В.Г. Новое открытие американских нанотехников // Коммерсантъ. – 2011. – № 59.
2. Килимник А.Б. Физическая технология: Учебное пособие. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
3. Иванов К.Е. Полимерные композиты на основе химических волокон, их основные виды, свойства и применение // Технический текстиль. – 2006. – №13.
4. Травень В.Ф. Нанотехнология: Учебник для вузов в 3-х томах. – М.: Академкнига, 2011. – Т. 1. – 727 с.
5. Травень В.Ф. Нанотехнология: Учебник для вузов в 3-х томах. – М.: Академкнига, 2011. – Т.2. – 589 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА НАЛОЖЕНИЯ ОБОЛОЧКИ НА МАСЛОСТОЙКОСТЬ КАБЕЛЬНЫХ ИХДЕЛИЙ

В.С. Ким, к.ф.-м.н., доц.,
Т.М. Матери, аспирант гр. А4-27
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. (3822)-563-538
E-mail: tanushenka@sibmail.com

Низковольтные кабельные изделия (КИ) эксплуатируются в условиях, когда оболочка и изоляция подвергаются одновременному воздействию многих факторов, включая действие агрессивных сред. На производстве и транспорте воздействие жидких углеводородов (дизельное топливо, трансформаторное масло) является для низковольтных КИ, пожалуй, одним из наиболее важных факторов старения. В

большой степени срок службы КИ зависит от способности материала оболочки противостоять действию этих жидкостей.

Маслостойкость КИ определяется согласно ГОСТ Р МЭК 60811-2-1-2006 «Общие методы испытаний материалов изоляции и оболочек электрических и оптических кабелей. Часть 2-1. Специальные методы испытаний эластомерных композиций. Испытания на озоностойкость, тепловую деформацию и маслостойкость, согласно которому к маслостойким относятся КИ, механические характеристики оболочки которого после испытания сохраняются в пределах допустимого значения, установленного в стандарте или технических условиях на конкретный кабель. При разработке конструкции маслостойкого КИ, выбор материалов чаще всего основан на результатах испытаний пластмасс на стойкость к агрессивным средам согласно ГОСТ 12020-72 (СТ СЭВ 428-89) «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред». Стойкость оценивается по изменению механических характеристик материала. Для термопластов, например, регламентируется следующая шкала стойкости: изменение на 0-10% – «хорошая» устойчивость, свыше 10-15% – «удовлетворительно», свыше 15% – «плохо».

В качестве примера устойчивых к агрессивным средам, которые широко применяются для производства маслостойких кабелей как в России, так и за рубежом, можно назвать термопластичные полиуретановые компаунды (TPU), полиамиды (PA), полиэтиленовые компаунды (PE), фторполимеры и специальные ПВХ-компаунды [1]. Представляет интерес проведение сравнительного анализа устойчивости к набуханию оболочек КИ различных производителей и с использованием различных способов наложения оболочки. В данной работе проведено исследование устойчивости к воздействию дизельного топлива (ДТ) и трансформаторного масла (ТМ) образцов кабелей, изготовленных для целей данного исследования на ООО «Томсккабель» (г.Томск, Россия), и промышленно выпускаемых маслостойких кабелей марки Ölflex (LAPP Group, г.Штуттгарт, Германия).

Для данного исследования были изготовлены образцы кабелей двух типов. Оболочка образца типа 1 изготовлена однослойной, на стандартном экструдере, а оболочка образца типа 2 – двухслойной на V-образном экструдере за один проход. В обоих случаях использована высоконаполненная безгалогенная полимерная композиция на основе полиолефина, которая не относится к материалам с хорошей устойчивостью к набуханию.

Для сравнения проведено старение промышленно выпускаемых маслостойких кабелей с однослойной оболочкой Ölflex 440P и Ölflex ROBUST 200 (LAPP Group, Германия). Оболочка Ölflex 440P выполнена из термоэластопласта (ТЭП) уретанового типа, а оболочка Ölflex ROBUST 200 – из ТЭП олефинового типа. Оба материала относятся к полимерам с хорошей устойчивостью к углеводородным жидкостям.

Старение образцов КИ в дизельном топливе (ДТ) и трансформаторном масле (ТМ) проводилось согласно ГОСТ Р МЭК 60811-2-1-2006 при комнатной температуре, в течение 1000 ч. Через каждые 200 ч образцы вынимались и проводились измерения толщины оболочки, прочности на разрыв σ и относительного удлинения при разрыве ε в соответствие с ГОСТ IEC 60811-1-1-2006.

На рис.1 представлена зависимость изменения толщины оболочки %, от времени старения в углеводородных жидкостях.

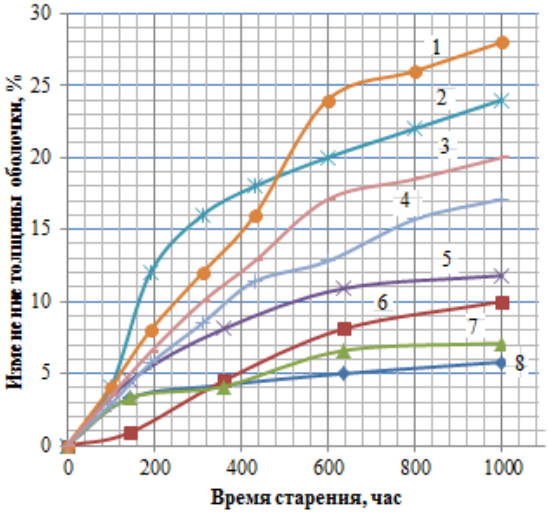
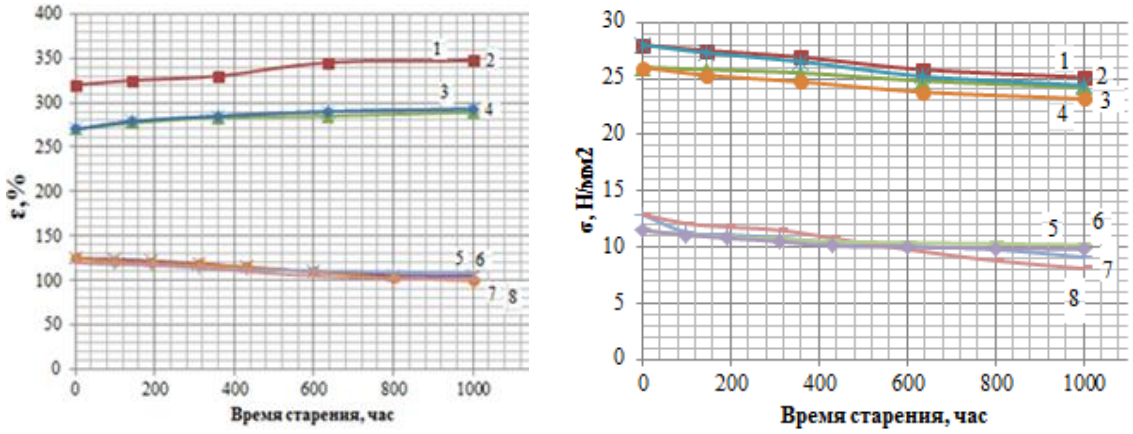


Рис. 1. Изменение толщины оболочки в процентах от исходного значения в зависимости от времени старения. Старение в ДТ: 1 – образцы тип 1; 3 – образцы тип 2; 5 – Ölflex Robust200; 7 – Ölflex 440P. Старение в ТМ: 2 – образцы тип 1; 4 – образцы тип 2; 6 – Ölflex Robust200; 8 – Ölflex 440P.

Как видно из рисунке 1, толщина всех рассмотренных кабелей (как в дизельном топливе, так и в трансформаторном масле) с течением времени увеличивается. За 1000 ч старения изменение толщины оболочки образцов типа 1 составило в среднем 25%, а для образцов типа 2 – 17%.

На рисунке 2 *а* представлены зависимости ε от времени старения. На рисунке 2 *б* представлены зависимости σ от времени старения. Прочность образцов убывает с ростом времени нахождения в жидкости.



а) б)

Рис. 2. Зависимость от времени старения в ДТ и ТМ (а) относительного удлинения при разрыве ε и (б) прочности при разрыве σ оболочек образцов: 1 – Ölflex 440P в ДТ; 2 – Ölflex 440P в ТМ; 3 – Ölflex Robust200 в ДТ; 4 – Ölflex Robust200 в ТМ; 5 – тип 1 в ДТ; 6 – тип 1 в ТМ; 7 – тип 2 в ДТ; 8 – тип 2 в ТМ.

Относительное удлинение для образцов Ölflex монотонно возрастает в течение всего периода старения. Увеличение ε при старении в ТМ немного меньше, чем при старении в ДТ: при старении Ölflex 440P в ТМ ε увеличилось на 8,4%, а в ДТ – на

8,5%; старение Ölflex Robust200 в ТМ привело к увеличению ε на 7%, в ДТ – на 8,5%. Такое незначительное увеличение ε скорее всего связано со слабым пластифицирующим действием, которое оказывает диффузия молекул жидкости.

Для образцов типа 1 и типа 2 относительное удлинение уменьшается. Для образцов типа 1, уменьшение ε при старении в ТМ составило 16%, в ДТ – 20%. Для образцов типа 2 изменение ε при нахождении в ТМ – 10%, в ДТ – 15,8%. Состав полимерной композиции, которая использовалась для изготовления оболочки, неизвестен. Можно предположить, что уменьшение ε оболочки из высоконаполненной полимерной композиции на основе полиолефина может быть связано либо с вытеснением пластификатора, либо с абсорбцией молекул жидкости поверхностью частиц наполнителя [2]. В любом случае следует отметить, что для оболочки, наложенной на V-образном экструдере, получено заметно меньшее изменение ε.

В целом, образцы кабелей марки Ölflex показали удовлетворительную устойчивость к старению в углеводородных жидкостях. Хотелось бы отметить, что образцы, выполненные с однослойной оболочкой не прошли испытаний на старение в агрессивных средах. На устойчивость КИ к старению оказывает влияние способ наложения оболочки. Показано, что использование V-образного экструдера позволяет повысить маслостойкость КИ.

Список литературы:

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
2. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. – М.: Химия. 1972. – 232 с.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

П.С. Постников, к.х.н.,инженер-исследователь,
А.А. Ольштрем, студент гр. 4Д21,
О.А. Гусельникова, магистрант гр. 4ГМ31,
Г.С. Боженкова, инженер
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: aao6@tpu.ru

В настоящее время синтез наполненных композитных материалов на основе полимерных матриц является актуальной задачей для современной науки и технологии. Высокоупорядоченные полимерные композиты демонстрируют широкий ряд различных свойств, зависящих от структуры и типа наполнителя, а также его упорядоченности и связей между поверхностью наполнителя и полимерными цепями [1].

Тем не менее, основной проблемой в создании высокоупорядоченных полимерных композиций остается совместимость наполнителя и полимерных цепей. Многие исследователи указывают на то, что использование поверхностно-модифицированных материалов в качестве наполнителей в разы увеличивает прочностные свойства полученных композиций по сравнению с немодифицированными наполнителями [2, 3].

В данной работе предложен синтез поверхностно-модифицированных наночастиц железа на основе полимеров для получения сверхсшитых композитных материалов.

Наночастицы ноль-валентного железа с ковалентно-модифицированной повехностью были получены в ходе восстановления $FeCl_3$ боргидридом натрия с последующей модификацией поверхности 4-аминобензолдиазоний тозилатом. Арендиазоний тозилаты обладают высокой растворимостью в воде, что позволяет проводить процесс синтеза в исключительно мягких условиях [4].

Далее синтезированные наночастицы вводились в реакцию ацилирования с ангидридом эндо-5-норборен-2,3-дикарбоновой кислоты в толуоле (рис. 1).

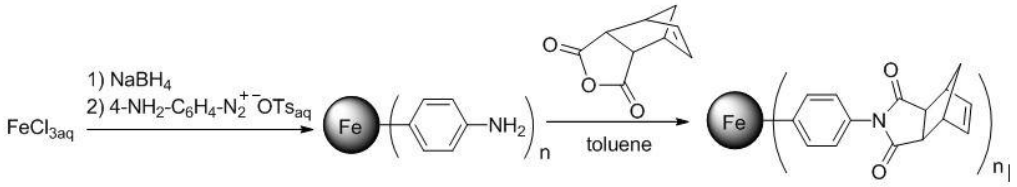


Рис. 1. Схема синтеза ковалентно-модифицированных наночастиц железа

Модифицированные наночастицы исследовали методами ИК-спектроскопии (рис. 2), ТГА и элементного анализа. ИК анализ показал присутствие соответствующих функциональных групп на поверхности. На рис.1 показаны спектры наночастиц железа, покрытых 4-аминофенильными группами, и наночастиц после реакции ацилирования. При сравнении ИК-спектров отчетливо визуализируются полосы колебаний связей C=O имидной группы в пределах 1850-1550 см$^{-1}$ и колебания C=C связей в пределах 1630-1700 см$^{-1}$.

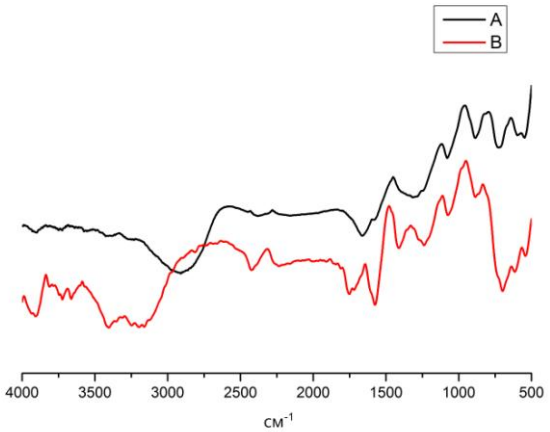


Рис. 2. ИК-спектры наночастиц железа до реакции ацилирования (А) и после реакции ацилирования (Б)

Количество органических функциональных групп было определено в ходе элементного анализа и составило 1,12 ммоль/г. Элементный состав (20,3% C, 2,73% N, 1,58% H) соответствует структуре функциональных групп на поверхности наночастиц. Более того, данные элементного анализа хорошо соотносятся с данными термического анализа (рис. 3). Потеря массы в диапазоне 250-450 ^{o}C составила 12%. Прирост массы в диапазоне температур 150-200 ^{o}C мы связываем с окислением C=C связей в структуре привитых органических групп. На основании полученных данных нами была оценена степень конверсии аминогрупп на поверхности исходных наночастиц (70%).

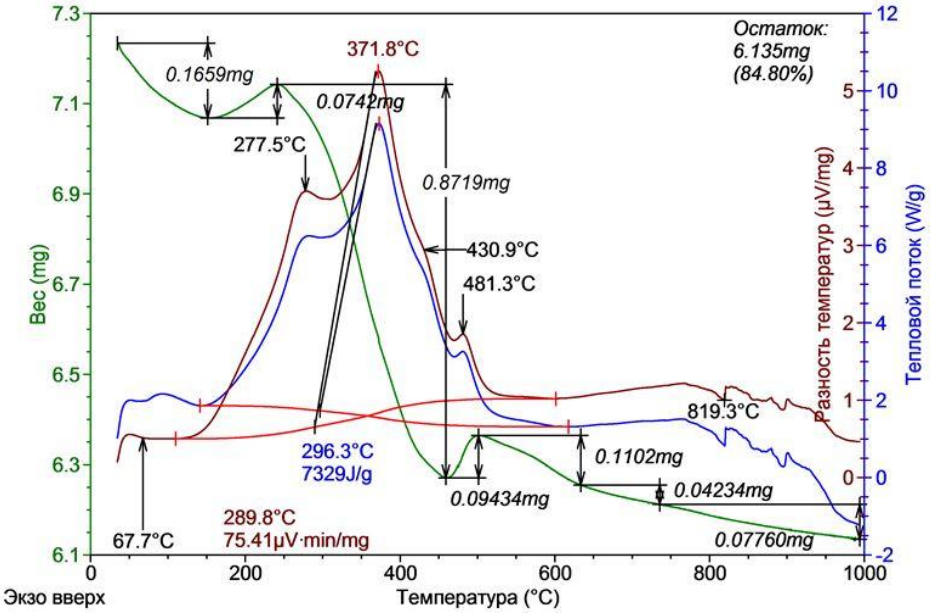


Рис. 2. Термический анализ наночастиц железа после реакции ацилирования

Далее на основе полученных наночастиц нами были синтезированы композитные материалы в ходе ROMP-процесса с диметиловым эфиром эндо-5-норборен-2,3-дикарбоновой кислоты в качестве основного мономера. Эксперимент проводили с разным %-нам содержанием наночастиц: от 1 до 7 мас. %. Образцы показаны на рис.3. (1%, 3%, 7% справа налево).

Таким образом, нами предложен метод получения полимерных материалов, наполненных поверхностно-модифицированными наночастицами железа.

Список литературы:

1. Guo N., Leu M. C. Additive manufacturing: technology, applications and research needs // Frontiers of Mechanical Engineering. – 2013. – V. 8. – № 3. – P.215–243.
2. Stefanescu E.A., Daranga C., Stefanescu K. Insight into the board field of polymer nanocomposites: from carbon nanotubes to clay nanoplatelets, via metal nanoparticles // Materials. – 2009. – V. 2. – P. 2095–2153.
3. Sengupta R., Bhattacharya M. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites // Progress in Polymer Science. – 2011. – V. 36. – P. 638–670.

4. Filimonov V.D.; Trusova M.E.; Postnikov P.S.; Krasnokutskaya E. A. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // Organic Letters. – 2008. – V. 18. – P. 3961–3964.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК6 ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ

С.П. Журавков[1], к.х.н., с.н.с.
Г.Л. Лобанова[1], к.х.н., вед. проф. консультант
Ф.Е. Сапрыкин[1], инженер
А.И. Поболь[2], н.с.
Г.Г. Горанский[2], к.т.н.
[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина 2а,
[2]Физико-технический институт НАН Беларуси
тел.(3822)-606-266
E-mail: saprikin_filipp@mail.ru

Вольфрамосодержащие отходы инструментальных производств представляют высокую практическую ценность. Проблема переработки этих отходов решается двумя концептуальными подходами: проведением технологических операций с целью получения условно чистого вольфрама (к примеру, для использования в качестве легирующего материала) и переработкой с последующей модификацией для повторного использования твердосплавного материала по его прямому назначению (инструмент и упрочняющие покрытия). Выбор технологической схемы переработки вольфрамсодержащих отходов твердых сплавов определяется степенью комплексного использования входящих в них ценных компонентов, требованиями экологии и рыночным спросом на ту или иную конечную вольфрамовую продукцию [1]. В свою очередь, методы переработки по применяемым источникам энергии условно можно разделить на химико-металлургические, электро-химические, механические и электроимпульсные [2].

Эффективными вариантами получения нанодисперсных металлических порошков являются электроимпульсные способы: электрический взрыв проводника в газовой атмосфере и электроискровое диспергирование металлических гранул в воде иди другой жидкости. Оба указанных метода являются энергоэффективными и энергосберегающими. Однако только электроискровое диспергирование позволяет перерабатывать металлические отходы в тонкодисперсные порошки при напряжениях до 1000 вольт и в жидкой среде, что существенно упрощает технологический процесс .

Цель работы – изучение физико-химических процессов, протекающих при электроискровом диспергировании дроблёной стружки из сплава ВК-6 в воде, получение исходных данных для разработки электроискровой технологии производства тонкодисперсных порошков с заданными свойствами.

Методика эксперимента. Для получения тонкодисперсных порошков твердого сплава ВК6 использована установка по электроимпульсному диспергированию

металлов. Продолжительность одной стадии диспергирования 10 мин. После завершения каждой стадии диспергирования выключали установку. Слой образовавшейся суспензии над дисперсной металлической загрузкой декантировали, твёрдые продукты разделяли на фракции седиментацией или отстаивали для сгущения. Затем в реактор заливали следующую порцию рабочей жидкости для проведения процесса диспергирования. Включали установку и повторяли процесс диспергирования.

Влажные осадки сушили в вакуумном сушильном шкафу ШСВ вначале при температуре не более 40 ^{0}С, а затем доводили до постоянного веса при 100 ^{0}С. Полученные порошки исследовали путём измерения величины удельной поверхности, распределения частиц по размерам, изучения фазового состава и морфологии.

Величину удельной поверхности полученных из ВК6 порошков определяли по тепловой десорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности и пористости «Сорбтометр М» (ЗАО «Катакон»).

Распределение частиц по размерам определяли с помощью дисковой центрифуги CPS Disk Centrifuge DC24000 (CPS Instruments, США) в этиловом спирте.

Исследование фазового состава и структурных параметров образца проводили на дифрактометре Наноцентра ТПУ Shimadzu XRD-7000 на CuKα-излучении. Анализ фазового состава проведён с использованием баз данных PCPPDFWIN.

Анализ размеров ОКР и внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведён с использованием программы полнопрофильного анализа – программа POWDERCELL 2.4.

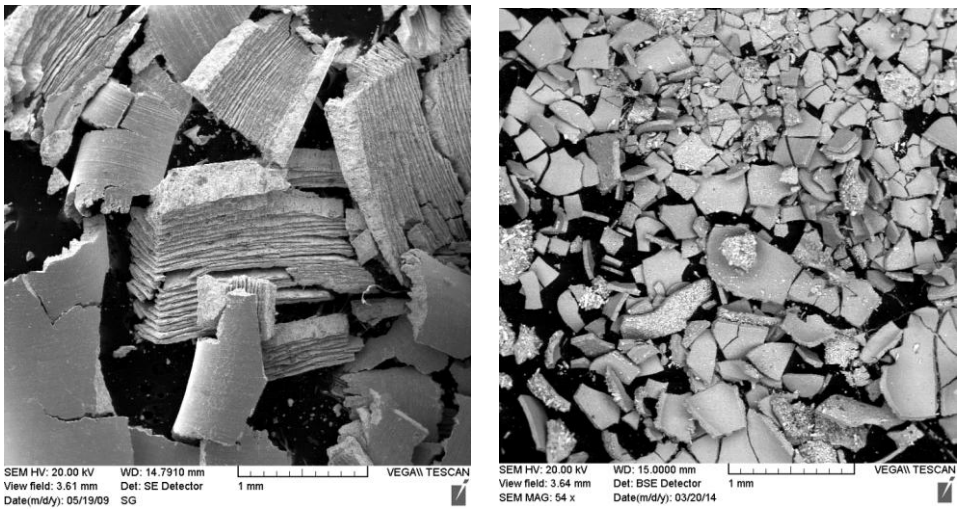
Исследование морфологии тонкодисперсных порошков сплава ВК6 проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO1455VP фирмы «Carl Zeiss» и сканирующем электронном микроскопе JEOL 6000.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Под действием импульсов электрической энергии между частицами стружки (рис. 1 *а*), находящимися в межэлектродном промежутке, возникает множество микроразрядов, вызывающих эрозию гранул. В виду малых зазоров между контактирующими с каналом разряда частицами основная энергия расходуется на нагрев металла в зонах анодного и катодного пятен на поверхности этих частиц, вызывая локальный нагрев металла до температур плавления и кипения. В результате происходит плавление, испарение и разбрызгивание (диспергирование) расплавленного металла. На поверхности подвергнувшейся эрозии частицы металла образуется лунка.

Фракционный состав дробленной стружки представлен в таблице 1, а морфология исходного материала на рисунке 1 *а*.

Таблица 1. Распределение исходного материала по крупности.

Фракционный состав, мм	Содержание, мас.%
+1	54
-1+0,5	26,4
-0,5	19,1

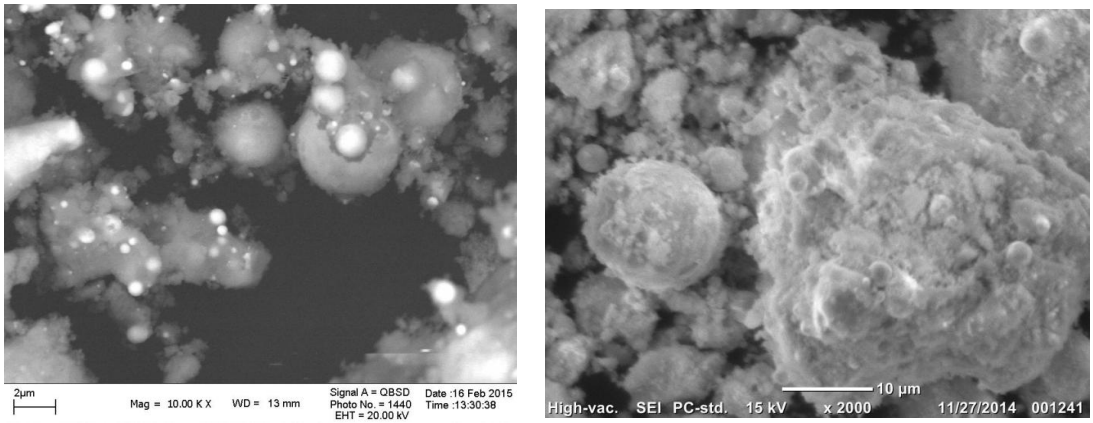


а) б)

Рис.1. РЭМ-изображение: а) морфология исходного материала – стружки; б) морфология продукта ЭИД стружки после высушивания

Первые эксперименты по ЭИД стружки из ВК6 показали, что продукты переработки после высушивания, вероятно из-за наличия тонкодисперсных частиц, обладающих большой свободной энергией, обусловленной высокой площадью удельной поверхности, образуют конгломераты (рис. 1 *б*), разрушаемые при истирании. Это обстоятельство в дальнейшем нами было учтено в технологическом процессе переработки. Водные суспензии продуктов переработки сгущали, затем заливали этиловым спиртом и хранили в виде пасты. В таком состоянии продукты электроэрозионного дробления способны сохранять свою дисперсность до момента проведения последующей технологической операции.

На рисунке 2 *а* приведены микрофотография образца порошка, полученного из сплава ВК6, снятая на растровом электронном микроскопе, а нарисунке 2 *б* – микрофотография снятая на сканирующем электронном микроскопе.

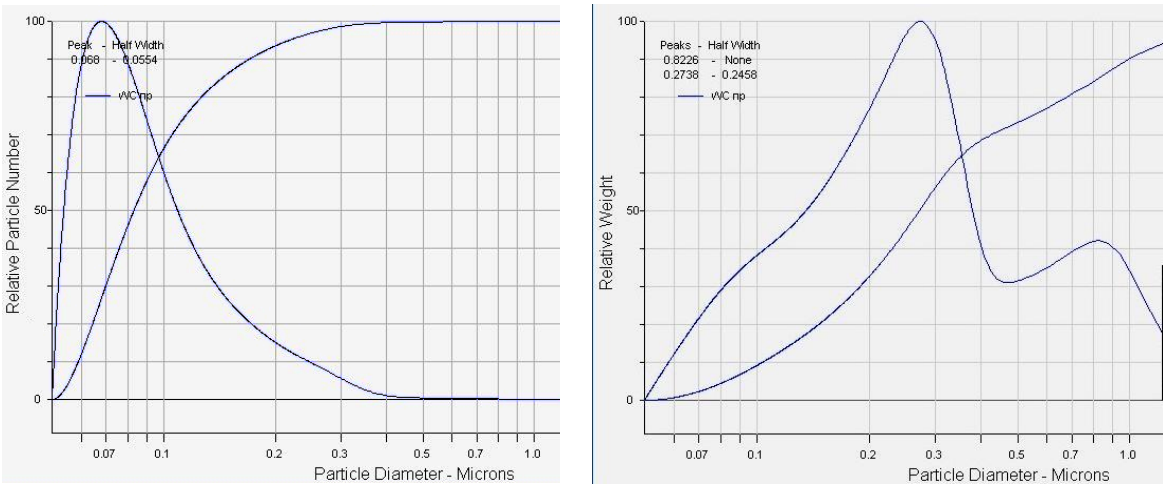


а) б)

Рис. 2. Порошок, полученный из сплава ВК6: а) РЭМ-изображение; б) СЭМ-изображение

Согласно изображениям, представленным на рисунке 2 форма частиц преимущественно сферическая, присутствуют как крупные (до 20 мкм) частицы, образующиеся в результате плавления и разбрызгивания металла, так и мелкие (50-100 нм), происхождение которых, вероятно, связано с испарением металла в области микроразрядов и последующей конденсацией паров Вокруг сферических частиц видны бесформенные объемные волокнистые образования, которые, вероятнее всего, состоят из продуктов взаимодействия металлов как друг с другом, так и с водой. Данные микроскопии (рис. 2) вполне согласуются с экспериментальными данными по исследованию распределения частиц по размерам в этанольных суспензиях, состоящих из тонкодисперсных порошков ВК6, полученными с помощью дисковой центрифуги.

На рисунке 3 *а* приведены кривые распределения частиц по размерам, а на рисунке 3 *б* – зависимость массовой доли частиц от их диаметра. Размер частиц порошка находится преимущественно в диапазоне от 50 до 200 нм, максимальное количество частиц, входящих в состав исследуемой суспензии, имеют диаметр около 70 нм.



а) б)

Рис. 3. а) кривые распределения частиц по размерам; б) зависимость массовой доли частиц от их диаметра

Кривая распределения частиц по массам (рис. 3 *б*) имеет два явно выраженных максимума – первый для частиц (или агломератов) диаметром в интервале 270-280 нм, а второй для частиц (или агломератов) диаметром в интервале 820-830 нм.

В таблице 2 приведены данные по величине удельной поверхности продуктов электроэрозионного измельчения стружки ВК6. Для сравнения приведено значение величины удельной поверхности фракции менее 63 мкм, отсеянной из исходной пробы дробленой стружки сплава ВК6 М (механическое измельчение).

Таким образом, величина удельной поверхности порошков сплава ВК 6, приготовленных электроискровым методом более, чем в сто раз превышает эту величину для фракции 63 мкм, полученной механическим измельчением.

Согласно данным рентгенофазового анализа, продукты диспергирования состоят как минимум из пяти компонентов $W_2C_{0,8}$, Co, WC, Co_3W_3C, W, что свидетельствует о неоднородном распределении элементов и их соединений в сплаве.

Таблица 2. Величина удельной поверхности порошков, полученных электроэрозионным измельчением стружки сплава ВК 6.

№ п/п	Образец	Условия измельчения	d, см^2/г
1	ВК 6 М	Фракция – 63 мкм из исходной пробы	0,13
2	ВК 6 ЭИД 1	400 имп/с. Лёгкая фракция седиментационного разделения порошка	36,99
3	ВК 6 ЭИД 2	400 имп/с. Тяжелая фракция седиментационного разделения порошка	10,8
4	ВК 6 ЭИД 3	600 имп/с. Валовая проба	12,9
5	ВК 6 ЭИД 4	800 имп/с. Валовая проба	13,8

Выводы

1. Установлено, что методом электроискрового диспергирования можно получать тонкодисперсные порошки твердых сплавов с преимущественным размером частиц в диапазоне от 50 до 200 нм.
2. Результаты рентгенофазового анализа продуктов диспергирования твердого сплава соответствуют составу исходного материала.

Список литературы:

1. Куркчи Э.У. Современное состояние и перспективы развития электрохимической переработки вольфрамсодержащих отходов твердых сплавов // Ученые записки Крымского инженерно-педагогического университета. – 2006. – № 6. – С. 50–56.
2. Агеев Е.В. Исследование физико-технологических свойств порошков, полученных электроэрозионным диспергированием твердого сплава // Фундаментальные исследования. - 2011 - № 12. – Ч. 2 –С. 336–340.

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ПОДВЕРГНУТОЙ КРУЧЕНИЮ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В.А. Москвина[1], студент гр. 4Б21
Е.Г. Астафурова[2], д.ф.-м.н., доцент
[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055, г.Томск, пр.Академический, 2/4
тел. (952)-895-98-84
E-mail: valya_moskvina@mail.ru

Улучшение комплекса физико-механических характеристик конструкционных сталей это одна из основных задач современного материаловедения, и её традиционно решают с использованием методов термомеханической обработки, легированием, дисперсионным твердением, созданием градиентных структур и покрытий и др. В последние десятилетия активно развивается подход, связанный с достижением в

конструкционных материалах высокопрочного ультрамелкозернистого структурного состояния за счет измельчения их структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1–2]. Несмотря на большое количество исследований по влиянию ИПД на физико-механические свойства металлических материалов, работ по влиянию глубокого деформирования на структуру и свойства сталей немного из-за того, что существуют технологические трудности формирования субмикрокристаллических и наноструктурных состояний в них.

Высокоазотистые аустенитные стали также могут быть использованы в качестве перспективных материалов для развития методов ИПД. Азот как легирующий элемент превосходит другие элементы по аустенитообразующей и упрочняющей способности, понижает энергию дефекта упаковки стали и способствует развитию механического двойникования [3]. После кручения под давлением при комнатной температуре в аустенитной стали Fe-18Cr-16Mn-0.99N предел текучести увеличивается в три раза до 1500 МПа за счет наведенных деформацией дефектов – дислокаций, границ зерен, двойниковых границ – и их взаимодействия [4]. Дополнительное легирование таких сталей ванадием, вероятно, будет способствовать еще большим эффектам упрочнения за счет дисперсионного твердения и позволит улучшить термическую стабильность таких систем. Данная работа направлена на установление механизмов деформации высокоазотистой ванадийсодержащей хромомарганцевой аустенитной стали при интенсивной пластической деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением.

В качестве объекта исследования была выбрана сталь Fe-18Cr-23Mn-2,7V-0.2C-0,7N, мас.% (Х20АГ20Ф2). Исходные заготовки (диаметром 10 мм и толщиной 0,7 мм) закаливали в воду после часовой выдержки при 1200°С. Деформацию заготовок проводили методом кручения под квазигидростатическим давлением (КГД, 6 ГПа) на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре на N=0 (осадка без поворота бойка), N=1/4, N=1/2 и N=1 оборот.

Анализ микроструктуры проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Technai G2 FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы, вырезанные в виде дисков диаметром ≈3 мм, утоняли механически до толщины ≈100 мкм и далее электролитически струйной полировкой на приборе Tinupol-5 в охлажденном электролите (95% ледяной уксусной (CH_3COOH)+5% хлорной кислоты (H_3ClO_4)) до получения тонких участков, пригодных для электронно-микроскопического анализа. Анализ микроструктуры после КГД проводили на середине радиуса дисков.

Микротвердость измеряли по методу Виккерса с использованием микротвердомера Duramin 5 при нагрузке на индентор 200 г. Среднее значение микротвердости вычисляли по измерениям, проведенным на середине радиуса дисков. Для анализа однородности структуры стали после КГД также проводили измерение микротвердости вдоль диаметра образцов.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (с монохроматором). Оценку параметров структуры стали – микродеформации и размеров областей когерентного рассеяния проводили с использованием метода аппроксимации.

В исходном состоянии сталь Х20АГ20Ф2 имеет структуру преимущественно аустенита со средним размером зерна 100 мкм. Параметр решетки аустенита до деформации составляет 0,3638 нм, что свидетельствует о высокой концентрации атомов азота и углерода в твердом растворе после закалки. Наряду с аустенитом

наблюдали крупные частицы кубической формы с длиной грани 5 мкм (рис. 1 *а*), а на электронно-микроскопических изображениях – сферические частицы диаметром 20-30 нм и 100-150 нм (рис 1 *б*). На рентгенограмме, соответствующей исходному состоянию стали Х20АГ20, также наблюдали рефлексы, отличные от аустенитной фазы, с межплоскостными расстояниями, соответствующими частицам VM (M=N, C) и параметром решетки 0.41 нм (рис. 2). Рентгеновские линии (200) таких частиц находятся на углах отражения, близких к линии (110) для α-железа, так что разделить эти фазы сложно. О том, что небольшая доля феррита все-таки присутствует в структуре стали после закалки свидетельствует тот факт, что образцы стали магнитные (из возможных фаз только феррит является ферромагнетиком).

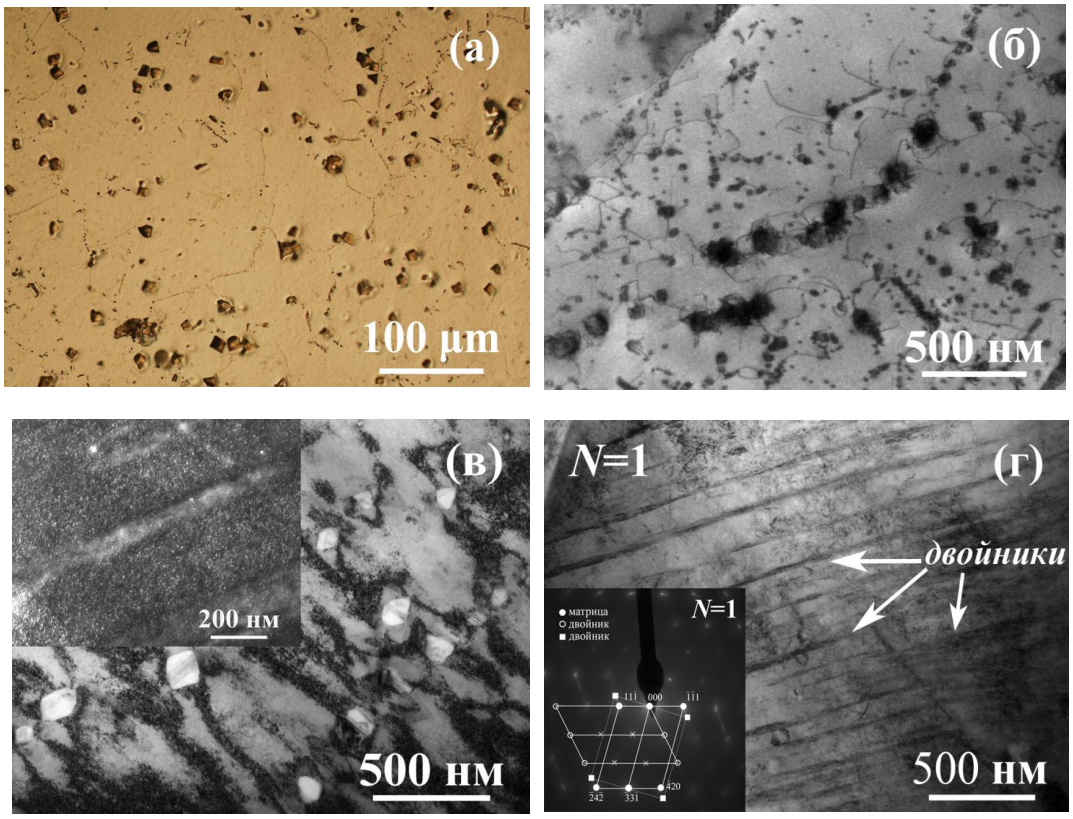


Рис. 1. Металлографическое (а) и электронно-микроскопические (б-г) изображения структуры стали Х20АГ20Ф2 в исходном состоянии (а, б) и после кручения на один полный оборот (в, г). Вклейка на (в) – темнопольное изображение в рефлексе нитрида ванадия (VN).

После осадки и кручения на один полный оборот происходит фрагментация структуры, наблюдается уширение рентгеновских линий и формирование текстуры в аустените – преобладание плоскостей типа {111} в плоскости наковален (рис. 2). Размеры областей когерентного рассеяния становятся меньше с ростом степени деформации и составляют ≈70 нм после осадки и ≈25 нм после кручения. Микродеформация кристаллической решетки, напротив, становится высокой после деформационной обработки и составляет $(2–5)\times10^{-3}$. Несмотря на значительное уширение линии после одного оборота кручением, на рентгенограмме по-прежнему

можно выделить отражения, соответствующие частицам и α-фазе, но их параметры сложно определить из-за размытия линий и их низкой интенсивности (рис. 2). После деформации параметр решетки аустенита изменяется в пределах ошибки измерения, это свидетельствует о том, что концентрация атомов внедрения (азота и углерода) в твердом растворе остается неизменной при деформации кручением под давлением.

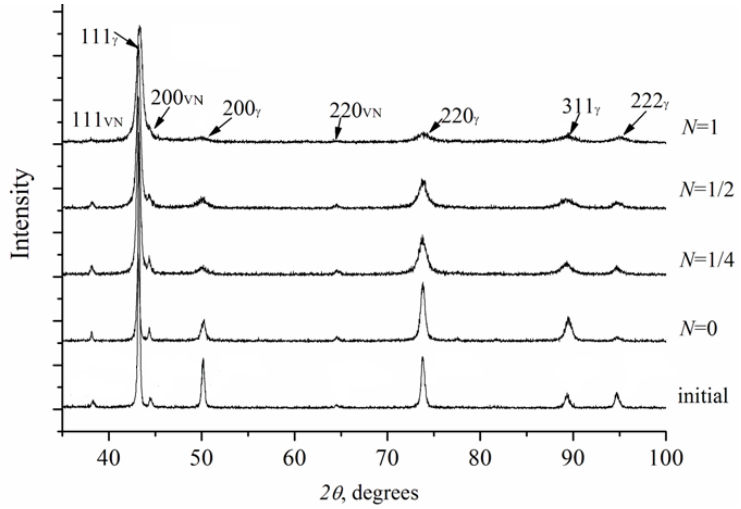


Рис. 2. Рентгенограммы для стали Х20АГ20Ф2 в исходном состоянии, после осадки (N = 0) и кручения на разное количество оборотов (N = 1/4, N = 1/2, N = 1).

Деформация не сопровождается обеднением твердого раствора по азоту и углероду (не образуются новые частицы), как это наблюдали при КГД стали Гадфильда в [5], а превращения в карбидной подсистеме не сопровождаются растворением частиц при интенсивной пластической деформации по выбранным режимам, либо оба этих процесса компенсируют друг друга. Таким образом, на основе анализа рентгенограмм после осадки и кручения можно сделать вывод, что эти деформационные обработки не приводят к заметному изменению фазового состава стали по сравнению с исходным состоянием.

Микротвердость стали в исходном состоянии после закалки составляет 4.1 ГПа. Исходно высокие значения микротвердости стали Х20АГ20Ф2 после закалки обусловлены, в первую очередь, твердорастворным упрочнением, а также дисперсионным твердением. Степень твердорастворного упрочнения не изменяется при деформации КГД на один оборот при комнатной температуре. Рентгенографически и при электронно-микроскопических исследованиях (центр радиуса образцов) в структуре стали не обнаружено заметного количества мартенсита с ОЦК-кристаллической решеткой. Следовательно, изменение микротвердости при пластической деформации вызвано накоплением деформационных дефектов и превращениями в карбидной подсистеме. Распределение значений микротвердости по диаметру образца является однородным, это обусловлено зависимостью степени деформации от расстояния до центра образца e~ln r.

Типичные электронно-микроскопические изображения структуры стали Х20АГ20Ф2 в деформированном состоянии представлены на рисунке 1 *в, г*. После осадки и кручения на один оборот в структуре стали наблюдается высокая плотность дислокаций, микрополос локализованной деформации (ширина ~100

мкм) и двойников (рис. 1 *г*) с толщиной пластин в десятки нанометров. С увеличением степени деформации число локализованных полос увеличивается.

Микродифракционные картины для областей структуры, которые содержат высокую плотность двойниковых границ, близки к точечным – содержат практически неразмытые матричные отражения, рефлексы, возникающие из-за двойного отражения, и тяжи, обусловленные формированием тонких двойниковых пластин. Наряду с двойникованием на таких участках наблюдали отражения, межплоскостные расстояния для которых соответствовали ε-мартенситу и аустениту. Помимо отражений от аустенита и ε-мартенсита наблюдали точечные микродифракционные картины от частиц на основе ванадия, размер которых составлял 100-150 нм. После одного оборота кручением на темнопольных изображениях также наблюдали крапчатый контраст (рис. 1 в, вклейка) от мелких частиц размером 5 нм в теле зерен, которые также могут давать весомый вклад в упрочнение стали. Таких частиц не наблюдали в исходном состоянии, после осадки (N=0), а также после кручения в четверть (N=1/4) и в половину оборота (N=1/2), то есть их появление обусловлено интенсивной пластической деформацией. Крупные частицы продеформировались, а мелкодисперсная фаза, вероятно, обусловлена растворением частиц – нитридов и карбидов, которые в исходном состоянии имели размер 20-30 нм (рис. 1 б). Скалярную плотность дислокаций (ρ) определяли на основе анализа уширения рентгеновских линии. Значение ρ возрастает от 4×10^{14} $м^{-2}$ после осадки до 2×10^{15} $м^{-2}$ после кручения на один оборот. Таким образом, накопление дислокаций является одним из механизмов, ответственных за деформацию и фрагментацию структуры, а его вклад в упрочнение стали является одним из основных при КГД.

Таким образом, высокая микротвердость образцов после кручения под давлением определяется активным развитием механического двойникования, образованием полос локализованной деформации, накоплением дислокаций, дисперсионным твердением при сохранении высокого уровня твердорастворного упрочнения. В результате деформации микротвердость стали возрастает от 4.1 ГПа в исходном состоянии до 6.2-6.5 ГПа после кручения (на середине радиуса дисков). Распределение микротвердости по диаметру дисков остается квазиоднородным после пластической деформации, и степень однородности увеличивается с ростом степени деформации.

Уровень твердорастворного упрочнения в стали сохраняется высоким после деформационных обработок, при этом основными механизмами, определяющими фрагментацию структуры и деформационное упрочнение стали, являются скольжение, двойникование, γ – ε превращение, образование полос локализованной деформации и дисперсионное твердение. Активное развитие механического двойникования способствует деформационному упрочнению за счет создания высокой плотности двойниковых границ и препятствует формированию разориентированной зеренно-субзеренной структуры с границами общего типа и, таким образом, способствует однородности структуры и микротвердости по образцу.

Авторы работы выражают благодарность к.ф.-м.н. Тукеевой М.С. за помощь в проведении экспериментальных исследований.

Список литературы:

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov // Prog. Mater. Sci. – 2000. – V. 45 (103).
2. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon // Prog. in Mat. Sci. – 2008. – V. 53 (893).
3. V. Gavriljuk, H. Berns. High nitrogen steels, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1999.
4. F.Y. Dong, P. Zhang, J.C. Pang, Y.B. Ren, K. Yang, Z.F. Zhang // Scripta Mater., 2015.
5. V.A. Teplov, L.G. Korshunov, V.A. Shabashov, R.I. Kuznetsov, V.P. Pilyugin, D.I. Tupitsa // Phys. Met. Metall. – 1988. – V. 66 (563).

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЯДРА СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО СВАРКОЙ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

Нуренова Г.К, студент гр. 4АМ31
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: nurenova-gulnara@mail.ru

Введение. Один из новейших способов сварки – сварка трением с перемешиванием (FSW) – привлекает внимание исследователей к изучению особенностей структуры металла шва и его механических свойств. Основой данной технологии является трение вращающегося цилиндрического инструмента особой формы между двух соединенных торцами или внахлест пластинами металла. В результате трения скольжения осуществляется фрикционный нагрев и массоперенос металла, которые обеспечивают прочное соединение двух пластин металла [1].

Структура сварного соединения, обусловленная спецификой протекания процесса пластического течения материала, не имеет аналогов и является свободной от дефектов, присущих сварным соединениям, полученным плавлением. Так как сварной шов образуется при температурах ниже температуры плавления металла, то можно получать неразъемные соединения даже тех сплавов, которые обычными способами сварки невозможно получить. Из многочисленных исследований известно, что структура FSW соединения является слоистой, получившей свое название «onion ring» из-за характерного кольцеобразного строения. [2] Мелкозернистая структура центральной части сварного шва, наблюдаемая при СТП различных материалов, вызывает определённый интерес исследователей, так как единого мнения о природе её формирования до сих пор не существует. Изучение этой структуры необходимо, для накопления экспериментальных данных по сварке трением с перемешиванием для выявления механизмов структурообразования в зоне сварного соединения.

Материал и методика исследования. В работе было выполнено исследование сварного соединения алюминиево-магниевого сплава АМг5М, полученного методом FSW пластин толщиной 5,0 мм на промышленном предприятии «Сеспель». Режимы сварки, принятые на предприятии были следующие: скорость вращения инструмента – 560 об/мин, подача – 500 мм/мин. По данным литературных

источников [3] температурные условия нагрева в большей степени определяются скоростью вращения сварочного инструмента. Образцы вырезали электроэрозионным способом, поверхность образца соответствовала поперечному сечению сварного шва и готовилась методом последовательного шлифования, полирования и химического травления. Измерение зёренной структуры проводили в соответствии с ГОСТ 5639 на микроскопе МЕТАМ ЛВ-31 при увеличении 200 крат и атомно-силовом микроскопе Solver P47-H. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0,5 Н. Количественные оценки (средний размер зерен, среднее значение твердости) выполнялись с применением стандартных методов. [4]

Экспериментальные результаты. В настоящей работе главной задачей являлось сравнительное исследование исходной структуры и микротвердости алюминиево-магниевого сплава и центральной части сварного шва или «ядра». Для выявления общих закономерностей и особенностей структурообразования были проведены структурные наблюдения и сравнительный анализ размера зерна металла исходной пластины и в зонах максимальной твердости сварного соединения, на рисунке 1 представлены результаты этого исследования.

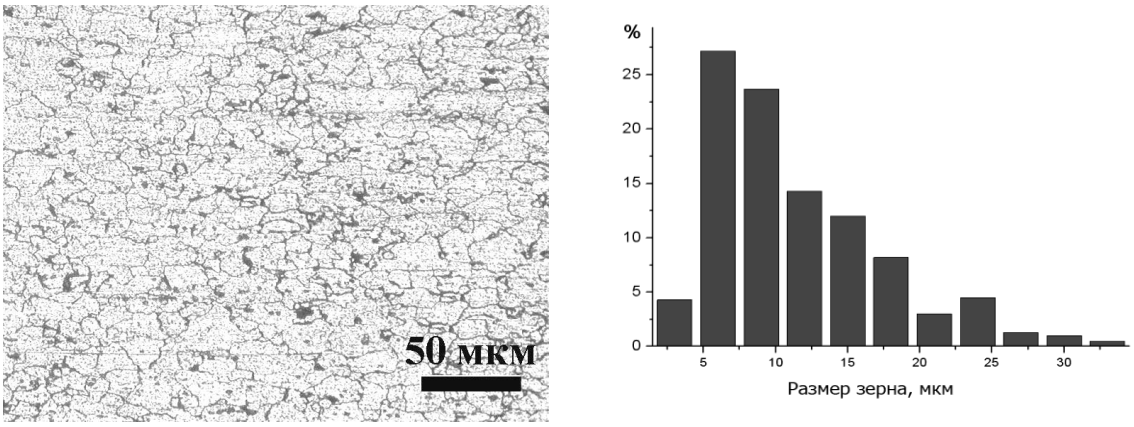
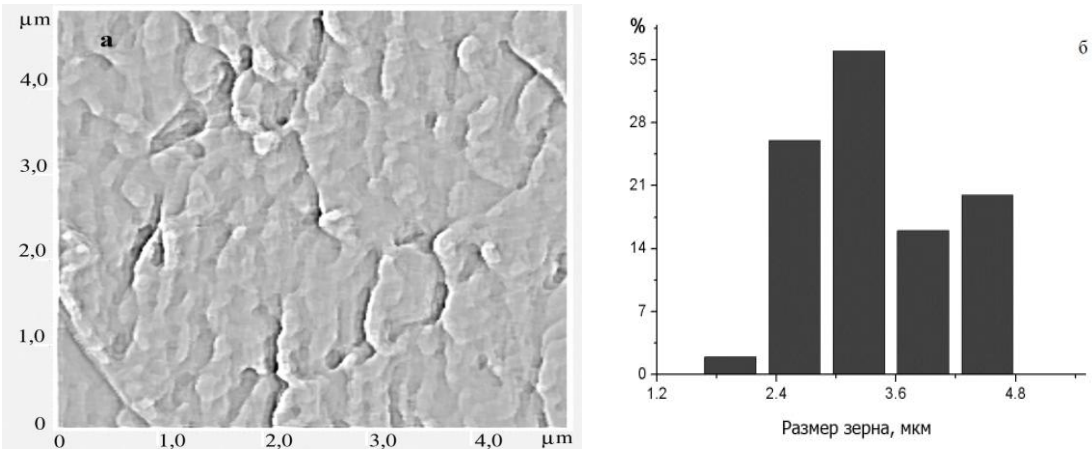


Рис. 1. Микроструктура и гистограмма распределения размеров зерна в исходном сплаве АМг5М.

Для расчета среднего размера зерна в образце исследованной пластины проводили 300 измерений. Средний размер зерна определялся по формуле:

$$d_{cp} = \frac{\sum_i a_i \cdot n_i}{\sum n_i}$$

В результате проведенных расчетов средний размер зерна в пластине оказался равным: d_{cp}=10,6 мкм ±1,5 мкм. Аналогичные расчеты среднего размера зерна были проведены в сварном шве после сварки этой пластины методом СТП. На рисунке 2 приведена микроструктура металла сварного шва, полученная с помощью атомно-силового микроскопа и гистограмма распределения зерен по размерам в зоне максимальной твердости сварного шва. Средняя величина зерна в центре сварного шва была определена с помощью микроскопа LEXT-OLS4000 при увеличении 2000 крат. Измерения, выполненные методом секущих в двух направлениях, показали, что средний размер зерен в центре сварного шва такой же, как и измеренный по результатам исследований на атомно-силовом микроскопе и равен 3,5 ± 0,4 мкм.



а) б)

Рис. 2. Микроструктура и гистограмма распределения размеров зерна в центральной части сварного шва сплава АМг5М.

При измерении микротвердости сварного шва сплава АМг5М линия замеров проходила через все участки поперечного сечения сварного образца при шаге измерений 1,0 мм. На рисунке 3 представлена полученная кривая распределения твердости.

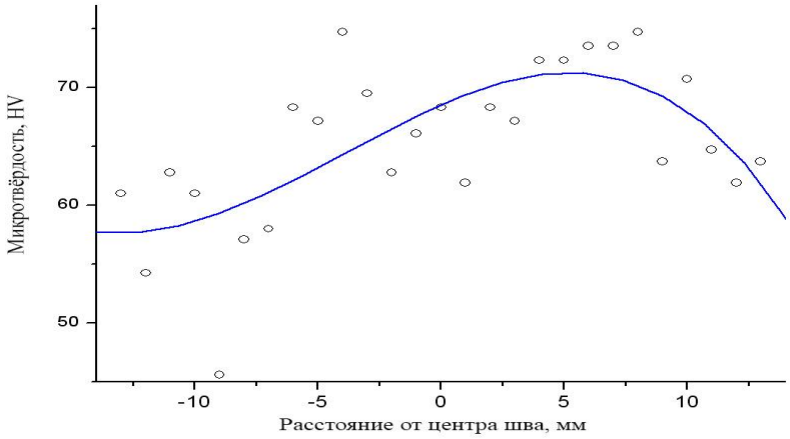


Рис. 3. Распределение микротвердости по сечению сварного шва сплава АМг5М.

Анализ кривой распределения твердости показывает наличие асимметрии на расстоянии ~ 5,0 мм от центра сварного шва с максимумом с отступающей стороны. Твердость в этой зоне достигает 700 Мпа.

Заключение. Представлены экспериментальные результаты по сравнительному исследованию исходной микроструктуры пластин сплава АМг5М толщиной 5,0 мм и микроструктуры ядра сварного соединения этих пластин, полученного, способом сварки трением с перемешиванием. Показано, что в процессе сварки имеет место существенное измельчение зеренной структуры в центральной области сварного шва, а именно – формируется ультрамелкозернистая равноосная структура, с

размером зерна 3,5 мкм. Твёрдость в этой части сварного шва достигает максимального значения.

Список литературы:

1. В.А. Фролов, В.Ю. Конкевич, П.Ю. Предко, В.В. Белоцерковец. Сварка трением с перемешиванием термически упрочняемого сплава В95 системы Al-Zn-Mg-Cu // Сварочное производство. – 2013. – № 3. – С. 21–26.

2. M.A. Sutton, B. Yang, A.P. Reinolds, R. Taylor. Microstructural studies of friction stir welds in 2024-T3 aluminium // Mat.Sci and Eng. – 2002. – A 323. – P.160–166.

3. В.И. Павлова, Е.А. Алиференко, Е.П. Осокин. Исследование температурно-временных условий сварочного нагрева, структуры и свойств металла стыковых соединений из алюминиево-магниевого сплава, выполненных сваркой трением с перемешиванием // Вопросы материаловедения. – 2009. – №4 (60). – С. 74–87.

4. С.А. Салтыков. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ AL-SI-N НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И СВЕТОПРОПУСКАНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Е.В. Рыбалко[1], аспирант,
М.П. Калашников[1,2], вед. технолог,
В.П. Сергеев[1,2], д.т.н., профессор
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634055, г.Томск, пр.Академический, 2/4,
[2] Томский политехнический университет,634050, г.Томск, пр.Ленина 30,
тел. (3822)-491-032
E-mail: evgeniaribka@yandex.com

Значительный интерес исследователей в области защитных покрытий концентрируется в последнее время на многофазных нанокомпозитных пленках, которые могут приобретать высокую твердость и термическую стабильность [1]. Основу таких покрытий составляют обычно нитриды переходных металлов. Весьма интересной является система AlN/Si_3N_4, поскольку каждый из этих компонентов может быть использован для получения оптически прозрачных материалов. Такая особенность, наряду с их относительно высокой твердостью делает систему перспективной в качестве защитных оптически прозрачных покрытий [2]. Целью работы является исследование влияния температуры формирования покрытия Al-Si-N на микротвердость и оптические свойства подложки из кварцевого стекла, а также на фазовый состав осаждаемых на него покрытий.

В качестве экспериментальных образцов (подложек) использовали полированные диски диаметром 15 мм и толщиной 4 мм из кварцевого стекла марки КВ, изготовленные на стеклозаводе им. Ф.Э. Дзержинского (г. Гусь-Хрустальный, Россия). Покрытия толщиной ~3мкм осаждали на вакуумной установке УВН-05МД

«КВАНТ» в аргоно-азотной газовой смеси при общем давлении 0,3 Па и отношении парциальных давлений Ar:N=3:1 методом биполярного импульсного магнетронного распыления мозаичной мишени на основе алюминия с кремниевыми вставками. Мощность разряда магнетрона была 1,2 кВт, частота импульсов тока – 50 кГц. Нагрев подложек и поддержание постоянной температуры их в процессе осаждения покрытий осуществляли с помощью резистивного молибденового нагревателя мощностью 10 кВт. Температура измерялась с обратной стороны подложек с помощью хромель-алюмелевой термопары. Химический состав покрытий Al-Si-N, определенный с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (EDX) INCA-Energy (OxfordInstruments), встроенного в сканирующий электронный микроскоп LEO EVO-50XVP, включал: Al – 34 ат.%, Si – 13 ат.%, N – 53 ат.%. Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) с помощью дифрактометра ДРОН-7 в Co-K_α излучении (для отсечения β-излучения использовали Fe-фильтр) с использованием картотеки ASTM для индицирования дифракционных пиков [3]. Микротвердость H_m и коэффициент упругого восстановления k_y поверхностного слоя экспериментальных образцов определяли с помощью нанотвердомера NanoHardnessTester при нагрузке на индентор 20мН.

Для изучения оптических свойств экспериментальных образцов были сняты спектры светопропускания исследуемых образцов (рис. 1) в ультрафиолетовой (190-380 нм) и видимой (380-800 нм) областях оптического спектра с помощью спектрофотометра СФ-256УВИ (Ломо Фотоника). В качестве эталонного был снят спектр исходного кварцевого стекла марки КВ без покрытия. Видно, что оно прозрачно во всем исследуемом интервале длин волн (190-800 нм). При этом коэффициент светопропускания кварцевого стекла (рис. 1, кривая 1) в видимой области спектра достигает 91 %, тогда как в ультрафиолетовой области снижается до ~ 83 %. Нанесение покрытий Al-Si-N существенно изменяет вид спектральной кривой светопропускания кварцевого стекла.

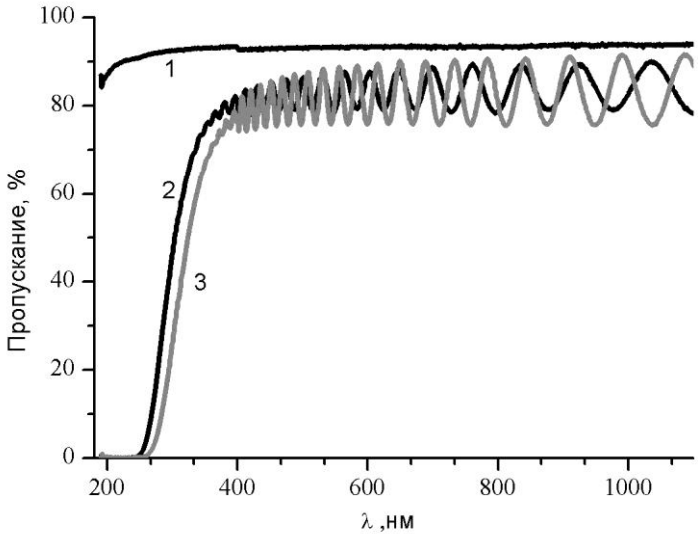


Рис. 1. Спектры пропускания покрытий Al-Si-N, нанесенных на образцы кварцевого стекла магнетронным методом: 1 – исходное стекло; 2 и 3 – стекла с покрытием Al-Si-N, нанесенными при температуре 663К и 573К, соответственно.

Спектры светопропускания образцов с покрытиями Al-Si-N в видимой области спектра приобретают осциллирующий характер (рис. 1, кривые 2 и 3), что обусловлено явлением интерференции света в покрытиях. Нанесение покрытий Al-Si-N приводит к частичному отсечению ультрафиолетовой области спектра с длинами волн до 280 нм. Начиная с 280 нм, коэффициент светопропускания образцов с покрытиями постепенно увеличивается, и только в видимой области спектра они становятся прозрачными. Среднее значение коэффициента светопропускания для обоих типов покрытий Al-Si-N в видимой области длин волн равен ~ 84 %. Повышение температуры формирования покрытия с 573К до 663 К смещает спектральную кривую светопропускания в область более коротких длин волн на 24 нм.

Установлено, что при нанесении покрытий Al-Si-N значения микротвердости и коэффициента упругого восстановления поверхностного слоя образцов из кварцевого стекла возрастают. Из данных таблицы 1 видно, что осаждение покрытий при температуре 573К повышает H_m в 2,6 раза, k_y на 6%. Увеличение температуры формирования покрытий до 663К К приводит еще большему повышению этих величин, соответственно, в 2,8 раза и на 10%.

Таблица 1. Средние значения микротвердости H_m и коэффициента упругого восстановления k_y кварцевых стекол.

Образец	H_m, ГПа	k_y
Стекло КВ без покрытия	9,9± 0,1	0,71
Стекло КВ с покрытием AlSiN-200	26,3± 0,4	0,75
Стекло КВ с покрытием AlSiN-290	27,3± 0,7	0,78

Методом рентгеноструктурного анализа установлено (рис. 2), что нанокомпозитные покрытия на основе Al-Si-N имеют аморфно-кристаллическую структуру и состоят из зерен размером 5-10 нм нитрида алюминия (AlN) с ГПУ-решеткой и аморфных прослоек, близких по составу нитриду кремния Si_3N_4.

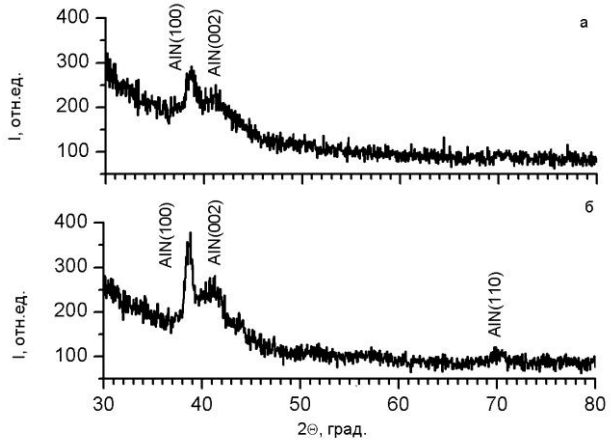


Рис. 2. Участки дифрактограмм исследуемых образцов с покрытием Al-Si-N, нанесенных при температурах: а) 663 К, б) 573 К.

Это согласуется с результатами структурно-фазовых исследований близких по составу покрытий на основе Al-Si-N, приведенными в работе [4]. Видно (рис. 2), что при повышении температуры осаждения покрытия от 573 К до 663 К происходит

уширение дифракционных пиков и их ослабление, что свидетельствует о дальнейшем уменьшении размера зерен кристаллической фазы AlN, что согласно соотношению Холла-Петча ведет к упрочнению материала покрытия. Этим можно объяснить повышение микротвердости стекла с покрытием, нанесенным при температуре 663 К.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы и проекта ВИУ «Материалы для экстремальных условий» №ВИУ_ИФВТ_85-2014.

Список литературы:

1. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск: изд-во ТПУ, 2010. – 286 с.
2. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р., Никалин А.Ю., Нейфельд В.В. Структура и термомеханические свойства покрытий на основе Si-Al-N при осаждении методом импульсного магнетронного распыления // Известия ТПУ. – 2011. – Т.319. – № 2. – С.103–108.
3. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронооптический анализ. – Москва: МИСИС, 1994. – 328 с.
4. Musil J., Šašek M., Zeman P., Čerstvý R., Heřman D., Han J.G., Šatava V. Properties of magnetron sputtered Al–Si–N thin films with a low and high Si content // Surface & Coatings Technology. – 2008. – V. 202. – P. 3485–3493.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В.В. Подгаецкая, студент группы 4Б22,
А.Е. Нургысанова, студент группы 4БМ33,
А.Э. Илела, аспирант
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
тел.: (923)-410-61-22
E-mail: verochka94.94@mail.ru

Керамические материалы все шире используются в промышленности. Преимуществами керамики, по сравнению с металлическими и полимерными конструкционными материалами, является способность к эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и коррозионно-активных сред без значительной деградации механических свойств во времени и многие другие.

Самым популярным методом синтеза нанопорошков является химический метод. Химический метод позволяет широко варьировать морфологию (размер и форму), кристаллическую структуру и химический состав частицы (в случае многокомпонентной системы). Основные преимущества этого метода перед

другими являются низкая себестоимость и возможность производства порошков заданного состава в промышленных масштабах. Тем не менее, нанопорошки, полученные таким образом, имеют высокую степень агрегации, агломерации осаждения продуктов и прокаливанием осадков, а также широкий диапазон размеров, как первичных частиц, так и агломератов. Методы, связанные с быстрым удалением растворителя, могут исправить вышеуказанные недостатки.

Настоящая работа посвящена разработке методик синтеза нанопорошков оксида алюминия – циркония с использованием аппарата распылительной сушки Nano Spray Dryer B-90. Материалы на основе этих оксидов широко применяются в тех областях, где необходимы высокие показатели износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к коррозии изделий. Эта установка может быть использована для получения небольших партий чистых порошков, используемых в качестве добавок для получения керамики.

Целью данной работы было получить композиционные нанопорошки на основе оксида алюминия и оксида циркония из водных растворов их солей методом распылительной сушки и методом обратного химического осаждения, оценить влияние условий синтеза на их свойства (морфологию, фазовый состав).

Экспериментальная часть. Нанопорошоки $Al_2O_3 \times ZrO_2$ получали с помощью осаждения суспензии «$Al(NO_3)_3 \times ZrOCl_2 + H_2O$», приготовленной из 1 М и 0,5 М раствора солей с добавлением гидроокиси аммония (NH_4OH). Осадок промывали дистиллированной водой до исчезновения запаха аммиака. Затем часть полученного продукта сушили при 70°С, часть – выделяли из суспензии методом распылительной сушки. Оба порошка отжигали при температуре 1200°С в атмосферной печи (LAC VP20/17). Выделение продукта распылительной сушкой осуществляли с помощью установки Nano Spray Dryer B-90 [1, 2].

Для установления фазового состава порошки, исследовали метод рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр ShimadzuMaxima-X XRD-7000). Обработку дифрактограмм для определения фазового состава проводили с использованием компьютерных программ “Search – Match” и “PowderCell”. Измерения удельной поверхности проводились с помощью метода БЭТ (анализатор SORBI). Для анализа морфологии исследуемых порошков использовали метод сканирующей электронной микроскопии (JSM 7500F).

Результаты и их обсуждения. Известно, что ZrO_2 может находиться в трех модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической, причем две последние модификации более ценны для производства керамических изделий [3].

В таблице 1 представлен фазовый состав продуктов полученных из растворов различными методами. Видно, что использование распылительной сушки позволяет увеличить содержание тетрагональной модификации по сравнению с обычным химическим осаждением. При этом использование суспензий с большей концентрацией обеспечивает образование продукта лучшего качества. Оксид алюминия проявляется только в порошках с равным соотношением компонентов в α-фазе. Также видно, что окристаллизованные фазы и оксида алюминия и циркония обнаруживаются при ровном соотношении компонентов.

Таблица 1. Фазовый состав порошков $Al_2O_3 \times ZrO_2$, полученных из растворов солей методом химического осаждения и распылительной сушки.

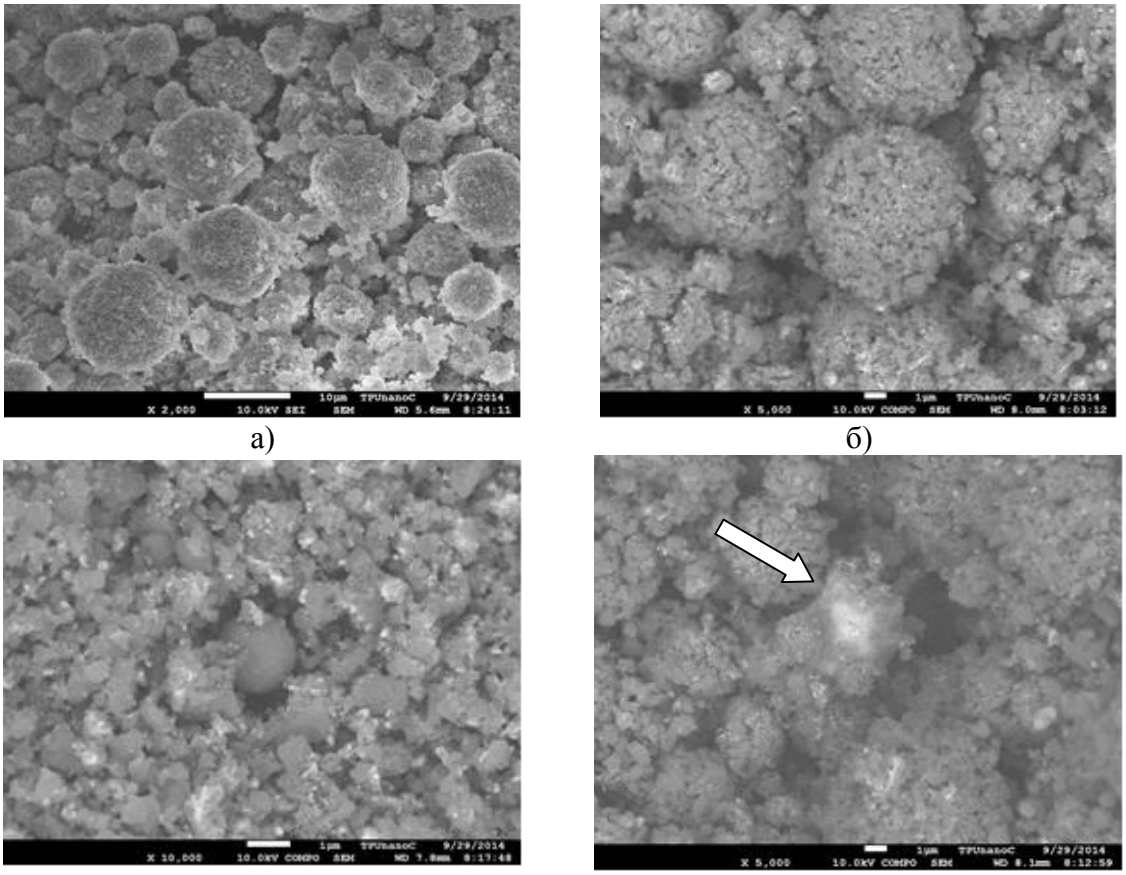
Метод получения нанопорошка	$C_{Al^{3+}}$, моль/л	$C_{Zr^{4+}}$, моль/л	Фазовый состав	$C_{Al^{3+}}$	$C_{Zr^{4+}}$	Фазовый состав
Химическое осаждение	0,1	0,9	ZrO_2 – mon.-97,9%	0,05	0,45	ZrO_2 – mon.-99,6%
	0,5	0,5	α - Al_2O_3. ZrO_2 – mon.-44,1% ZrO_2 – tet.-55,9%	0,25	0,25	Аморф.
Распылительная сушка	0,1	0,9	ZrO_2 – mon. 92,2%	0,05	0,45	ZrO_2 – mon.-83,1% ZrO_2– tet. 16,9%
	0,5	0,5	ZrO_2 – tet.-74,4% ZrO_2 – mon. 25,6% α - Al_2O_3.	0,25	0,25	ZrO_2 – mon.-94,8% ZrO_2– tet.-5,2%

Из таблицы 2 замечено, что порошок, выделенный из раствора распылительной сушкой с равным содержанием компонентов, имеет большую удельную поверхность. Что свидетельствует о содержании малого размера частиц в порошке. В порошках другого состава значительных отличий не обнаружено, кроме порошка полученного химическим осаждением с равным соотношением компонентов.

Таблица 2. Результаты измерений полной удельной поверхности порошков.

Метод получения нанопорошка	$C_{Al^{3+}}$ моль/л	$C_{Zr^{4+}}$, моль/л	Полная удельная поверхность, $м^2/г$	$C_{Al^{3+}}$	$C_{Zr^{4+}}$	Полная удельная поверхность, $м^2/г$
Химическое осаждение	0,1	0,9	0,70 ± 0,01	0,05	0,45	0,84 ± 0,04
	0,5	0,5	18,81 ± 0,09	0,25	0,25	1,16 ± 0,03
Распылительная сушка	0,1	0,9	0,81 ± 0,04	0,05	0,45	1,32 ± 0,05
	0,5	0,5	26,54 ± 0,09	0,25	0,25	4,14 ± 0,09

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения композиционных порошков полученных методом распылительной сушки из водных растворов. На изображении можно увидеть, что распылительная сушка обеспечивает полное гранулирование порошков (а, б). Гранулы, имеют рыхлую структуру и состоят из отдельных частиц Al_2O_3 и равномерно распределенных в них частиц ZrO_2, размер которых не превышает 100 нм (в). Также на снимках видно, что гранулы состоят из частиц ZrO_2, которые обволакивают частицы Al_2O_3 (г). В таблице 3 указаны результаты СЭМ, где приведен элементный состав полученного порошка.



а) б)

в) г)

Рис.1. СЭМ-изображения порошков полученных методом распылительной сушки

Таблица 3. Химический состав порошка полученного распылительной сушкой с равным соотношением компонентов.

Химическая формула	Молярная масса,%	Молярная доля,%
O	36,64	53,99
Al	48,16	42,08
Zr	15,20	3,93
Общее:	100,00	100,00

Из таблицы 3 видно, что полученный оксидный порошок в большой степени состоит из оксида алюминия.

Выводы:

1) Порошок, с равным соотношением компонентов полученный методом распылительной сушки состоит из тетрагональной фазы - ZrO_2.

2) Применение распылительной сушки обеспечивает гранулирование нанопорошков, где средний размер гранул составляет 5 мкм.

3) Порошки, полученные методом распылительной сушки, содержат меньше примесей. Что значит, порошки могут быть использованы при создании керамических изделий медицинского назначения.

Список литературы:

1. Лямина Г.В., Илела А.Э., Двилис Э.С., Божко И.А., Гердт А.П. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 3. – С. 55–62.
2. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Далбанбай А., Колосов П.В., Чепкасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 2. – С. 120–125.
3. С.В. Матренин, А.И. Слосман. Техническая керамика: Учебное пособие – Томск.: Издательство, 2004. – 36 с.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ МЕДНЫХ НАНОПОРОШКОВ

М.И. Лернер, д.т.н., профессор,
П.С.Рыбянец, студент гр. 4АМ31
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. (952)-893-74-24
E-mail: kapustax@mail.ru

В последние годы интерес к наноматериалам резко возрос благодаря многочисленным исследованиям, показавшим, что при переходе от микро- к наночастицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств веществ: температуры плавления, растворимости, условий перестройки кристаллической структуры, характера кинетики протекающих на поверхности частиц химических процессов, параметров электропереноса и магнетизма [1]. К примеру, введение всего 0. 5 − 5wt.% наноматериалов в промышленные смеси снижает температуру спекания на 400 − 800 ◦С и сокращает его время в несколько раз.

Рост производства и расширение областей применения нанопорошков (НП) различных металлов обуславливает потребность в изучении их свойств. Результаты исследования окисления меди в массивном состоянии при нагревании на воздухе приведены во многих монографиях и статьях и разработаны достаточно хорошие модели протекающих процессов массо- и электропереноса [2]. Однако исследования меди в порошковом виде проведены в недостаточном объеме.

В данной работе исследуются процессы низкотемпературного спекания нанопорошков меди полученных методом электрического взрыва проводника (ЭВП). Подробно изучен процесс спекания порошка на начальной стадии, а именно в интервале температур от 20 до 230 ^{o}С.

Методика эксперимента. Исследуемые образцы состоят из смеси микронного и нанометрового (50нм) порошков меди с тремя разными соотношениями нанопорошков: 5% нанофазы, 10% и 20% соответственно. Образцы для испытаний представляют собой спрессованные из порошка таблетки. Частицы нанопорошка покрыты слоем оксида. Усилие прессования составляет 20 кН, диаметр образцов 30мм, вес 4,5 гр.

Сопротивление образца определялось косвенным методом через регистрацию тока и напряжения, и рассчитывалось формуле (1):

$$R = \frac{U}{I} \tag{1}$$

Образец помещался в подогреваемую металлическую ячейку между электродами 1 и 4 (рис. 1), соединенными с приборами измерения тока, напряжения и температуры. Температура нагрева образца контролировалась с помощью цифровых мультиметров.

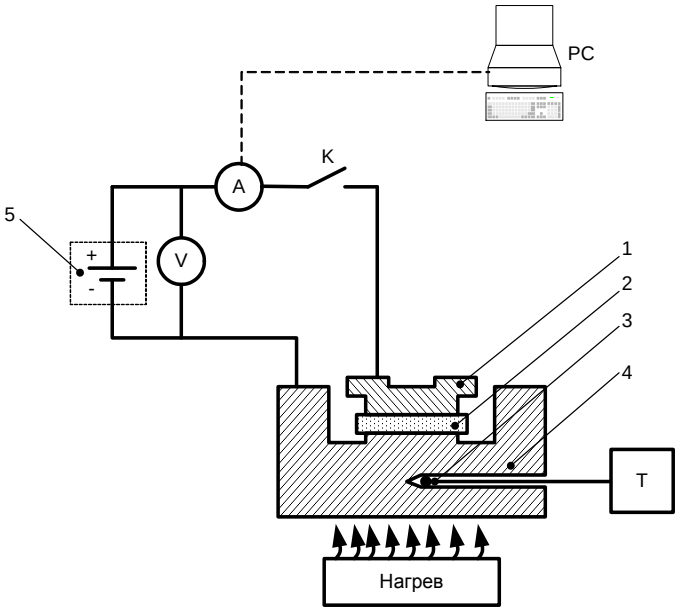


Рис. 1. Схема проведения эксперимента: 1 – верхний электрод измерительной ячейки; 2 – исследуемый образец; 3 – термопара (Cr-Al); 4 – нижний электрод измерительной ячейки; 5 – источник постоянного напряжения (аккумуляторная батарея WP5-12, 12 В, 5 Ач); T – прибор измерения температуры Digital Multimeter M890C; V – прибор измерения напряжения – Digital Multimeter DT838; A – прибор измерения тока Digital Multimeter Aglient 34410A; K – кнопка «измерения».

Нагрев образцов производился в атмосфере воздуха и в атмосфере аргона, начинался с температуры 20 ^{o}C и продолжался до 230 ^{o}C. Спеченные образцы далее подвергались рентгенофазному анализу и электронно-микроскопическому исследованию. Распределение частиц по размерам было определено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (прибор JEM 100CXII).

Результаты эксперимента. В свободно насыпанном состоянии электровзрывные металлические НП ввиду низкой плотности являются широкозонными полупроводниками, однако при приложении достаточно большого давления между составляющими отдельных частиц возникает контакт, нанопорошок становится электропроводящим материалом [3]. При постоянно приложенном напряжении на прессованный образец нанопорошка, сила электрического тока является характеристикой термической устойчивости нанопорошков и проводимости материала образца на воздухе.

При нагреве образцов НП Cu наблюдалось резкое снижение значения удельного электросопротивления (рис. 2, 3). В ходе эксперимента было отмечено, что падение

удельного сопротивления начинается незамедлительно при начале нагрева образца, начиная с 20 °С и вплоть до 170 °С.

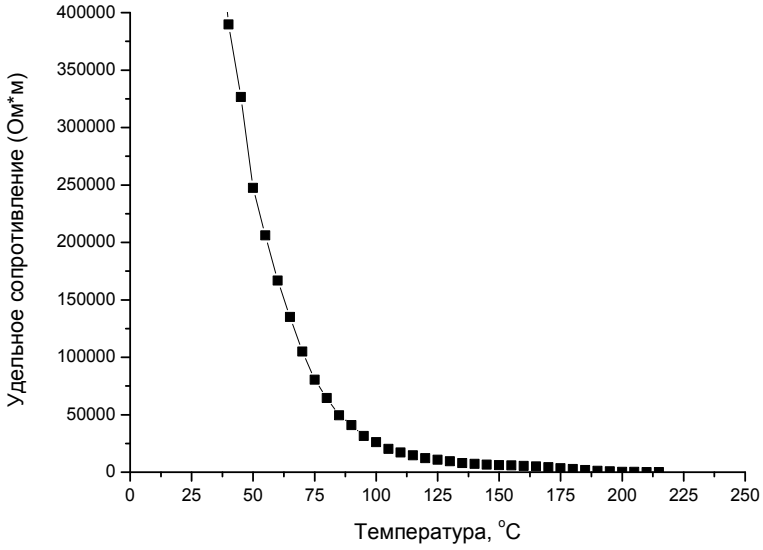


Рис. 2. Спекание образца медь 20% нанофракции в атмосфере аргона.

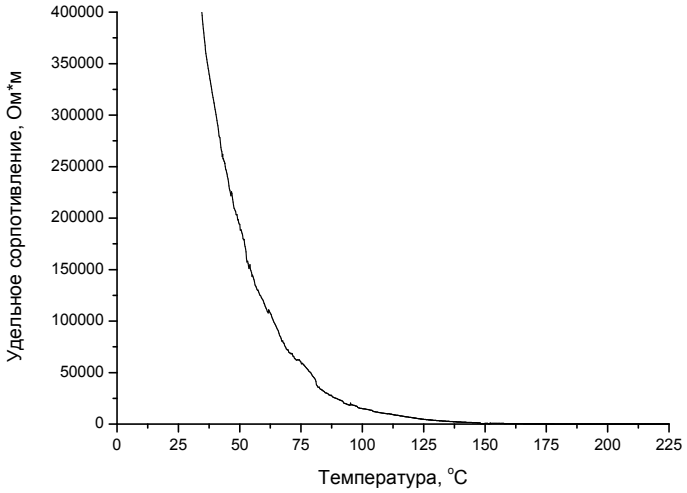


Рис. 3. График зависимости электросопротивление – время для Cu 20% 50нм.

Поскольку сопротивление порошков сильно зависит от степени экранирования их контактной поверхности оксидными или адсорбционными слоями, то величина удельного сопротивления также связана с содержанием оксида. Характер проводимости нанопорошка металла, в зависимости от среднего размера его частиц, определяется прежде всего степенью их окисленности. Из-за малых площадей соприкосновения между частицами контактное давление уже при свободной насыпке порошка достигает высоких значений, при которых поверхностный слой может подвергаться пластическим деформациям или разрушению. Электрическая

проводимость НП меди резко возрастает вследствие того, что оксидные пленки разрушаются с образованием контактных зон между металлическими основами частиц.

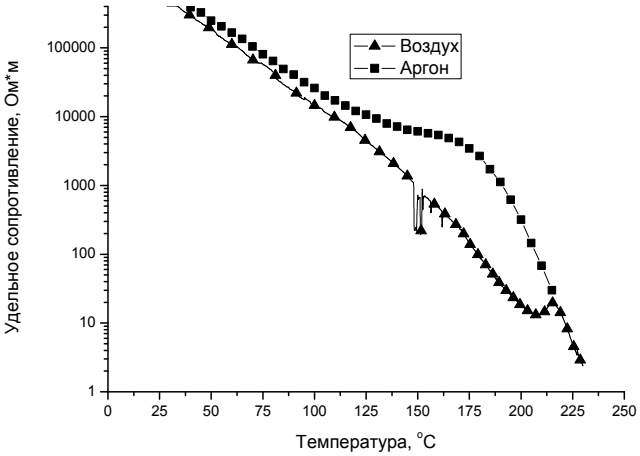


Рис. 4. Сравнение спекания образца меди 20% нанофракции в атмосфере аргона и воздуха. Для более наглядного отображения данных удельное сопротивление приведено в логарифмическом масштабе (шкале).

После 170 ^{o}C процесс спекания образцов в разных средах имеет различия. На рисунке 4 видно, что при спекании в среде аргона в интервале температур 170-180 ^{o}C наблюдается небольшое плато на кривой, за которым следует дальнейшее снижение значения удельного сопротивления. Поскольку в ходе эксперимента герметизация не была идеальной, и в таре присутствовал кислород, то наблюдаемый перегиб может быть обусловлен окончанием процесса окисления образца и началом его спекания. В воздушной же среде, где процесс окисления происходит интенсивнее, данный перегиб наблюдается при температурах 215-220 ^{o}C.

Дальнейшее снижение удельного сопротивления обусловлено образованием спаек между наночастицами и, соответственно, образованием проводящих каналов. Спекание начинается с наиболее мелкой фракции, сопровождается образованием перешейков, которые постепенно утолщаются, сцепляя частицы в прочный агрегат. После прогрева порошка увеличивается число утолщенных перешейков, а также уменьшается количество самых мелких частиц (рис. 5).

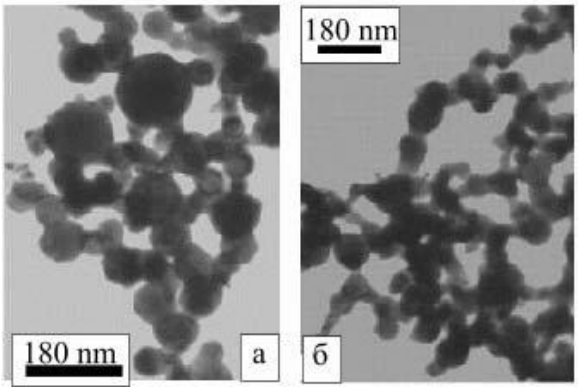


Рис. 5. Изображение частиц меди: а) исходных и б) прошедших термообработку.

Рентгенофазовый анализ (рис. 6, 7) образца Cu с 20% нанофазы показал, что содержание CuO в образце увеличилось на 8%, а Cu_2O на 31%.

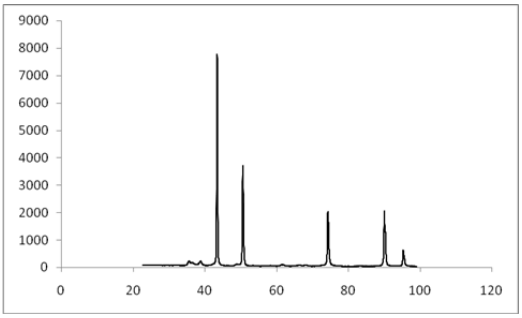


Рис. 6. Исходный образец Cu.

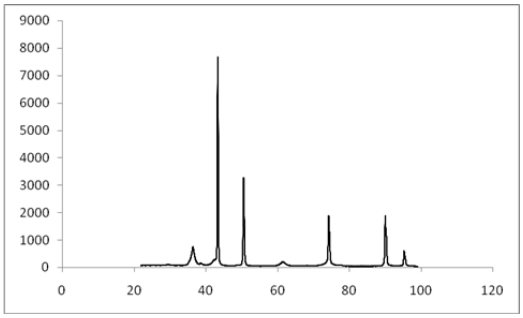


Рис. 7. Спеченный образец Cu.

Выводы:

1. Падение сопротивления у образцов уже на начальной стадии нагрева может быть обусловлено тем, что в процессе прессования частицы нанопорошка контактируют оксидными оболочками между собой, при более высоком давлении оксидные оболочки разрушаются, и возникает контакт между металлическими составляющими отдельных частиц, т.е. имеется наличие перешейков в нанопорошках уже в процессе их прессования.
2. Оксидный слой, покрывающий поверхность частиц оказывает сильное влияние на их электропроводящие свойства. Поскольку сопротивление порошков сильно зависит от степени экранирования их контактной поверхности оксидными или адсорбционными слоями, то величина удельного сопротивления также связана с содержанием оксида. Характер проводимости нанопорошка металла, в зависимости от среднего размера его частиц, определяется степенью их окисленности.
3. Вследствие того, что оксидные пленки в металлических порошках разрушаются с образованием контактных зон между металлическими основами частиц, электрическая проводимость образца резко возрастает.
4. Характерная температура спекания для НП меди в атмосфере аргона составила 170 ^{o}C, 215 ^{o}C для воздуха вне зависимости от процентного содержания нанофазы.

Список литературы:

1. Коршунов А.В. Размерные и структурные эффекты при окислении частиц металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С.28–36.
2. Галанов А.И., Савельев Г.Г., Лернер М.И. и др. Особенности спекания электровзрывных наноразмерных порошков // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП9): Сб. докл. IX Междунар. конф. – Кемерово, 2004. – Т. 2. – С. 119–123.
3. А. П. Ильин, А. В. Мостовщиков, Л. О. Толбанова. Процессы окисления на воздухе нанопорошка меди при нагревании и пропускании электрического тока // Перспективные материалы. – 2010. – № 6.

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ГАЗОБЕТОНА

С.А. Антипина, к.т.н., доцент,
С.Ю. Синотенко, студент гр. 4ГМ32
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: ssinotenko@mail.ru

Газобетоны находят возрастающее применение в строительстве. Конструкции из газобетонов позволяют улучшить теплотехнические и акустические свойства зданий, значительно снизить их массу, успешно решить проблему объемного и многоэтажного строительства, а также строительства в сейсмических районах страны. Применение газобетонов позволяет уменьшить стоимость строительства на 10-20 %, снизить трудовые затраты на стройках до 50 %, увеличить производительность труда на 20 %. Газобетоны, являются эффективным материалом, который имеет большую перспективу развития и применения [1].

Газобетоны получают путем вспучивания сырьевых компонентов (вяжущее, кремнеземистый компонент, корректирующие добавки) при введении порообразователя. В качестве порообразователя используют алюминиевую пудру (ГОСТ 5494-95) или алюминиевую пасту. Процесс порообразования в ячеистобетонных массах является важной технологической стадией, от полноты протекания которой зависят теплофизические свойства ячеистых бетонов.

Пористая структура создается за счет газовыделения при взаимодействии алюминия с гидрооксидом кальция [2]:

$$2Al + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O = 2CaOAl_2O_3\ 6H_2O + 3H_2\uparrow + Q$$

При производстве газобетона, особое внимание следует уделить такому показателю газообразователя, как смачиваемость. Смачиваемость – способность газообразователя равномерно распределиться в воде, образуя гомогенную структуру на определенный промежуток времени [3]. Если газообразователь хорошо смачивается, образует устойчивую суспензию, конгломераты чешуек распадаются на отдельные частицы – то снижается расход газообразователя, обеспечивается стабильность подъема массива, образуются равномерные пузырьки по всему объему массива. Чешуйки алюминия покрыты жировой пленкой, которая не дает алюминиевой пудре смешиваться с водой, выталкивая частицы алюминия на поверхность. Даже при длительном и интенсивном перемешивании практически весь газообразователь останется на поверхности (ПАП-1 и ПАП-2). Для того чтобы смыть жировую пленку, применяют сульфанол или стиральный порошок. Содержащиеся в них ПАВ не только смывают жировую пленку, но и обеспечивают эмульсию из воды и чешуек алюминия, время приготовления суспензии занимает 20-30 мин. При производстве гидрофильной алюминиевой пудры (ГАП) применяются специализированные ПАВ, которые содержатся внутри пудры, поэтому нет необходимости подготавливать раствор ПАВ+вода.

Цель работы исследовать влияние гидрофильной алюминиевой пудры марок ГАП – 2, ГАП – 3, ГАП – 4, ГАП – 5, ГАП –6 на свойства газобетона.

Качество алюминиевой пудры характеризуется содержанием металлического алюминия и величиной удельной поверхности, основные свойства алюминиевой пудры приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика алюминиевой пудры.

Марка ал. пудры	Содержание активного алюминия, %	Смач-ть в воде	Уд. поверх., $см^2/г$	Ист. плотность, $кг/м^3$	Нас. плотность, $кг/м^3$
ГАП-2	92	+	7250	2500	165
ГАП-3	93	+	5425	2500	170
ГАП-4	94	+	4050	2500	135
ГАП-5	95	+	4040	2500	130
ГАП-6	92	+	3675	2500	110

Гидрофильная алюминиевая пудра (ГАП-2, 3, 4, 5, 6) отличается главным образом степенью помола и средним размером частиц. Дисперсность увеличивается от ГАП-6 к ГАП-2. При определении состава газобетона необходимо обеспечить заданную объемную плотность и его наибольшую прочность при минимальных расходах вяжущего и порообразователя. Объемная плотность газобетона и пористость зависят главным образом от создания оптимальных условий кинетики газообразования в смеси, чтобы наиболее интенсивный процесс газообразования совпадал по времени с началом нарастания структурной прочности газобетонных масс, к которым относятся температура смеси и количество воды затворения (характеризуется водотвердым отношением В/Т). Кинетика газообразования ГАП в 2,5 % растворе $Ca(OH)_2$ приведена в таблице 2.

Таблица 2. Кинетика газовыделения алюминиевой пудры из раствора $Ca(OH)_2$.

Марка ал. Пудры	Время протекания реакции, мин										
	2	**4**	**6**	**8**	**10**	**12**	**14**	**16**	**18**	**20**	**22**
	Объем выделившегося газа, мл										
ГАП-2	55	71	75	75	76	76	76	76	76	76	76
ГАП-3	54	74	80	82	83	83	83	83	84	84	84
ГАП-4	31	52	61	66	69	70	71	71	72	72	72
ГАП-5	23	44	55	59	62	63	64	64	65	65	66
ГАП-6	15	39	51	57	59	61	62	63	63	64	64

Для изготовления газобетона марки 500/600 использовались шлакопортландцемент (ШПЦ) марки ЦЕМ II/А Ш 32,5 Б, оксид кальция с содержанием CaO – 95 % и гидрофильная алюминиевая пудра. Навеска ШПЦ смешивалась с CaO в количестве 10 % от веса цемента, затворялась заданным количеством воды (В/Т=0,65), затем добавлялась заранее приготовленная алюминиевая суспензия при смачивании ее водой без добавления ПАВ. Расход сырьевых компонентов рассчитывался по методике основанной на законе объемного фазового состава, состав газобетона приведен в таблице 3.

Смесь тщательно перемешивалась в миксере до однородной массы и заливалась в заранее прогретые металлические формы размером 7х7х7 см при достижении температуры внутри массива 80-85 ^{0}С. Образцы выдерживались в течение 24 часов, расфармовывались и пропаривались при температуре 90 ^{o}С по режиму 1,5-6-2 часа. После чего образцы газобетона подвергались испытаниям на основные свойства, результаты приведены в таблице 4.

Таблица 3. Расход сырьевых компонентов при изготовлении газобетона.

Условные обозначения образцов газобетона	Расход сырьевых компонентов на 1 м^3			
	ШПЦ, кг	CaO, кг	Алюминиевая пудра, кг	Вода, л
1-ГАП2	0,117	0,01172	0,00013	0,08125
2-ГАП3	0,117	0,01172	0,00013	0,08125
3-ГАП4	0,14027	0,01402	0,000103	0,0975
4-ГАП5	0,14027	0,01402	0,000103	0,0975
5-ГАП6	0,14027	0,01402	0,000103	0,0975

Таблица 4. Свойства газобетона.

Условные обозначения образцов газобетона	Расчетная объемная плотность, кг/м^3	Полученная объемная плотность, кг/м^3	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопо-ние, %	Пористость, %
1-ГАП2	500	505	0,499	50,08	25,25
2-ГАП3	500	515	0,653	49,96	25,73
3-ГАП4	600	620	1,717	36,97	22,92
4-ГАП5	600	620	1,610	40,69	25,23
5-ГАП6	600	609	1,372	48,36	29,45

Результаты показывают, что полученные образцы отвечают требованиям ГОСТ ГОСТ 25485 – 89 «Ячеистые бетоны». Рентгенофазовый анализ образца газобетона состава 3-ГАП4 приведен на рисунке 1.

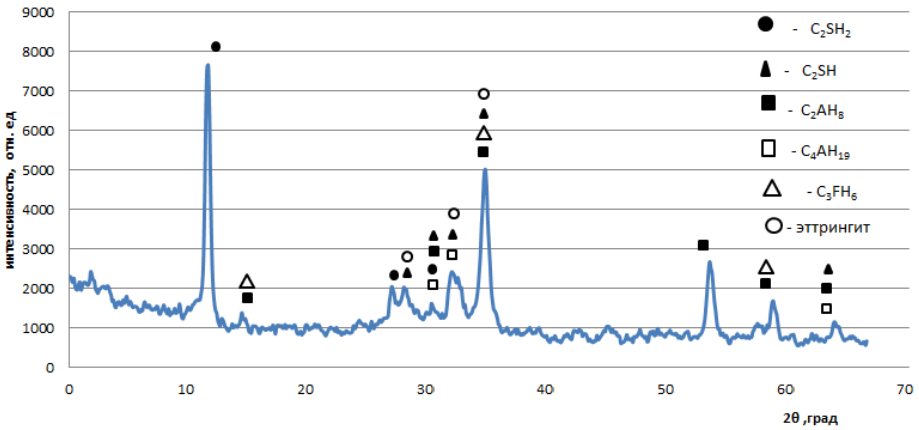
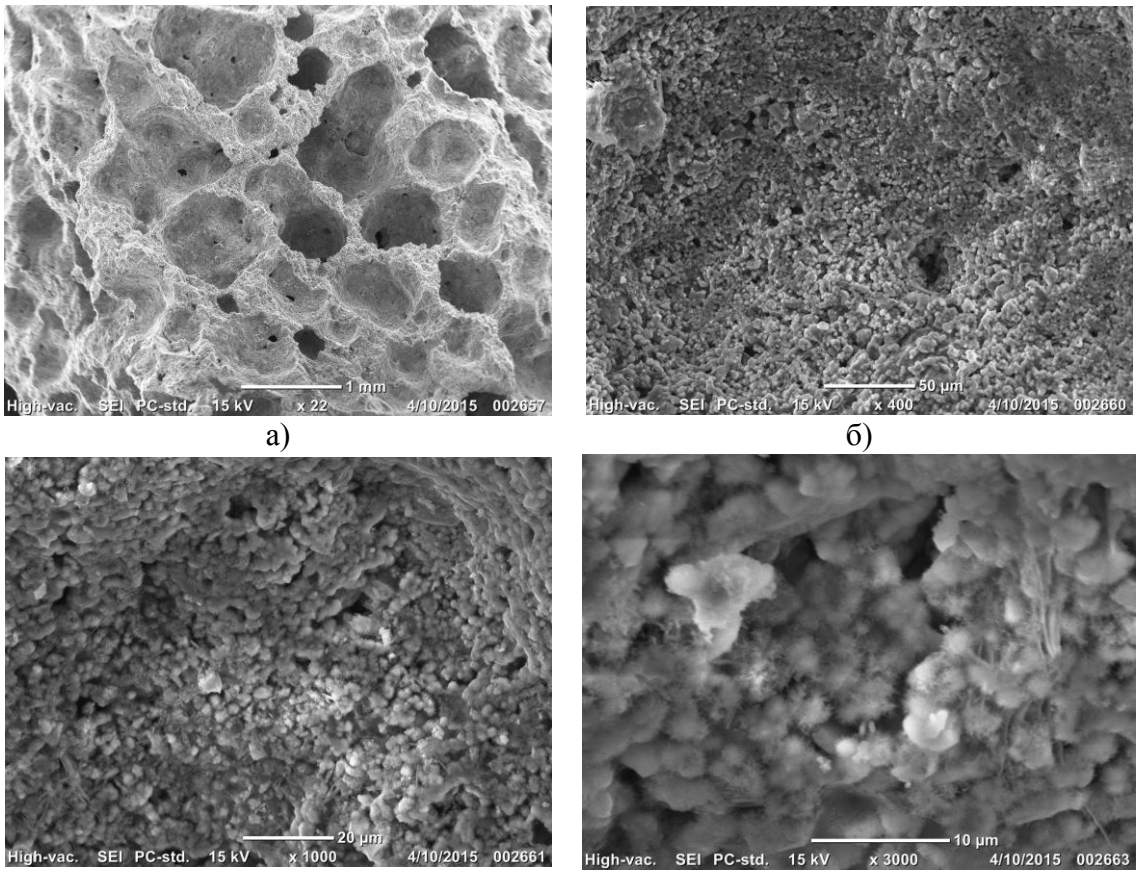


Рис. 1. Рентгенограмма газобетона на основе шлакопортландцемента и извести после пропаривания

По данным рентгенофазового анализа пропаренных образцов газобетона с плотностью 600 кг/м^3, установлено наличие новообразований, соответствующие гидроалюминатам кальция различной структуры: нестабильный C_2AH_8 (d=0,440; 0,262; 0,287; 0,192; 0,179; 0,167 нм) и высокооводненный C_4AH_{19} (d=0,288; 0,268; 1,64 нм). Так же присутствуют низкоосновные гидросиликаты кальция CSH(II) (d=0,307; 0,167 нм) и высокоосновные типа C_2SH (d=0,304;0,287;0,265;0,260;0,168 нм). Алюмоферритная фаза присутствует в межпоровой перегородке газобетона в

виде C_3FH_6 (d=0,450;0,261;0,177 нм). Кроме выше названных соединений в составе новообразований содержится эттрингит (d=0,316; 0,268; 0,266;0,262 нм).

На микрофотографиях (рис. 2), сделанных с помощью электронного микроскопа фирмы Jeol (Япония) при увеличении 22 раза представлена структура межпоровой перегородки газобетона, она довольно рыхлая с размером 370 мкм. Увеличение в 400 раз показывает микроструктуру межпоровой перегородки, которая в основном состоит из гелеобразных и слабозакристаллизованных гидросиликатов кальция и гидроалюминатов, наблюдается наличие микропор, которые ничем не заполнены. В основном межпоровая перегородка состоит из непрочных гелеобразных гидросиликатов кальция, округлых зерен гидроалюминатов C_2AH_8 и C_4AH_{19}. Кристаллы эттрингита собраны в кристаллические сростки и собраны в сферолиты.



а) б)

в) г)

Рис. 2. Микроструктура межпоровой перегородки газобетона с плотностью 600 кг/м^3: а) х22, б) х400, в) х1000, г) х3000

Таким образом, были исследованы образцы газобетона с использованием гидрофильной алюминиевой пудры (ГАП) в качестве газообразователя. ГАП в зависимости от марки отличается удельной поверхностью, размером частиц и кинетикой газовыделения. Исследования показали, что приготовление алюминиевой суспензии сокращает время приготовления и не требует дополнительного введения ПАВ, что не сказывается на процессе смачивания пудры. ГАП всех марок обеспечивает хорошую кинетику газовыделения, экспериментальная объемная плотность совпадает с расчетной. Образы газобетона полученные с использованием

ГАП отвечают требованиям ГОСТ по соответствию объемной плотности и предела прочности при сжатии.

Список литературы:

1. Микульский В.Г. и др. Строительные материалы и изделия – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 520 с
2. Магдеев У.Х., Гиндин М.Н. Современные технологии производства ячеистого бетона // Строительные материалы. – 2001. – № 2.
3. http://litebeton.ru/statya/smachivaemost-alyuminievyh-gazoobrazovateley

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ

А.Ф. Тайыбов, магистрант гр. 4БМ33,
С.А. Степанюк, студент гр. 4Б13,
М.О. Горячев, студент гр. 4Б22,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(923)-407-85-22
E-mail: tayybov@tpu.ru

Введение. Керамические материалы все шире используются в промышленности. Преимуществами керамики, по сравнению с металлическими и полимерными конструкционными материалами, является способность к эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и коррозионно-активных сред без значительной деградации механических свойств во времени и многие другие [1]. Керамические материалы обладают большей биологической совместимостью, чем металлы и полимеры, и это позволяет использовать их в медицине, как для имплантации искусственных органов, так и в качестве конструкционных материалов в биотехнологии и генной инженерии [2].

Порошки оксида алюминия широко применяются для изготовления керамических изделий. Они применяются в тех областях, где необходимы высокие показатели износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к коррозии изделий, термостойкости и др. Значительно улучшить свойства керамики позволяет использование нанопорошков [3].

В настоящее время всё большее значение среди различных методов производства наноматериалов приобретают химические методы получения различных классов химических соединений в нанодисперсном состоянии. Этот факт, очевидно, связан с тем, что данные методы сочетают технологическую простоту и экономичность с довольно высоким качеством получаемого продукта [4].

Немаловажную роль при синтезе и консолидации нанопорошков играет режим термообработки. Правильный подбор режима обеспечит качество нанопорошка, нужные условия для компактирования, а также влияет на плотность и температуру спекания при последующей консолидации.

Целью исследования является подбор оптимального температурного режима для обработки порошков, полученных химическими методами. Для достижения поставленной цели необходимо синтезировать порошки Al_2O_3, при различных температурных режимах, изучить их свойства и состав; оценить дилатометрические характеристики прессовок (кинетика спекания, коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР)).

Экспериментальные методики. В настоящей работе, для получения нанодисперсного Al_2O_3,применяли метод прямого химического осаждения, основанный на реакции получения гидроксидов металлов с последующей их дегидратацией и восстановлением. Использовали 1 М водный раствор нитрата алюминия и аммиак в качестве осадителя. Отжиг порошка, был проведен при пяти различных режимах: 1) T = 1200 °C; 2) изотермическая выдержка при T = 1200 °C 3часа; 3) T = 550 °C (1 ч.), T = 1200 °C (3 ч.); 4) T = 550 °C (2 ч.), T = 1200 °C (1ч.); 5) T = 550 °C (2 ч.), T = 1200 °C (3 ч.).

Для установления фазового состава и определения среднего размера частиц порошки исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре SHIMADZU XRD – 7000 X –RAY. Для получения данных о морфологии порошков использовали растровую электронную микроскопию (JEOL JSM-7500FA).

Для изучения процессов спекания и определения коэффициентов линейного расширения компактов на основе синтезированных порошков, нами были использованы модельные цилиндрические образцы (h ≈ 3 мм; d ≈ 6 мм), полученные с помощью одноосного холодного прессования (P = 624 МПа). Также для сравнения был изготовлен компакт из порошка коммерческой марки ALMATIS (α-Al_2O_3B-1, 6% нано).

Для изучения процессов спекания прессовок из порошков оксидов алюминия и циркония, а также для определения КЛТР спеченных образцов был использован высокотемпературный вакуумный дилатометр NETZSCH DIL 402 E/7/G-Py. Нагрев температуры происходил в газовой атмосфере аргона. Программа спекания состояла в нагреве прессовок до температуры 1610 °C со скоростью 2 К/мин и выдержка в течении часа при этой температуре. Затем при тех же условиях производили съёмку эталона того же размера для коррекции. Эталоном выступали стандартные образцы из алунда. До и после съёмки спекания производили измерения длины образцов. Программа измерения КЛТР состояла в нагреве спеченных образцов до температуры 1200 °C со скоростью 5 К/мин, а затем охлаждения до начальной температуры при той же скорости.

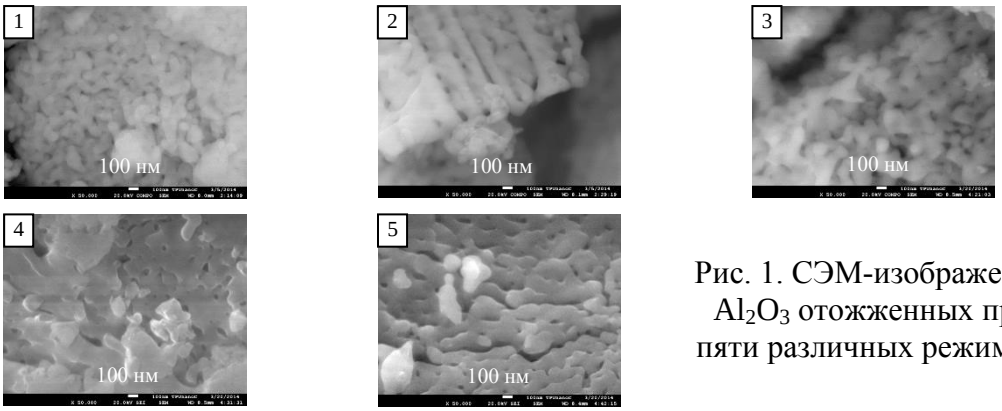


Рис. 1. СЭМ-изображения Al_2O_3 отожженных при пяти различных режимах.

Результаты и их обсуждения. На первом этапе нами было оценено влияние температуры отжига на фазовый состав и морфологию порошков, полученных

методом химического осаждения, для того, чтобы использовать полученные результаты при отработке методик синтеза порошков другими методами.

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что все порошки находятся в фазе α-корунда. В таблице 1 представлен размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц оксидов алюминия. Из которой видно, что наименьшим ОКР обладает порошок, который нагревали до температуры 1200 °С без изотермической выдержки. А наибольшим ОКР обладает порошок, который нагревали при режиме Т = 550 ºС (1ч), Т = 1200 ºС (3ч). Тоже самое подтверждают СЭМ-изображения (рис. 1), на которых видно, что особо крупные агломераты наблюдаются при предварительной изотермической выдержке образцов при 550 °С (рис. 1, *4, 5*).

Таблица 1. Размер областей когерентного рассеяния частиц оксидов алюминия.

Температурный режим	Размер ОКР
Т =1200ºС	64,35 нм
Т =1200ºС (3ч)	71,45 нм
Т =550ºС (1ч), Т =1200ºС (3ч)	91,42 нм
Т =550ºС (2ч), Т =1200ºС (1ч)	79,94 нм
Т =550ºС (2ч), Т =1200ºС (3ч)	83,71 нм

Наиболее деагломерированы порошки, которые нагревали до температуры 1200 °С без изотермической выдержки (рис. 1, *1*). На рисунке 2 представлены кривые спекания оксида алюминия. Из графиков видно, что процесс спекания у прессовок из синтезированных порошков начинается при температуре в диапазоне от 970 °С до 1030 °С, а у прессовки из порошка ALMATIS при 1160 °С.

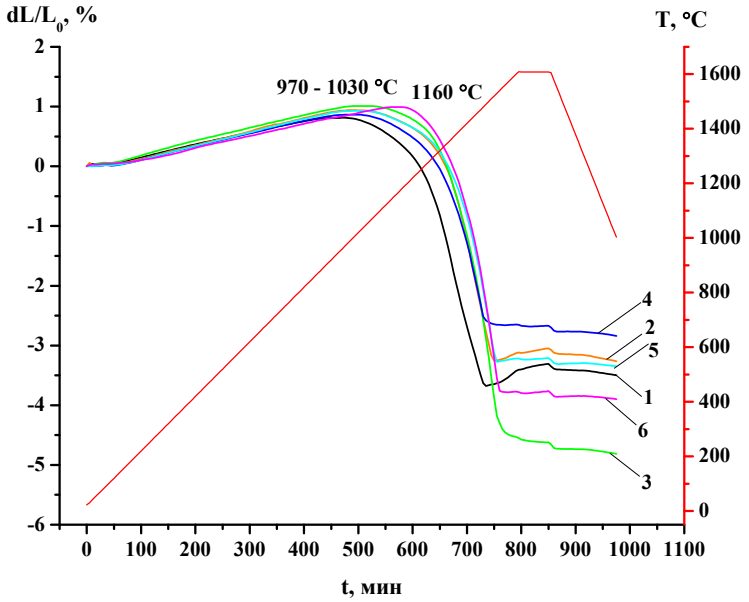


Рис. 2. Кинетические кривые спекания оксида алюминия: (1) – Al_2O_3 (химическое осаждение $Al(NO_3)_3$; Т=1200ºС), (2) – Al_2O_3 (Т=1200ºС (3ч)), (3) – Al_2O_3 (Т=550ºС (1ч); Т=1200ºС (3ч)), (4) – Al_2O_3 (Т=550ºС (2ч); Т=1200ºС (1ч)), (5) – Al_2O_3 (Т=550ºС (2ч); Т=1200ºС (3ч)), (6) – Al_2O_3 (6% nano) ALMATIS.

Сравнивая данные таблицы 2 и рисунка 2 видно, что величина ступени при спекании не всегда соответствует значениям плотности и усадки. Например, согласно данным таблицы образец 1 имеет минимальную плотность и, соответственно, максимальную усадку по сравнению с остальными образцами. Однако величина ступени на графике до изотермы имеет среднее значение. При высоких температурах при спекании одновременно проходит два процесса: усадка образца и термическое расширение. Тот факт, что при нагревании поведение образцов не соответствует ожидаемому, скорей всего, связано с явлением схлапывания пор (рис. 3).

Таблица 2. Плотность прессовок и усадка после спекания компактов из оксида алюминия.

№	1	2	3	4	5	6
Режим термообработки (Т), ºС	1200	1200 (3ч)	550 (1ч), 1200 (3ч)	550 (2ч), 1200 (1ч)	550 (2ч), 1200 (3ч)	Al2O3_6% нано (ALMATIS)
Плотность прессовок, г/см3	2,03	2,20	2,29	2,25	2,26	2,45
Усадка после спекания, %	13,65	11,55	9,48	10,88	9,80	9,15

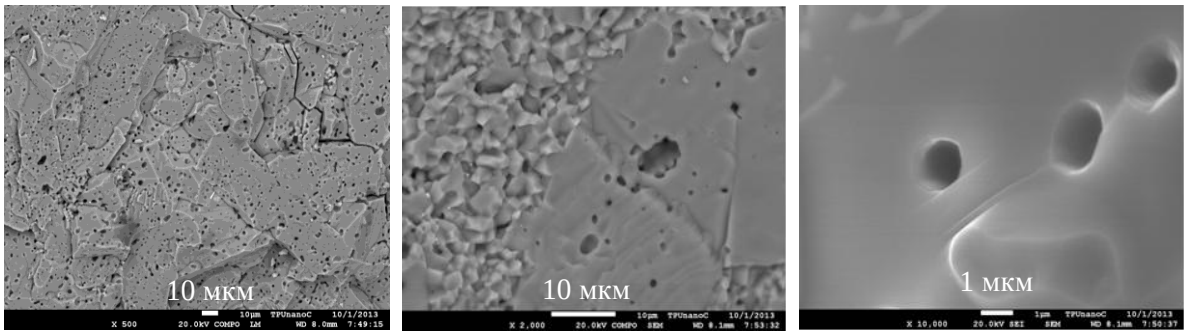


Рис. 3. СЭМ изображение спеченной прессовки из Al_2O_3в дилатометре

Для всех спеченных образцов был рассчитан коэффициент линейного расширения. В таблицы 3 представлены значения КЛТР, рассчитанные на различных участках как при нагревании, так и при охлаждении. Самый низкий КЛТР, при нагревании от 22–1000 °С, имеет первый образец, а самый высокий четвертый. Так же можно заметить, что на участке охлаждения образцы имеют относительно одинаковые КЛТР. Что касается коммерческого порошка, то ALMATIS на участке нагревания имеет довольно высокий КЛТР, а на охлаждении самый низкий по сравнению с остальными образцами.

Таблица 3. КЛТР компактов из оксида алюминия, $\cdot 10^{-6}$ (1/K).

№	Температура отжига, °С					
	22-1000	200-1000	300-1000	1000-55	1000-200	1000-300
1	7,63	8,04	8,09	8,04	8,48	8,58
2	7,89	8,79	8,76	8,23	8,71	8,66
3	8,06	8,83	8,86	8,28	8,63	8,68
4	8,42	8,90	8,94	8,34	8,71	8,71
5	8,11	8,34	8,36	7,99	8,43	8,46
6	8,39	8,20	8,36	7,91	8,15	8,26

Выводы. В ходе исследования были синтезированы порошки оксида алюминия при пяти различных режимах. Согласно данным РФА, порошки находятся в фазе α-корунда, а ОКР варьируется от 60 до 90 нм. КЛТР прессовок варьируются от 8 до 9 $\cdot 10^{-6}$ (1/K).

Список литературы:

1. А.Э. Илела, А.Ф. Тайыбов, Г.В. Лямина Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем / Сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (ВТСНТ – 2013), г. Томск 27–29 марта 2013. – Т.1. – С. 182–187.

2. Л.С. Михайленко Исследование кинетики спекания композиционной керамики на основе диоксида циркония методом дилатометрии / XVII Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии» (СТТ-2012), г. Томск 9–13 апреля 2012. – С. 191–192.

3. А.Э. Илела, А.Ф. Тайыбов. Синтез нанопорошков оксидов алюминия и циркония методом распылительной сушки / Сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» ВТСНТ – 2014, г. Томск 26–28 марта 2014. – С. 94–97.

4. А.Ф. Тайыбов Влияние температуры отжига на морфологию оксида алюминия / Сборник тезисов докладов II Всероссийского конкурса научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», г. Томск 22–23 мая 2014. – С. 25.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОРИЗАЦИИ ГАЗОБЕТОННОЙ СМЕСИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЬЕМНЫХ ФАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК.

С.А. Антипина, к.т.н., доцент,
С.Ю. Синотенко, студент гр. 4ГМ32
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: ssinotenko@mail.ru

Газобетон широко используется как строительный материал во всем мире. В настоящее время его производят более 240 заводов в 50 странах с суммарной мощностью около 60 млн м³ строительных изделий из газобетона. Газобетон по структуре, свойствам и способам производства превосходят традиционные строительные материалы. Газобетон легко обрабатывается: пилится, сверлится, строгается обычными стальными инструментами, экологически чистый.

Отличительной особенностью газобетонов является высокая общая пористость (от 20 до 98 %). Поровое пространство газобетонов преимущественно состоит из пор сферической формы с размерами, изменяющимися от 0,05 до 3 мм. Значения

основных показателей качества газобетонов по прочности, плотности и пористости материала взаимно связаны, чем больше пористость, тем меньше плотность материала и его прочность.

Целью настоящей работы является исследование процессов поризации газобетонной смеси с использованием объёмных фазовых характеристик.

Процесс гидратации и твердения в системе цемент-вода является их самопроизвольный характер, при протекании которых происходит преобразование структуры низшего порядка и прочности – коагуляционной, в структуре более высокого порядка и прочности – кристаллизационной. Переход системы цемент–вода из начального в конечное состояние сопровождается самоорганизацией структуры на протяжении всего периода взаимодействия компонентов системы, механизм которых зависит от многих факторов и при выяснении его закономерностей необходимы новые подходы для количественной оценки образующихся структур. Метод исследования процессов гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня с использованием фазовых характеристик является очень перспективным, так как предполагает изготовление экспериментальных объектов с фиксированным начальным фазовым составом, последующее изменение которого можно контролировать на любой стадии развития процессов и в любой момент времени [1].

При введении в газобетонную смесь газообразователя, в результате протекания химических реакций газовыделения, начинает непрерывно изменяться фазовый состав смеси и в этом случае справедливо равенство, являющееся математическим выражением закона постоянства фазового состава дисперсной системы:

$$К_{Т1} + К_{Ж1}+К_{Г1}= К_{Т2}+К_{Ж2}+К_{Г2} = 1,$$

где $К_{Т1}+К_{Ж1}+К_{Г1}$ – объёмные доли фаз системы в исходном состоянии; $К_{Т2}+К_{Ж2}+К_{Г2}$ – объёмные доли фаз в промежуточном или конечном состоянии системы.

Исследование процесса поризации проводили на газобетонных образцах плотностью 600 кг/м^3 с водотвердым отношением В/Т=0,65. Данное отношение обеспечивает необходимые реологические свойства смеси.

Образцы газобетона изготавливались традиционным способом:

1) смешение сырьевых компонентов: шлакопортландцемент (ШПЦ) марки ЦЕМ II/А Ш 32,5 Б, оксид кальция с содержанием СаО – 95 % в количесте 10 % от массы цемента;

2) приготовление алюминиевой суспензии с использованием гидрофильной алюминиевой пудры марок ГАП-4, ГАП-5, ГАП-6;

3) перемешивание газобетонной смеси с алюминиевой супензией до однородного состояния;

4) разливка газобетонной смеси в подогреты формы до температуры 70-80 ^{o}С;

5) протекание процесса поризации в течение 30-45 мин.;

6) твердение газобетонной смеси в течение 24 часов;

7) распалубка.

Свежеформованные образцы помещались в гидравлическую ванну для интенсивного протекания процессов гидратации цемента. После заданного срока твердения (3, 7, 14 и 28 суток) образцы высушивались до постоянной массы и измельчались до состояния пудры для определения истинной плотности газобетона пикнометрическим способом. По полученным данным рассчитывался фазовый состав образцов после твердения в течение 3, 7, 14 и 28 суток. Фазовый состав представлен в таблице 1.

Результаты показывают, что объемная концентрация твердой фазы растет с увеличением времени твердения, а содержание объемной концентрации жидкой и газообразной фаз уменьшается. Структурно-энергетический параметр характеризующий интенсивнойсть протекания процессов гидратации имеет четкий физический смысл и показывает, во сколько раз относительное изменение объемной концентрации твердой фазы больше относительного изменения свободного попрового пространства при переходе системы из начального в конечное состояние. При отсутствии изменений в системе n=1, при уплотнении системы n>1, при расширении n<1. Структурно-энергетический параметр, рассчитывался по формуле [2]:

$$\frac{К_{Т2}}{1 - К_{Т2}} = n \cdot \frac{К_{Т1}}{1 - К_{Т1}}$$

Таблица 1. Объёмные концентрации твердой, жидкой и газообразной фаз, структурно-энергетический параметр (n) в зависимости от марки алюминиевой пудры и времени твердения газобетона.

Марка алюминиевой пудры	Время твердения, сутки	Объемная концентрация твердой фазы ($К_{Т2}$), отн.ед	Объемная концентрация жидкой фазы ($К_{ж2}$), отн.ед.	Объемная концентрация газообразной фазы ($К_{Г2}$), отн.ед.
Г4	3	0,254	0,186	0,559
	7	0,310	0,172	0,546
	14	0,322	0,150	0,526
	28	0,341	0,129	0,519
Г5	3	0,310	0,181	0,508
	7	0,259	0,177	0,516
	14	0,343	0,153	0,502
	28	0,343	0,127	0,475
Г6	3	0,251	0,183	0,618
	7	0,239	0,141	0,618
	14	0,282	0,139	0,577
	28	0,321	0,136	0,542

Результаты исследований показывают, что при использовании гидрофильной алюминиевой пудры марок ГАП-4, ГАП-5 и ГАП-6 протекают процессы поризации с высоким содержанием объемной концентрации газообразной фазы в начальный период твердения, которая уменьшается за счет проростания порового пространства продуктами гидратации. Структурно-энергетически параметр меньше 1, что говорит о процессе расширения в ситеме цемент-вода-порообразователь.

Список литературы:

1. Лотов В. А. Фазовый портрет процессов гидратации и твердения цемента //Строительные материалы. – 2002. – №2. – С. 15–17.

2. Лотов В.А., Кутугин В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем // учебное пособие. – Томск: Томский политехнический университет, 2011. – 201 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА С ДОБАВЛЕНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ

О.А. Доценко, к.ф.-м.н., доцент,
К.О. Фролов, студент гр. 728
Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, тел.(3822)-413-989
E-mail: FrolovKirill.O@yandex.ru

Все большую роль в современном мире придают разработке и изучению магнитоэлектрических свойств композиционных материалов. Данные материалы должны позволить решить возникшие проблемы современности, такие как: защита биологических объектов от вредных последствий воздействия электромагнитного излучения (ЭМИ), обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронного оборудования, уменьшения уровня шумовых помех для средств связи, предотвращение утечки информации, создание безэховых камер, и так далее [1].

В зависимости от поставленной задачи, появляется потенциальная возможность использовать покрытия, отражающие ЭМИ, либо экраны из материалов, способных поглощать электромагнитную энергию, т.е. радиопоглощающих материалов (РПМ) и покрытий (РПП). В данной работе рассматриваются поглощающие возможности композиционного материала на основе порошка феррита с гексагональной структурой и многослойных углеродных нанотрубок.

Исходными материалами для изготовления экспериментальных образцов являлись: феррит $Ba_3Co_{2,4}Ti_{0,4}Fe_{23,2}O_{41}$ с плоскостью легкого намагничивания и линейным размером частиц менее 80 мкм, полученный по стандартной керамической технологии и (МУНТ) диаметром 9.4 нм, полученные осаждением этилена в присутствии катализатора FeCo/Al2O3, произведенные Институтом катализа СО РАН, г. Новосибирск [2]. В качестве связующего был выбран эпоксидный клей универсальный марки ЭДП-20. Выбор клея обусловлен рядом требований: высокой адгезией к поверхности наполнителя, высокой прочностью, необходимым уровнем вязкости для пропитки наполнителя и др.

Изготовление образцов для экспериментальных исследований происходило следующим образом: а) порошок ферритовой керамики, МУНТ и эпоксидный клей в массовых пропорциях 65:1:34, соответственно; б) порошок ферритовой керамики и эпоксидный клей в массовых пропорциях 66:34, соответственно, взвешивались на весах Shimadzu AUX – 320 (погрешность ±0,5 мг). Составные части композита помещались в емкость и перемешивались до однородного состояния в течение 15 минут. Полученные смеси помещались в идентичные формы. Одна часть образцов полимеризовалась без воздействия внешнего магнитного поля при комнатной температуре, а вторая – в постоянном магнитном поле величиной 1 кЭ в центре установки для текстурования магнитных полимерных материалов [3]. Длительность нахождения образцов в магнитном поле составила 5 часов при комнатной температуре. Готовые образцы представляли собой шайбы с отверстием посередине и имели следующие размеры: толщина 1,35 мм, внешний диаметр 7 мм, внутренний диаметр 3,04 мм.

Измерение экспериментальных образцов проводилось с помощью измерителя Р2М-18 МИКРАН, предназначенного для измерения модуля коэффициента отражения или коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) и модуля коэффициента передачи (ослабления и усиления) в диапазоне частот от 0,01 до 18,00 ГГц. Для проведения измерений была выбрана коаксиальная ячейка (рис. 1), так как она позволяет моделировать распространение электромагнитной волны и её взаимодействие с исследуемым образцом так же, как и в свободном пространстве.

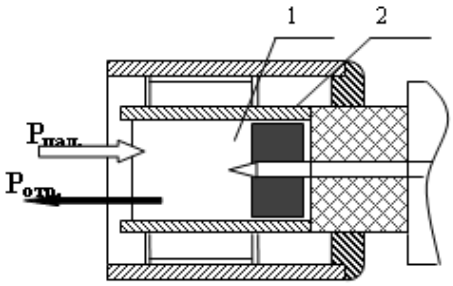


Рис. 1. Схема измерительной ячейки: $P_{пад}$ – падающая мощность из генератора; $P_{отр}$ – отраженная мощность от границ диэлектрика; 1 – исследуемый образец; 2 – дополнительные поглощающие ребра

На рисунках 2, 3 приведены результаты исследований экспериментальных образцов. На всех рисунках кривые с закрашенными точками соответствуют композитам, не подвергавшемся воздействию внешнего магнитного поля, а с незакрашенными –композитам, которые при полимеризации находились во внешнем магнитном поле.

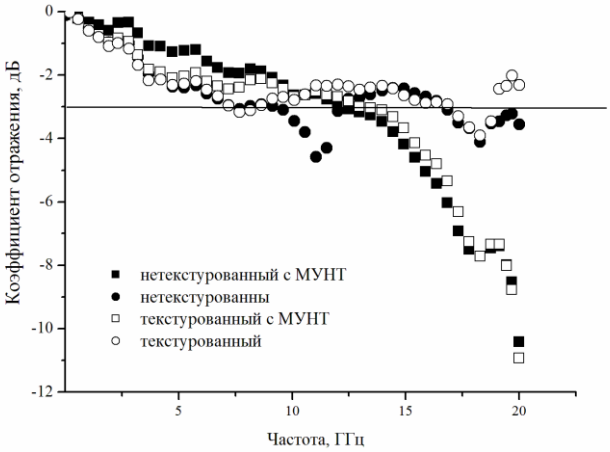


Рис. 2. Коэффициент отражения образцов композитов.

На рисунке 2 для сравнения характеристик образцов возьмем уровень минус 3 дБ, что соответствует 50% поглощения мощности падающего электромагнитного излучения. Из рисунка 2 видно, что в исследуемом спектре частот проявляется четко выраженная дисперсия у образцов, в которые были добавлены нанотрубки, в области от 12 ГГц и выше, причем максимальное достигнутые значения поглощения составляют минус 10,4 дБ и минус 11 дБ для нетекстурованного и текстурованного образцов, соответственно. Для образцов без нанотрубок наблюдаются небольшие

области поглощения. Причем у текстурованного образца в диапазоне 16 – 19 ГГц, а у нетекстурованного – в диапазонах 9 – 12 ГГц и 16 – 19 ГГц.

Исследование магнитных потерь (рис. 3) показало, что добавление 1% нанотрубок уменьшает магнитные потери, так как происходит разбавление магнитной фазы. В то же время обработка образцов магнитным полем приводит к увеличению магнитных потерь в материале, так как происходит изменение внутренней структуры материала, что согласуется с теорией [4].

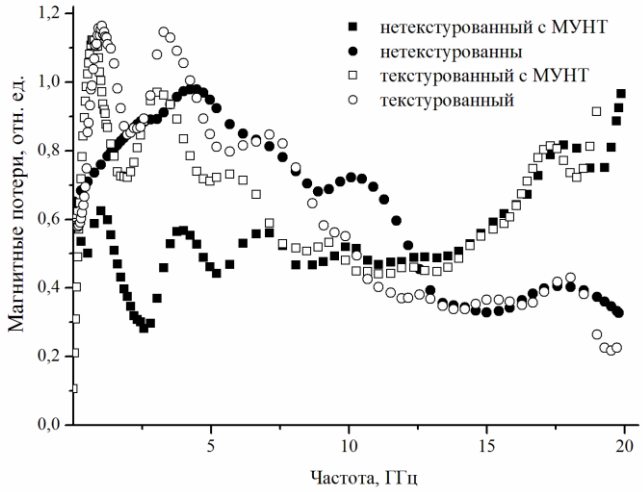


Рис. 3. Магнитные потери образцов композитов.

Таким образом, проведенное исследование показало, что добавление 1% нанотрубок в образец композиционного материала приводит к изменению его поглощающих свойств. При этом поглотитель становится широкополосным. Текстурование образца улучшает его поглощающие свойства.

Исследование электромагнитных параметров проводилось на поверенном оборудовании аккредитованного на техническую компетентность центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов».

Благодарим профессора Томского государственного университета Е.П. Найдена и доцента Томского государственного университета В.А. Журавлева за ценные советы и помощь в работе.

Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского государственного университета.

Список литературы

1. Быстров Р.П., Дмитриев В.Г., Земский Ю.А., Перунов Ю.М., Черепенин Ю.А. Особенности развития радиотехнических систем радиоэлектронной борьбы // Успехи современной радиоэлектроники. – 2012. – № 8. – С. 3–29.

2. Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Korovin E.Yu., Zhuravlev V.A., Suslyaev V.I.

Electrophysical and Electromagnetic Properties of Pure MWNTs and MWNT/PMMA Composite Materials Depending on Their Structure // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2010. – V. 18. – № 4. – P. 505–515.

3. Wagner D.V., Ulyanova O.A., Dotsenko O.A. Electromagnetic Properties of W – Hexaferrities Composites with Magnetic Texture // Advanced Material Research. – 2014. – V. 1040. – P. 29–33.

4. Журавлев В.А. Спектр магнитной проницаемости ферроксланов в области ЕФМР. Однодоменные невзаимодействующие частицы // Известия вузов. Физика. – 1989. – Т. 32. – № 1. – С. 43–46.

СВАРКА ВЗРЫВОМ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА «ТИТАН-СТАЛЬ»

Ю.Н. Малютина, аспирант
К.А. Скороход, студент гр. маг-46
Новосибирский государственный технический университет»,
630073, г. Новосибирск, пр-т К.Маркса, 20

Развитие энергетики, ракетно-космической и криогенной техники требует разработки технологических способов получения надежных композиционных материалов на основе заготовок титана и стали с широким комплексом механических свойств в условиях высоких давлений. Проблема создания таких соединений традиционными способами сварки плавлением или прокатки, приводящими к нагреву границы раздела до расплавления или пластического состояния, не решена из-за образования нежелательных химических соединений, делающих их неработоспособным. Один из эффективных путей получения высокопрочных материалов основан на использовании методов интенсивной пластической деформации, позволяющих формировать субмикрокристаллическую структуру в различных материалах конструкционного назначения. Недостатком, характерных для этих методов, является низкий уровень пластичности и ударной вязкости материалов. Альтернативой могут служить технологии формирования слоистых металлических материалов, основанные на сварке взрывом тонколистовых полуфабрикатов.

Сварка взрывом имеет ряд специфических особенностей, вызванных высокой интенсивностью пластического течения и кратковременности действия высоких давлений и температур в поверхностных слоях соударяющихся пластин. Это позволяет получать высококачественные и бездефектные соединения из разнородных металлов, сварка которых другими способами затруднена или вообще невозможна. Технология сварки взрывом реализуется в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. Многослойный композит формировался следующим образом. В качестве основных материалов были выбраны пластины высокопрочного титана марки ВТ23 и стали 65Г (рис. 1). Толщина пластин титана и стали составляли 3 мм и 1,5 мм соответственно. Для увеличения вязкости при одновременном сохранении показателей прочности, между пластинами основных материалов устанавливали тонколистовые пластины титана ВТ1-0 и стали 08ПС. Сварка взрывом всех пластин осуществлялась за один этап.

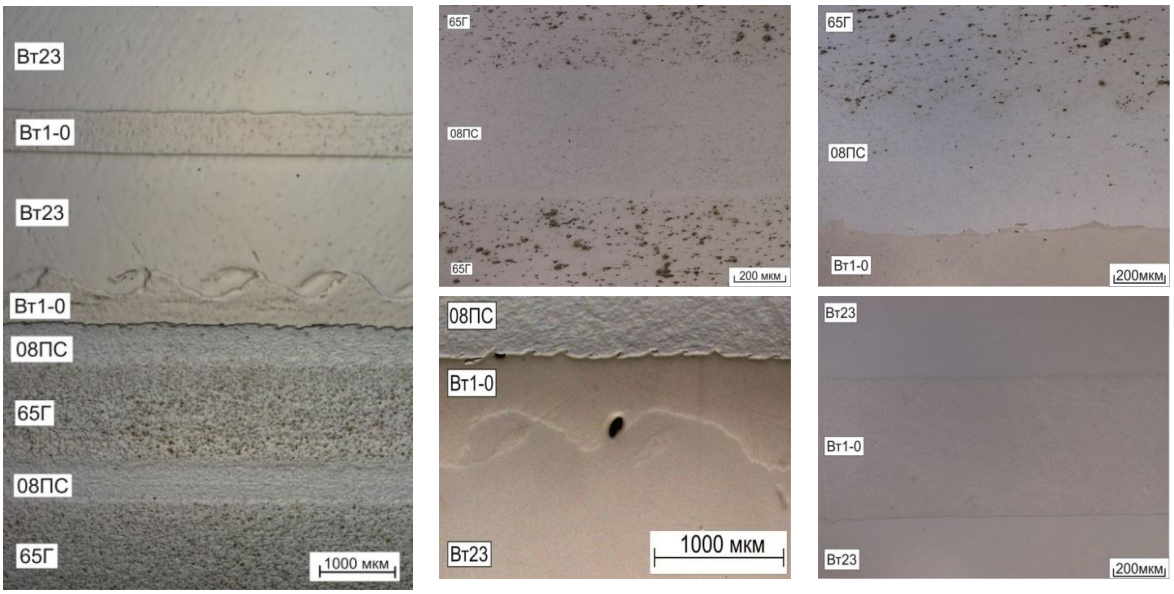


Рис. 1. Общий вид композиционного материала типа «титан-сталь»

Результаты дюрометрических исследований свидетельствуют об относительно слабом повышении микротвердости зон перемешивания между титаном Вт23 и Вт1-0, и о существенном упрочнении материала в зонах перемешивания между сталью 08ПС и (от 280 до 369 МПа).

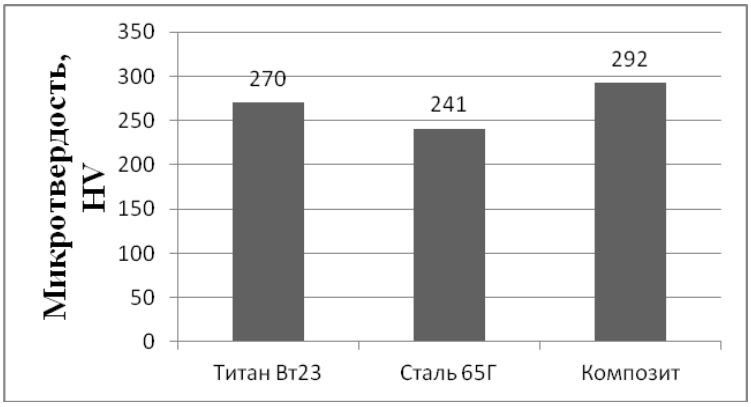


Рис. 2. Микротвердость: а) значения уровня микротвердости, б) сравнение микротвердости полученного композита с исходными материалами.

Список литературы:

1. Б.Б. Чечулин, С.С. Ушко, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфайн. Титановые сплавы в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1977. – 248 с.
2. О.Л. Первухина, А.А. Бердыченко, Л.Б. Первухин, Д.В. Олейников. Влияние состава атмосферы на образование соединения титана со сталью при сварке взрывом // Известия ВогГТУ. – 2006. – № 9. – С. 51–54.
3. А.А. Бердыченко. Структурные изменения титана при образовании сварного соединения сваркой взрывом // Известия ВолгГТУ. – 2008. – №3. С. 57–67.
4. Ю.П. Трыков, Л.М. Гуревич, В.Н. Арисова. Диффузия в слоистых композитах. Монография. – Волгоград.: ВолгГТУ, 2006. – 403 с.

ПОВЫШЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

С.В. Веселов, к.т.н., доцент,
Н.Ю. Черкасова, студент гр. Маг-36,
А.М. Замятина, студент гр. НТ-201
И.А. Соколов, студент гр. НТ-201
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, 630073 пр-кт Карла Маркса 20
тел.(384)-346-06-12
E-mail: ninacherkasova60@gamail.com

Алюмоциркониевая керамика обладает высокими показателями твердости, термической, химической и износостойкости. Однако низкие значения вязкости разрушения не позволяют керамике составить полноценную конкуренцию металлическим материалам. По этой причине в мире ведутся исследования по изучению механизмов повышения вязкости разрушения керамики в целом и алюмоциркониевой, в частности [1, 2]. Наиболее перспективными механизмами увеличения вязкости разрушения керамики является формирование в структуре керамики частиц второй фазы с высокой энергией разрушения или претерпевающих фазовые превращения с увеличением объема. Установлено, что максимальная вязкость разрушения высокодисперсной алюмооксидной керамики, легированной 20 масс. % TZP составляет 5 МПа·м$^{1/2}$ [3]. Дальнейшее повышение трещиностойкости алюмоциркониевой керамики возможно за счет создания в микроструктуре третьей фазы, а именно, соединения пластинчатой формы $SrAl_{12}O_{19}$, обладающего высокой энергией разрушения.

Наиболее часто для получения $SrAl_{12}O_{19}$ вводят карбонат стронция. Однако в процессе спекания при его разложении на SrO и CO_2 происходит образование пор вследствие газовыделения. Это приводит к формированию пористой структуры в материале и, как следствие, снижению механических свойств. Таким образом, необходима разработка оптимального способа формирования в структуре материала частиц алюмината стронция $SrAl_{12}O_{19}$, позволяющего обеспечить рост вязкости разрушения при сохранении плотной структуры.

Целью данной работы является увеличение трещиностойкости ZTA керамики путем создания в спеченном материале частиц алюмината стронция $SrAl_{12}O_{19}$. Для достижения поставленной цели в алюмоциркониевую керамику вводили предварительно синтезированное соединение $Sr_3Al_2O_6$.

В качестве основных компонентов при подготовке керамического материала использовали порошки оксида алюминия марки CT3000 SG (Almatis GmbH, Germany), диоксида циркония марки PSZ-5.5YS (Standord Materials Corporation, USA) и $SrCO_3$ (ТУ 6-09-4165-84).

Для синтеза соединения $Sr_3Al_2O_6$ исходные порошковые материалы оксид алюминия и карбонат стронция смешивали в весовом соотношении 1:4. Подготовку порошковой смеси производили путем сухого перемешивания и измельчения в шаровой мельнице в течение 1 часа. Полученную смесь формовали в брикеты и спекали при температуре 1100 °С в электропечи в течение 3 часов в окислительной атмосфере. Оценку фазового состава синтезированного соединения проводили методом РФА.

Образцы керамики подготавливали методом сухого прессования. Исходные материалы Al_2O_3 и ZrO_2 в виде 40 % водных суспензий диспергировали на бисерной мельнице. Для предотвращения слипания частиц порошка в суспензию вводили диспергатор DolapixCE 64, представляющий собой смесь карбоновых кислот, в количестве 4 % от массы порошка. Смешивание суспензий производили в соотношении оксид алюминия и диоксид циркония 4:1. На этом же этапе в смесь суспензий исходных материалов добавляли стронций содержащую добавку $Sr_3Al_2O_6$ в виде порошка. При этом их количество назначалось из расчета содержания $SrAl_{12}O_{19}$ в спеченном керамическом материале в количестве 3 вес.%. Полученную суспензию подвергали дополнительной обработке с применением бисерной мельницы. Перед распылительной сушкой в суспензию также вводили связующие и пластифицирующие органические добавки (PVA, PEG). Прессование образцов проводили на гидростатическом прессе при давлении 200 МПа. При этом предварительное формование образцов осуществлялось осевым формованием при давлении 20 МПа. Спекание образцов проводили при температуре 1600 °С с временем выдержки – 3 часа. Режимы подготовки образцов выбраны на основании данных, представленных в работах [4-6].

Фазовый состав синтезированного соединения и спеченной керамики определяли с использованием дифрактометра ARL X'TRA. Для измерения вязкости разрушения на образцы наносили концентраторы напряжений, испытания проводили по ИСО 23146:2008. Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе CarlZeiss EVO50 XVP.

На начальном этапе работ был произведен синтез соединения $Sr_3Al_2O_6$. Необходимое соединение $Sr_3Al_2O_6$ было получено разложением при нагреве исходного компонента $SrCO_3$ на SrO и CO_2 и последующей твердофазной реакции оксида стронция и оксида алюминия при молярном соотношении 3:1 и температуре выше 900 °С. Как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 1), реализованные режимы позволили получить материал, содержащий только необходимое соединение алюмината стронция.

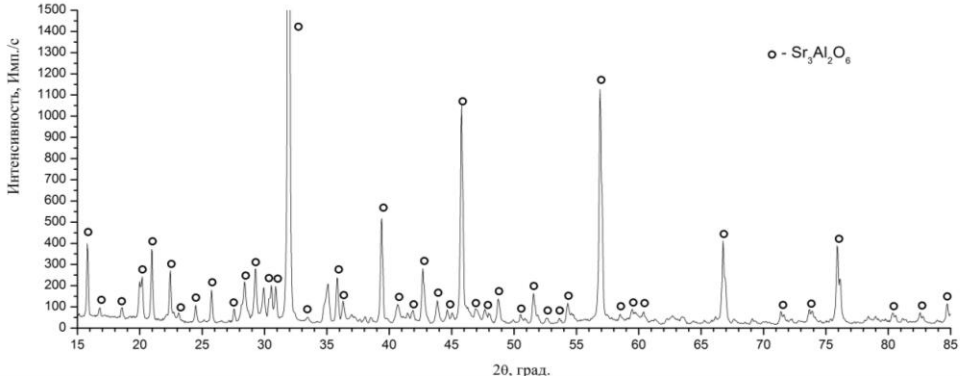


Рис.1. Рентгенограмма порошка синтезированного соединения $Sr_3Al_2O_6$.

Добавка порошка алюмината стронция в алюмоциркониевую керамику на этапе ее производства позволило сформировать в керамических образцах новое химическое соединение. Анализ дифрактограмм спеченной керамики показал наличие фазы $SrAl_{12}O_{19}$ наряду с основными компонентами Al_2O_3 и ZrO_2 (рис. 2).

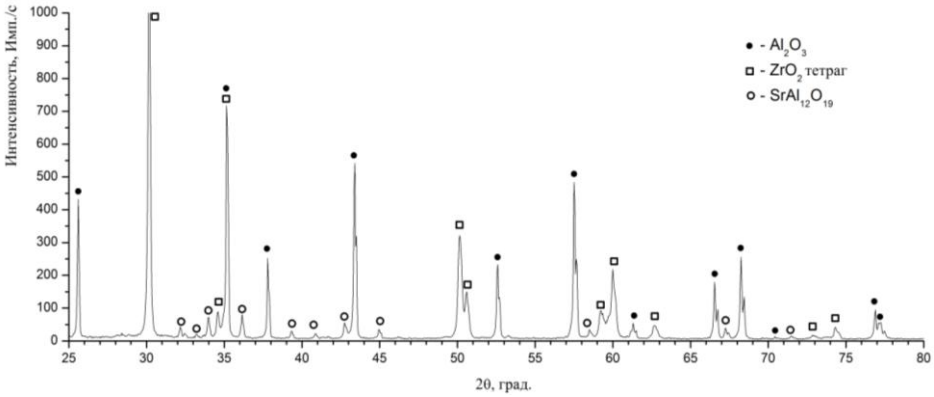


Рис.2. Рентгенограмма алюмоциркониевой керамики с добавкой алюмината строниция.

На основании литературных данных было установлено, что для повышения трещиностойкости керамики зерна $SrAl_{12}O_{19}$ должны обладать пластинчатой формой. Эффективное влияние на характер продвижения трещины оказывают дискообразные зерна с соотношением длины к ширине 5:1 [3]. Микроструктурные исследования экспериментальных образцов показали, что зерна соединения $SrAl_{12}O_{19}$, имеют размеры ≈ 2x0,4 мкм (рис. 3), что соответствует требованиям [3]. Кроме того, было установлено, что все структурные составляющие гомогенно распределены в материале. Средний размер зерен оксида алюминия составляет 1 мкм, диоксида циркония – 0,5 мкм. Так же в процессе анализа не были обнаружены такие дефекты как поры и трещины, что свидетельствует о формировании плотной структуры материала.

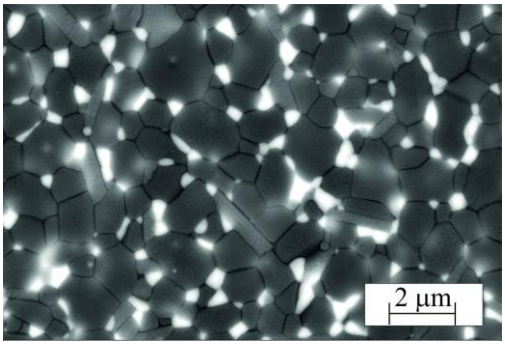


Рис. 3. Микроструктура спеченной алюмоциркониевой керамики с добавкой алюмината стронция.

На основании результатов рентгенофазового и микроструктурного анализов нами предполагается, что подготовленный материал обладает повышенным комплексом механических свойств. Результаты испытаний по оценке трещиностойкости позволяют подтвердить сделанное предположение. Вязкости разрушения разработанной керамики составляет 7 МПа·м$^{1/2}$, что в 1,5 раза превышает существующие значения аналогичного материала без пластинчатых структур. Повышение вязкости разрушения объясняется следующим эффектом: при появлении и развитии трещина сталкивается с вытянутыми зернами алюмината стронция и затрачивает энергию на их разрушение или изменяет направление, вследствие чего скорость ее роста замедляется.

Таким образом, на основании экспериментальных исследований было выявлено, что введение в алюмоциркониевую суспензию предварительно синтезированного соединения $Sr_3Al_2O_6$ приводит к формированию в спеченном керамическом материале пластин алюмината стронция $SrAl_{12}O_{19}$ необходимой геометрии. Присутствие пластинчатых зерен алюмината стронция в структуре оксидной керамики позволяет активизировать новые механизмы сдерживания роста трещин и тем самым обеспечить повышение вязкости разрушения.

Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0060 от 12.02.2013 г.)

Список литературы:

1. P. Palmero, L. Montanaro, H. Reveron, J. ChevalierSurface. Coating of Oxide Powders: A New Synthesis Method to Process Biomedical Grade Nano-Composites // Materials. – 2014. – № 7. – С. 5012–5037.
2. M.N. Rahaman, A. Yao, B.S. Bal, J.P. Garino, M. D. Ries. Ceramics for prosthetic hip and knee joint replacement // Journal of American Ceramic Society. – 2007. – № 90. – С. 1965–1988.
3. J.B. Wachtman, W. R. Cannon, M. J. Matthewson. WILEY: Mechanical properties of ceramics, 2009. – 479 с.
4. S. Veselov, N. Belousova, N. Cherkasova, R. Timarevskiy. Development modes of prior free sintering to form a high-density fine grain ceramics after HIP // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – № 698. С.– 457–460.
5. S. Veselov, N. Belousova, D. Anufrienko, O. Goryainova. Evaluating the effectiveness of axial and isostatic pressing methods of ceramic granular powder // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – № 698. С. – 472–477.
6 N. Belousova, S. Veselov, R. Kuzmin, E. Melnikova. The influence of molding powder breakup on the sintered ceramic quality . Applied Mechanics and Materials. – 2015. – № 698. С. – 513–518.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

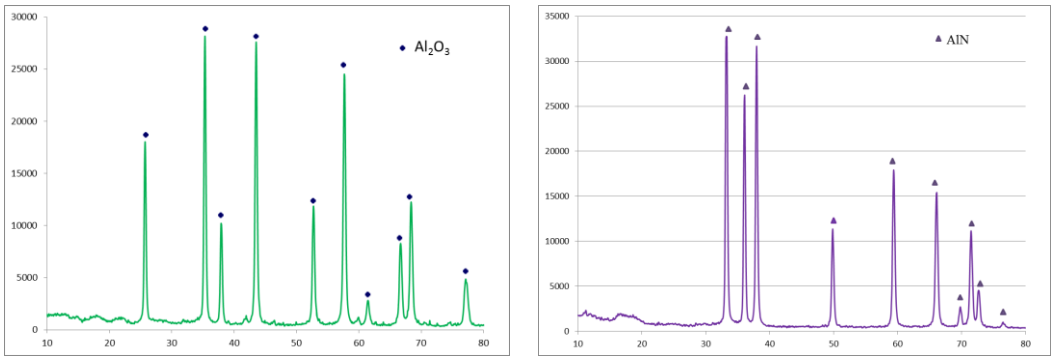
И.Б. Ревва, к.т.н., доцент,
А.А. Дитц, к.т.н.,доцент
А.С. Шульженко, студент гр. 4Г12
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-563-169
E-mail: revva@tpu.ru

Уникальное сочетание механических и оптических свойств делает оксинитрид алюминия (AlON) применимым для инфракрасных окон, ЭМ куполов и прозрачной

брони. Таким образом, AlON привлек растущий интерес со стороны, как оборонных, так и гражданских отраслей промышленности. Согласно исследованиям оптические свойства прозрачной керамики в основном зависят от рассеяния света на границе зерна, количества пор, включений вторичных фаз и шероховатости поверхности. Удаление пор и вторичной фазы является наиболее важным способом улучшения оптических свойств. Для того чтобы уменьшить пористость и количество примесных фаз, важно выбрать в качестве исходных материалов порошок AlON высокой чистоты и однородности [1]. Его состав согласуется с формулой $Al_{(64+x)/3\ (8-x)/3}O_{32-x}N_x$, где x является катионной вакансией. Если значение x равно 5, его формула $Al_{23}O_{27}N_5$, наиболее стабильная фаза AlON [2].

Современный способ получения изделий на основе оксинитрида алюминия – спекание методом горячего прессования, где в качестве сырья используются порошки AlON. Порошок AlON синтезируют из ультрадисперсных порошков Al_2O_3 и AlN при температуре выше 1650 °C, затем при 1800 °C или 1850 °C горячим прессованием получают изделия AlON [3].

Целью данной работы являлось определение оптимального давления прессования при получении оксинитрида алюминия заданного состава, соответствующего фазе γ-AlON на диаграмме состояния Al2O3 – AlN [2]. В работе применяли порошок Al2O3 Almatis (Германия), который представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета, с насыпной плотностью 0,996 г/см^3. Площадь удельной поверхности порошка, полученная методом низкотемпературной адсорбции азота, составила 7,8 м^2/г. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), используемый порошок представлен единственной фазой Al2O3 (PDF 000-11-0661).



а) б)

Рис. 1. Рентгенограммы исходных порошков а) Al_2O_3; б) AlN.

В качестве второго основного компонента использовали нанопорошок нитрида алюминия AlN, насыпная плотность которого 0,142 г/см^3. Площадь удельной поверхности составила 23,8 м^2/г. По данным рентгенофазового анализа порошок нитрида алюминия (рис. 1) сложена одной фазой AlN (PDF 000-08-0262).

Подготовка реакционных смесей проводилась следующим образом. Исходные порошки смешивали в планетарной мельнице по мокрому способу. В качестве инертной среды смешения использовали изопропиловый спирт. приготовленную суспензию высушивали в сушильном шкафу.

Для изучения процесса синтеза оксинитридной фазы сформовали образцы в виде дисков диаметром 30 мм и высотой 30-40 мм. С целью определения оптимального давления прессования, обеспечивающего интенсивное образование оксинитрида алюминия в процессе термообработки, исследовали различное давление

прессования 20, 70, 140 и 210 МПа. Спекание проводили при температуре 1750 ºС с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 часа.

По данным рентгенофазового анализа обожженных образцов (рис. 2) видно, что в случае использования наименьшего из исследуемых давления прессования 20 МПа в составе продуктов синтеза фиксируется три фазы: оксинитрид алюминия, нитрид алюминия и оксид алюминия. В то время как при больших давлениях (≥ 70 МПа), обеспечивающих большую поверхность контакта частиц, синтезированный образец сложен только нитридом и оксинитридом алюминия.

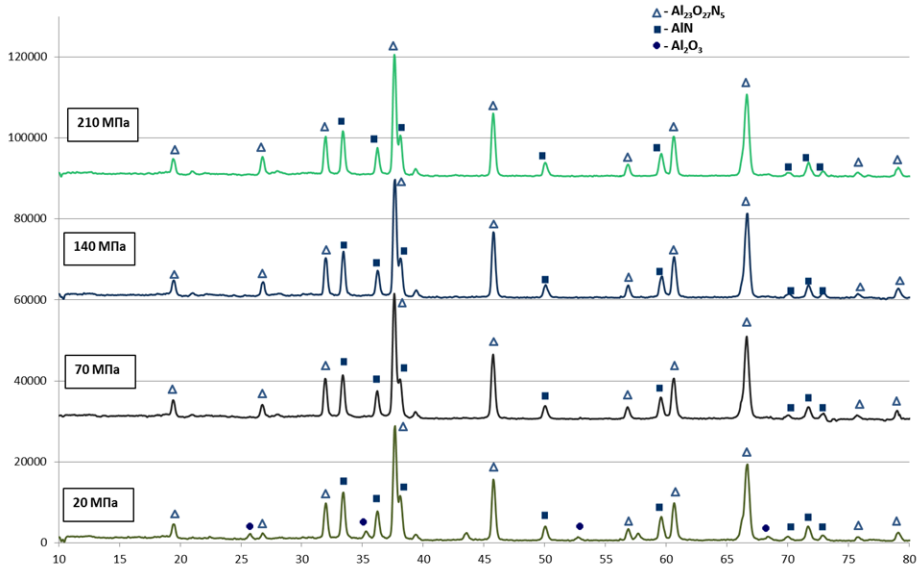


Рис. 2. Рентгенограммы обожженных при температуре 1800 °С образцов, сформованных при разных давлениях.

Выход оксинитрида алюминия оценивали по интенсивности характерных рентгеновских пиков $Al_{23}O_{27}N_5$ (PDF 01-080-2171). Установлено, что оптимальным давлением (рис. 3) для получения максимального выхода оксинитрида алюминия является 70 МПа. При таком давлении прессования создается достаточная площадь контакта между частицами оксида и нитрида алюминия, при этом образец остается «пористым» для протекания процессов диффузии и синтеза.

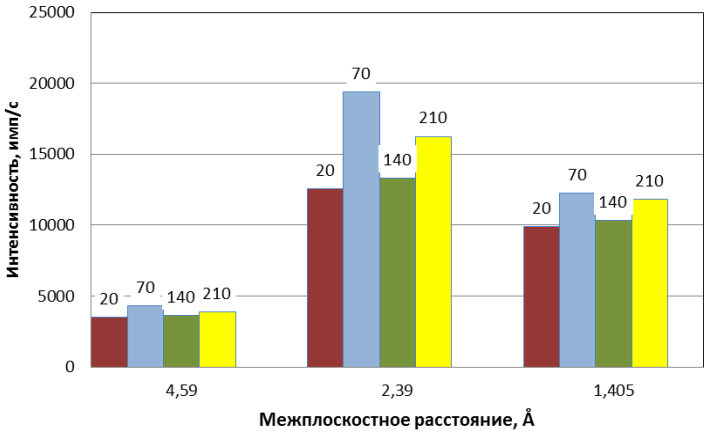


Рис.3 Зависимость интенсивности рентгеновских пиков оксинитрида алюминия от давления прессования.

Дальнейшее увеличение давления прессования приводит к увеличению площади контакта и уменьшению пористости, что приводит к снижению интенсивности процессов фазообразования.

Список литературы

1. X.J. Liu, F. Chen, F. Zhang. Hard transparent AlON ceramic for visible/IR windows // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials – 2013. – № 39. – P. 38–43.
2. J.W. McCauley, P. Patel, M. Chen, G. Gilde, E. Strassburger, B. Paliwal, K.T. Ramesh, D.P. Dandekar. AlON: A brief history of its emergence and evolution.// Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – № 29. – P. 223–236.
3. N. Zhang, B. Liang, X.Y. Wang, H.M. Kan, K.W. Zhu, X.J. Zhao. The pressureless sintering and mechanical properties of AlON ceramic // Materials Science and Engineering A. – 2011. – № 528. – P. 6259–6262.

ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОДУГОВЫХ БИОПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ СИСТЕМЫ TI-NB

В.В Чебодаева[1], магистрант гр. 0ДМ31,
Е.Г. Комарова[2], аспирант,
Ю.П. Шаркеев[1,2], д.ф.-м.н., профессор,
А.С. Усеинов[3], к.ф.-м.н., К.С. Кравчук[3], аспирант,
[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина 30
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г.Томск, пр.Академический 2/4
[3]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 142190, г.Троицк, Московская обл. ул.Центральная 7а
E-mail: vtina5@mail.ru

В настоящее время титан и его сплавы широко применяются для изготовления имплантатов и других медицинских изделий. Важнейшими требованиями, предъявляемыми к имплантационным материалам, являются их биологическая и гистологическая совместимость. С другой стороны, материалы медицинского назначения должны обладать значительной механической прочностью, особенно под действием динамических нагрузок, что важно для обеспечения долговечности медицинских изделий [1]. Многочисленные клинические исследования медицинских изделий из технически чистого титана, применяемые в травматологии, ортопедии и стоматологии, показывают его достаточно высокую биосовместимость по сравнению с другими металлами и сплавами [2-3]. Однако механическая прочность обычного чистого титана низка. Успешное применение этого материала для медицинских изделий требует его упрочнения, например, за счет дополнительного легирования. Из всех металлических материалов наиболее перспективным является класс псевдоупругих сплавов, в частности сплав Ti-Nb, так как он характеризуется схожим с живой костью гистерезисным деформационным поведением, что существенно улучшает его биомеханическую

совместимость. Механическая совместимость требует соответствия механических свойств имплантата свойствам кости, в первую очередь это соответствие невысокому модулю Юнга (для кости он равен 10-60 ГПа). Такому требованию удовлетворяет низкомодульный сплав Ti-40мас.%Nb [4].

Покрытия на основе гидроксиапатита и других фосфатов кальция находят большее применение в качестве материалов для изготовления костных имплантатов. Преимуществом данных материалов является высокая биосовместимость, т.к. химический состав и кристаллическая структура покрытий и естественной кости идентичны. Фосфаты кальция также используют для формирования биопокрытий на поверхности имплантатов. Метод микродугового оксидирования (МДО) в водных растворах электролитов зарекомендовал себя как наиболее технологичный и экологичный способ формирования биосовместимых покрытий. Применение данного метода позволяет получать на поверхности биоинертных сплавов покрытия с аморфной и кристаллической структурой, широкого функционального назначения толщиной в диапазоне от нескольких сотен нанометров до нескольких десятых долей миллиметра.

Целью данной работы было определение физических и механических характеристик биопокрытий на основе фосфатов кальция на поверхности низкомодульного сплава Ti-40мас.%Nb, полученных при различных параметрах МДО.

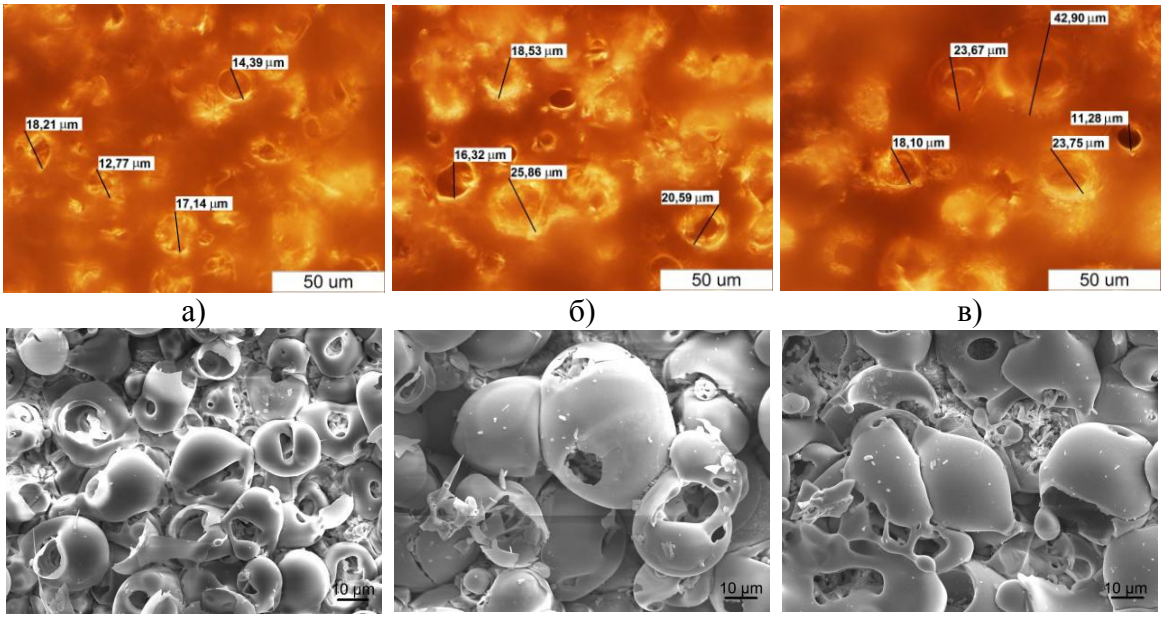
Кальцийфосфатные (CaP) покрытия наносились методом МДО на образцы из сплава Ti-40мас.%Nb, нарезанные в виде пластин размером 10×10×1 мм^3. Нанесение покрытий проводили методом МДО на установке MicroArc–3.0 с импульсным источником питания. В качестве компонентов электролита были выбраны водный раствор ортофосфорной кислоты (30% H_3PO_4), гидроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) и карбонат кальция ($CaCO_3$) [3]. Нанесение CaP покрытий проводили в анодном режиме при следующих параметрах: длительность импульсов – 100 мкс, частота следования импульсов – 50 Гц, длительность нанесения варьировали в диапазоне 5÷10 мин, а электрическое напряжение – в диапазоне 200÷350 В.

Шероховатость измеряли на контактном профилометре Hommel-Etamic T1000 по параметрам *Ra, Rz* и *Rmax*, (ГОСТ 2789-73). Параметры *Ra, Rz* представляют собой среднюю высоту неровностей профиля (*Ra* – всех неровностей; *Rz* – наибольших неровностей), параметр *Rmax* – полную высоту профиля. Морфологию поверхности CaP покрытий исследовали методами оптической электронной микроскопии на Olympus BX51 и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на JEOL JSM-7001F.

Измерение твердости и модуля Юнга выполнялось на приборе «НаноСкан-3Д» методом измерительного динамического наноиндентирования (ISO 14577) [5]. В основе данного метода лежит измерение и анализ зависимостей прикладываемой нагрузки от глубины внедрения индентора. На каждом образце выбирались 3 области для измерения размером 100×100 мкм^2. Нагрузка наноиндентора составляла 50 мН, измерение проводилось по 36 точкам для каждой области.

Исследование морфологии показало, что структура поверхности CaP покрытий на поверхности сплава Ti-40масс.%Nb представлена сфероидальными образованиями (сферолиты) со сквозными порами [6]. Покрытие начинает формироваться при напряжении оксидирования 200 В, при этом размер сферолитов и пор составляет соответственно 10-20 мкм и 5-10 мкм (рис.1 *а, в*).

Повышение электрического напряжения до 300 В приводит к увеличению структурных элементов в размерах (размер сферолитов – 20-30 мкм и размер пор – 10-15 мкм) (рис.1 *б, д*). Однако при дальнейшем повышении напряжения до 350 В происходит разрушение сферолитов (рис.1 *в, е*). Это связано с увеличением плотности тока процесса и переходом микродуговых разрядов в дуговые.



а) б) в)

г) д) е)

Рис. 1. Оптические (*а-в*) и РЭМ (*г-е*) изображения СаР покрытий при различных напряжениях оксидирования, (В): *а, г*) 200; *б, д)* 250, *в, е)* 400.

Исследование шероховатости показало, что поверхность микродуговых СаР покрытий имеет развитый рельеф. С повышением напряжения в интервале 200-350 В происходит линейное увеличение параметров шероховатости покрытий по *Ra*, *Rz* и *Rmax* соответственно до 8, 40 и 50 мкм (рис. 2 *а*, табл. 1). При этом толщина СаР покрытий также увеличивается линейно от 20 до 150 мкм (рис. 2 *б*).

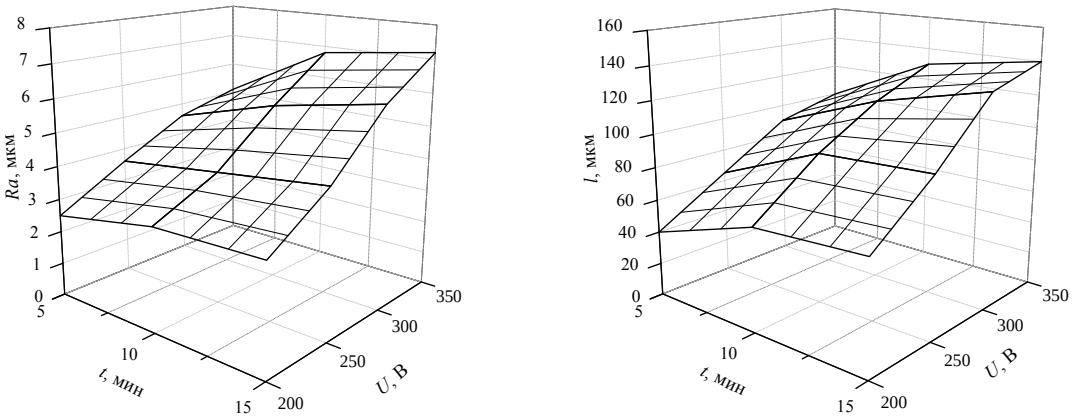


Рис. 2. Зависимости шероховатости по *Ra* (*а*) и толщины (*б*) от напряжения и длительности процесса МДО.

Таблица 1. Шероховатость микродуговых СаР покрытий.

U, В	5 минут			10 минут			15 минут		
	Ra, мкм	*Rz*, мкм	*Rmax*, мкм	*Ra*, мкм	*Rmax*, мкм	*Rz*, мкм	*Ra*, мкм	*Rmax*, мкм	*Rz*, мкм
200	2,5±0,0	19,6±2,1	17,1±1,1	3,1±0,1	22,3±1,6	20,4±1,2	3,2±0,0	22,8±2,1	19,9±0,7
250	3,6±0,1	27,8±3,0	23,6±1,1	4,0±0,2	30,0±2,5	26,4±1,9	4,4±0,3	34,0±2,6	28,4±1,8
300	4,6±0,2	32,9±1,1	28,4±1,0	5,5±0,5	40,2±2,5	35,5±2,2	6,1±0,1	41,9±1,9	37,4±0,3
350	5,1±0,1	38,6±0,7	32,2±1,1	6,8±0,1	42,4±0,1	39,1±3,2	7,2±0,6	49,0±3,0	42,1±2,4

Исследование механических характеристик CaP покрытий показало, что при длительности процесса МДО 5 мин повышение напряжения оксидирования от 200 до 250 В приводит к увеличению модуля упругости от 50 до 70 ГПа и твердости – от 3,5 до 5 ГПа. Однако при дальнейшем повышении напряжения модуль Юнга и твердость CaP покрытий начинают уменьшаться до 50 и 2 ГПа, соответственно (рис. 3). Увеличение длительности процесса МДО до 10-15 мин напряжения оксидирования от 200 до 350 В приводит к линейному уменьшению модуля упругости покрытий от 50 до 30 ГПа (рис. 3 *а*). При этом твердость покрытий также снижается линейно от 7 до 1 ГПа (рис. 3 *б*). Снижение модуля упругости и твердости покрытий связано с тем, что при повышении напряжения оксидирования и длительности процесса увеличиваются шероховатость и пористость CaP покрытий (рис. 1, рис. 2 *а*).

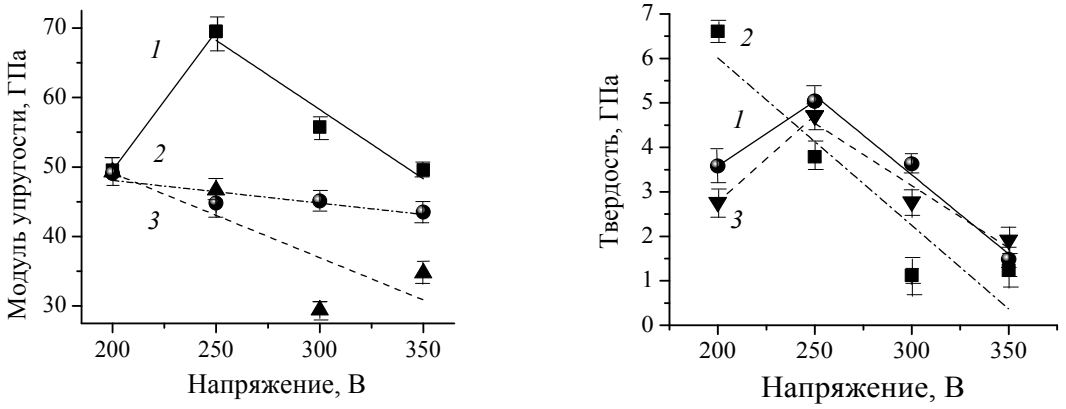


Рис 3. Зависимости модуля упругости (*а*) и твердости (*б*) CaP покрытий от напряжения оксидирования при длительности процесса, мин: 5 – *1*, 10 – *2*, 15 – *3*.

Выводы:

1. Установлено, что увеличение длительности в интервале 5- 15 мин и напряжения от 200 до 350 В МДО приводит к линейному увеличению толщины и шероховатости CaP покрытий соответственно от 40 до 150 и от 2,5 до 7,5 мкм.

2. Показано, что поверхность покрытий имеет развитый шероховатый рельеф и представлена структурными элементами – сферолитами со сквозными порами, которые увеличиваются в размерах с повышением напряжения оксидирования.

3. Получено, что с увеличением напряжения оксидирования 200 до 350 В механические характеристики покрытий снижаются, а именно, модуль упругости и твердость CaP покрытий уменьшаются соответственно от 70 до 30 ГПа и от 7 до 1 ГПа. Такие значения модуля упругости покрытий соответствуют модулю упругости

4. Выявлены оптимальные режимы микродугового оксидирования (электрическое напряжение – 200-250 В и длительность нанесения – 5-10 мин), позволяющие формировать CaP покрытия с оптимальными физико-механическими характеристиками: толщиной 40-70 мкм, шероховатостью по *Ra* 2,5-4,5 мкм, модулем упругости 50-70 ГПа и твердостью 4-7 ГПа.

Список литературы:

1. Long M., Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective // Biomaterials. – 1998. – №.19. – P. 1621–1639.

2. Васин С.Л., Немец Е.А. и др. Биосовместимость / под ред. И. В. Севастьянова. М.: Тровант, 1999. – С. 368.

3. Забелин С.Ф., Дорожков А.А. и др. Анализ нанокристаллизации и формирования нанофазных систем в поверхностном слое металлов и сплавов // Технология машиностроения. – 2010. – №11. – С. 312–314.

4. Y. Qiang, S. Jian, X. Hui, G. Wen-yuan. Influence of Nb and Mo contents on phase stability and elastic property of β-type Ti-X alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2007. – V. 17. – № 6. – P. 1417–1421.

5. Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В., Усеинов А.С., Львова Н.А. Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением // Наноиндустрия. – 2010. – №2. – С.30–35.

6. Легостаева Е.В., Шаркеев Ю.П. Гнеденков С.В., Комарова Е.Г., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Лямина Г.В., Хлусов И.А. Микродуговые кальцийфосфатные покрытия на поверхности наноструктурированного титана: морфология, физико-механические и электрохимические свойства // Материаловедение. – 2013. – №4. – С.48–56.

НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОПОРОШКИ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КРАСОК

Хабас Т.А., д.т.н., профессор,
Пустовалов А., м.н.с.,
Черепанова А.И., студент гр. 4Г12,
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,
тел.(3822)-606-333
E-mail: ai_cherepanova@mail.ru

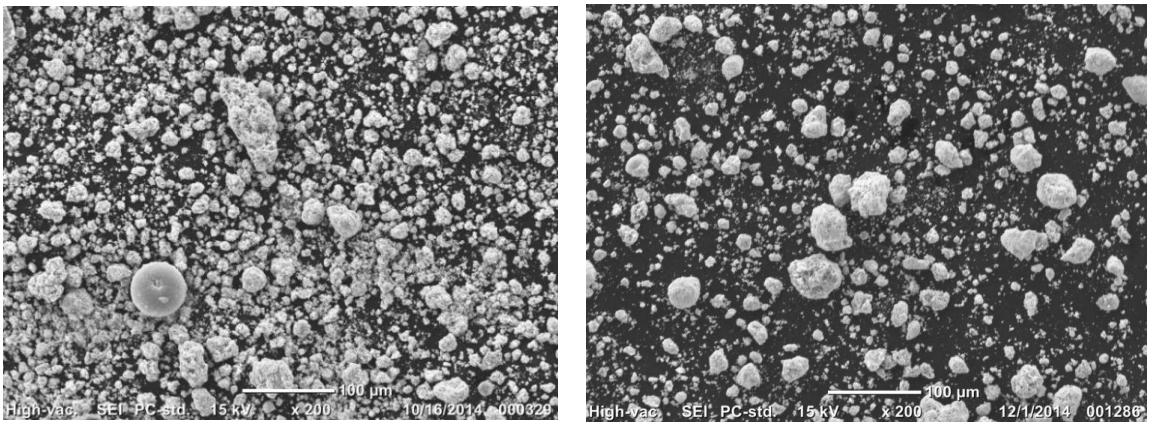
Перспективность использования высокодисперсных металлов в качестве сырьевого материала для производства керамики отражена в отдельных работах [1, 2], в то время как исследований о применении нанометаллических порошков, полученных методом электрического взрыва проводников, в качестве керамических пигментов практически не проводилось. Это связано с тем, что, несмотря на многолетний опыт их получения, свойства данных материалов, а также

возможности их применения не изучены до конца. В данной работе рассмотрены свойства металлических нанопорошков в аспекте взаимодействия их с силикатными стеклообразными материалами, сделан сравнительный анализ полученных образцов после обжига в вакуумной и воздушной среде.

При изучении электронных микроснимков нанопорошков никеля при увеличении в 200-300 раз, можно увидеть агломераты разной формы и разного размера. При большем увеличении (до 5500 раз), различается хлопьевидное состояние частиц, стремление образовывать крупные агломераты. При увеличении до 25000 установлено, что размеры отдельных частиц менее 100 нм.

Используя энергодисперсионный анализ растрового электронного микроскопа JEOLJSM-7500FA для расчета массового соотношения элементов в данном порошке, установлен состав нанопорошка никеля: 85,26 % Ni 14,74% Ni_2O_3. Рентгенофазовый анализ также показал существование чистого никеля и трехвалентного оксида Ni_2O_3.

Агломераты в порошке *нихрома* больше по величине, чем у порошков никеля. Средний размер агломератов составляет 300-450 нм. Данные агломераты имеют круглую форму. РФА NiCr показал наличие только чистого порошка Cr, без оксидов, а также Ni и Ni_2O_3. ZAF Method Standardless Quantitative Analysis установил массовое соотношение по элементам: O – 10,57%, Cr – 20,38 % , Ni – 69, 06 %.



а) б)

Рис. 1. СЭМ-фотографии при увеличении в 200 раз а) никеля б) нихрома

При изучении взаимодействия с силикатным расплавом нанопорошки металлов смешивали с фриттой в соотношении 5: 95, формовали прессованием в виде таблеток и обжигали в печи на воздухе до 940 ^{o}C. Скорость обжига составляет 135 ^{o}C/ч, выдержка при конечной температуре – 2 мин. Обжиг в вакууме происходил со скоростью 60 ^{o}C/мин до 920 ^{o}C с выдержкой в течение 2 ми. В процессе термической обработки образцы оплавлялись.

Данные образцы в зависимости от вида обжига имели различную окраску: таблетки, обожженные на воздухе, имели более светлую и ровную окраску – песочного и болотного цвета; цвета, полученные вакуумным обжигом, имели серые оттенки, а также замечены черные точечные включения. Тем самым можно сделать выводы, что данной температуры (920 ^{o}C) обжига в вакуумной среде способствует сохранению части порошка в металлическом виде, тем самым создавая необычные оттенки окраски.

Таблица 1. Результаты обжига образцов в вакууме и воздушной среде.

Шифр и условия обжига	Компонентный состав шихты	Цветовая характеристика	Тем-ра обжига, ^{0}C	λ, нм	Образец окрашенной поверхности
С16, вакуум	NiCr 5% + бессвинц. фритта	Серо-зеленая RGB 30.8-43.3-25.9	920	551	
Н9, вакуум	Ni 5% + бессвинц. фритта	Светло-зеленая с белыми и темными вкраплениями RGB 31.9-38.2-29.9	920	561	
НВ9, воздух	Ni 5% + бессвинц. фритта	Желто-коричневая RGB-44,7-39,5-15,8	940	586	
СВ16, воздух	NiCr 5% + бессвинц. фритта	Серо-коричневая с болотными пятнами RGB-44,4-43,8-11,8	940	580	

Список литературы:

1. F. Henry, J. Bouillard, P. Marchal, A. Vignes, O. Dufaud, L. Perrin. Exploring a new method to study the agglomeration of powders // Application to nanopowders Powder Technology. – 2013. – V. 250. P. 13–20.

2. Хабас Т.А. Нанопорошки металлов в технологии керамики: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 230 с.

СЕКЦИЯ 3

ОПТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦЕРИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ФОСФАТ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ АКТИВИРОВАННЫХ ТВ/СЕ

В.А. Ваганов, студент гр. 4ВМЗБ
Е.Ф. Полисадова, к.ф.-м.н., доцент,
Д.Т. Валиев, к.ф.-м.н., ассистент.
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-606-310
E-mail: nba_vitas@mail.ru

Введение. Фосфатные стекла с примесями трехвалентных ионов редкоземельных элементов являются перспективной альтернативой сцинтилляционным кристаллам и могут быть использованы для детектирования рентгеновского излучения и потока нейтронов [1, 2], в светодиодах для получения белого света [3], в качестве лазерных материалов, волоконных усилителей и волноводов и т.д. Использование для активирования ионов-сенсибилизаторов позволяет увеличить квантовый выход оптического материала за счет изменения вероятностей излучательных и безызлучательных процессов релаксации энергии возбуждения. Понимание этих закономерностей этих процессов необходимо для разработки материалов с заданными свойствами.

Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации ионов Ce на люминесцентные характеристики образцов литий-фосфат-боратных стекол, активированных Ce и Tb. За счет перекрытия спектров возбуждения ионов церия и тербия, между ними возможен перенос энергии возбуждения [4-5]. Введение церия позволяет увеличить световой выход люминесценции ионов тербия. Для получения наиболее эффективной излучающей среды необходимо определить оптимальное соотношение между концентрациями ионов-соактиваторов, изучить влияние матрицы стекла на процессы переноса энергии.

Методика эксперимента и образцы. Исследовались стекла состава Li_2O-B_2O_3-P_2O_5-CaF_2-Tb_2O_3(5 масс %)-Ce_2O_3(X масс %), где X=0,2; 0,5; 1 (образцы Tb5Ce0,2; Tb5Ce0,5; Tb5Ce1 соответственно) и образцы активированные Tb_2O_3(1 масс %) и Ce_2O_3 (1 масс %) (образцы Tb1 и Ce1, соответственно). Образцы были синтезированы в Институте монокристаллов Национальной Академии наук Украины (г. Харьков).

Исследования производились методом люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. В качестве источника возбуждения используется ускоритель электронов, генерирующий пучки с параметрами $E_{ср}$ = 250 кэВ, $t_{1/2}$=10 нс. Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-84-6 и ФЭУ-97 с использованием монохроматора МДР-3 и цифрового осциллографа LECROY 6030 (350 MHz). Для регистрации интегральных спектров использовался спектрометр AvaSpec-2048, время интегрирования 2 мс.

Экспериментальные результаты. При воздействии на стекло с примесью тербия сильноточного электронного пучка визуально наблюдается яркое зеленоватое свечение характерное для всех образцов. Установлено, что для люминесценции ионов Tb характерно длинновременное свечение. В спектре образцов Tb1, измеренном через 50 мкс после окончания импульса возбуждения регистрируется ряд полос, соответствующих переходам в ионе Tb^{3+} с уровней $^5D_3$ и

$^5D_4$: 380 нм ($^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$), 414 нм ($^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$), 437 нм ($^5D_3 \rightarrow 7F_4$), 490 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$), 545 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 588 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$), 620 нм ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$) (рис.1,а, Tb1).

В спектре образцов стекла Ce1, активированных только церием, наблюдается широкая полоса свечения в УФ области спектра с максимумом в области 360 нм (рис.1, *а*, Ce1). Как было установлено, для церия характерно коротковременное свечение, спектр был измерен через 50 нс после воздействия электронного импульса.

В спектре люминесценции образцов стекол, активированных ионами Tb/Ce присутствуют полосы как церия, так и тербия. В начальный момент после возбуждения амплитуда вспышки в УФ области существенно превышает интенсивность свечения в видимой области спектра.

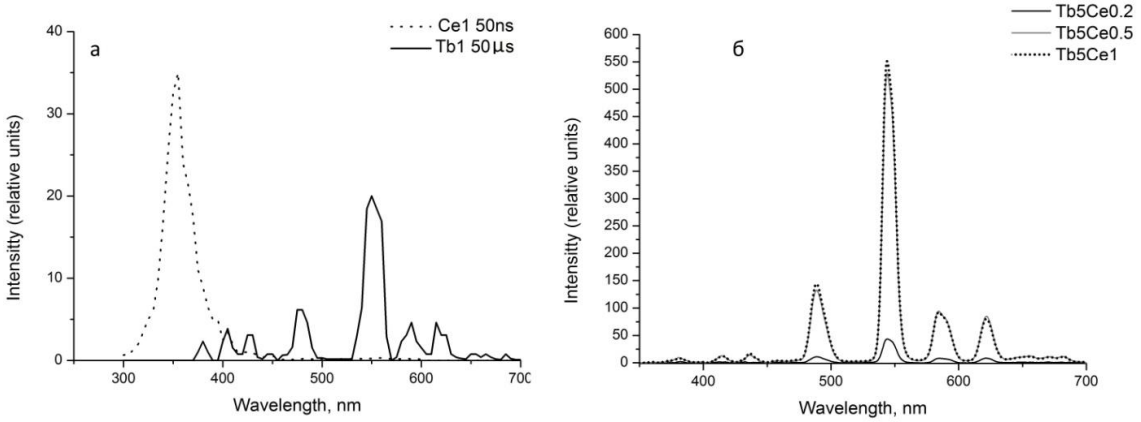


Рис. 1. Спектры люминесценции стёкол активированных ионами Ce^{3+} (Ce1), Tb^{3+}(Tb1), измеренные через 50 нс и 50 мкс после возбуждения (а). Интегральный спектр стекол, активированных Tb/Ce с различной концентрацией Ce (б)

В спектре свечения образцов активированных Tb/Ce, измеренных в режиме интегрирования сигнала по времени, регистрируются полосы свечения иона Tb^{3+} (рис. 1,б). Установлено, что увеличение содержания церия приводит к увеличению интенсивности свечении ионов тербия по всему спектру. Амплитуда сигнала возрастает примерно в десять раз при росте концентрации церия от 0,2 до 1 %.

Было изучено влияние церия на кинетику затухания свечения тербия. В области 380 нм в спектре присутствует свечение ионов церия и тербия. Кинетика была исследована нано- и микросекундном диапазонах (рис. 2, *а, б*).

Наносекундная составляющая кинетики люминесценции, соответствующая свечению иона церия, как показано на рис.2а, не зависит от концентрации ионов Ce^{3+}. характеристическое время затухания свечения τ составляет ~28 нс для всех исследованных образцов. Длинновременной компонент затухания в области 380 нм обусловлен свечением ионов тербия (переход $^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$). Кинетика люминесценции для образцов Tb5Ce0,2; Tb5Ce0,5; Tb5Ce1 в этом интервале удовлетворительно описывается суммой двух экспоненциальных компонент (рис.2, б) с временами затухания 2,5 и 48 мкс. Наличие церия в составе стекла существенно влияет на начальную стадию кинетики (рис. 2,б, вставка), в кинетике присутствует коротковременной компонент затухания. В кинетике свечения образца Tb1 быстрозатухающая стадия в кинетике отсутствует.

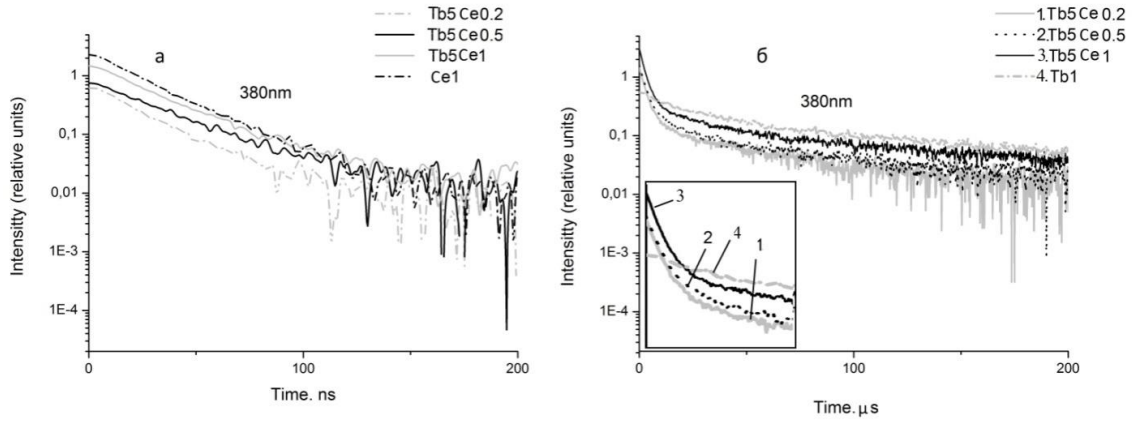


Рис. 2. Кинетики затухания свечения легированных Tb^{3+} с различной концентрацией Ce^{3+} в полосе 380 нм в диапазоне: а) в наносекундном, б) микросекундном.

Было обнаружено, что в полосах свечения ионов тербия λ=543 нм (рис.3,а) и λ=585 нм (рис.3,б), соответствующих переходам с уровня $^5D_4$, наблюдается изменение кинетики затухания при увеличении количества церия в образцах. Время затухания свечения увеличивается от 1 до 2 мс с ростом концентрации Ce^{3+}. Кинетика люминесценции образца Tb1 по характеру подобна образцам, активированных двумя типами ионов.

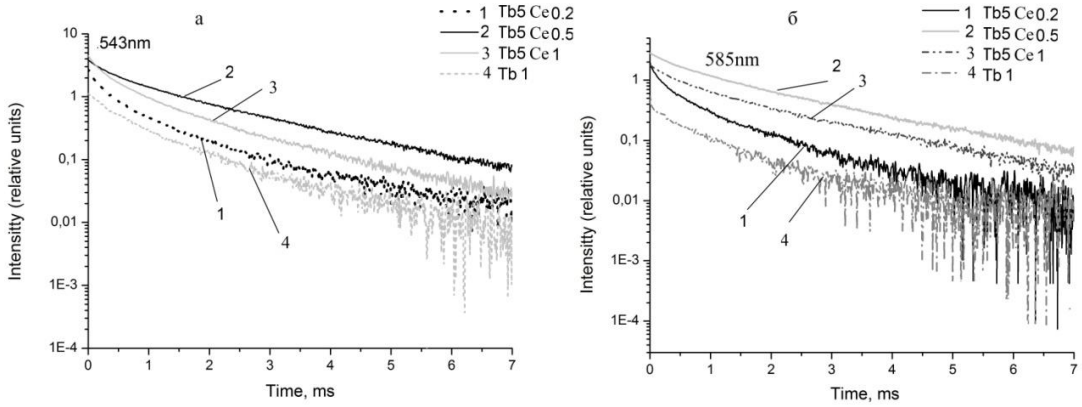


Рис. 3. Кинетики затухания люминесценции стекол активированных Tb/Ce в полосе: а) 543, б) 585 нм.

Выводы:

1. С ростом концентрации Ce^{3+} в образцах стекла увеличивается интенсивность свечения ионов тербия.
2. Кинетика люминесценции Ce^{3+} не меняется от его концентрации, и при со-активировании ионами Tb^{3+}, время затухания составляет 28 нс.
3. Введение Ce^{3+} приводит к изменению характера кинетики люминесценции ионов Tb^{3+}. В кинетике полосы 380 нм появляется коротковременная стадия затухания, в полосах 543 и 585 нм наблюдается увеличение длительности свечения с ростом концентрации Ce^{3+} в составе стекла.
4. Показано, что между ионами Tb^{3+} и Ce^{3+} осуществляется перенос энергии возбуждения, приводящий к увеличению эффективности свечения тербия.

Список литературы:

1. Шульгин Б.В., Петров В.Л., Пустоваров В.А. и др. Сцинтилляционные детекторы нейтронов на базе ^{6}Li-силикатного стекла, активированного церием // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 8. – С.1364–1367.

2. M. Nikl, K. Nitsch, E. Mihokova at all. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P. 2159.

3. Y. Chen, K. WaiCheah, M. Gong. Low thermal quenching and high-efficiency Ce^{3+}, Tb^{3+}-co-doped $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ greenp hosphor for white light-emitting diodes, Journal of Luminescence. – 2011. – V. 131. – P. 1589–1593.

4. Y. Chen, D. Luo, L. Luo at all. Luminescence of Ce^{3+}/Tb^{3+} ions in lithium–magnesium aluminosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – V. 386. – P. 124–128.

5. H. Yang, Y. Liu, S. Ye, and J. Qiu. urple-to-Yellow Tunable Luminescence of Ce^{3+} Doped Yttrium-Silicon-Oxide-Nitride Phosphors // Chem. Phys. Lett. – 2008. – V. 451. P. – 218–222.

6. D. He, Yu. Chunlei, J. Cheng, Sh. Li, Hu. Lili. Effect of Tb^{3+} concentration and sensitization of Ce^{3+} on luminescence properties of terbium doped phosphate glasses // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509. P. 1906–1909.

ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МИКРОСЛОЕВ АКТИВНОЙ СРЕДЫ С АГЛОМЕРИРОВАННЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

А.В. Пустовалов[1], м.н.с. ТПУ
М.М. Зиновьев[2], студент гр.700
А.В. Трифонова[2], студент гр.724
С.П. Журавков[1], с.н.с. ТПУ
[1]Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, тел.(3822)-444-555
[2]Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, тел.(3822)-529-852
E-mail: muxa9229@mail.ru

Современное стремление к миниатюризации лазерных излучателей требует создания новых высокоэффективных активных сред в широкой спектральной области. Весьма перспективная область в этом направлении – исследование активных сред, представляющих собой композиты на основе лазерно-активных молекул и наноструктур различной физической природы. Внедрение таких наночастиц в активную среду приводит к существенному увеличению в них оптических процессов, в том числе и к лазерной генерации, именуемой в литературе как «random» лазер [1,2]. Физической причиной развития лазерной генерации в рассеивающих средах с лазерно-активными молекулами (random lasing) является формирование положительной обратной связи в таких композитных средах за счет многократного рассеяния вынужденного вторичного излучения в возбужденной

диффузно-рассеивающей активной среде [3, 4]. Работа по повышению эффективности безрезонаторной генерации в таких композитах идет, в основном, в направлении использования в качестве эффективных рассеивателей плазмонно-резонансных наночастиц, к которым в видимом диапазоне относятся наночастицы серебра и золота, имеющие узкие резонансы в районе длин волн 420 нм для наночастиц серебра и 530 нм для золота [5]. Для расширения спектрального диапазона плазмонно-резонансных свойств наночастиц этих материалов ведется активный поиск в направлении изменения их пространственных конфигураций за счет придания наночастицам формы эллипсов, звездочек, создания оболочечных наночастиц [6, 7]. В настоящее время существуют работы [12], в которых теоретически показано, что использование агломератов наночастиц (вместо одиночных) позволяет повысить плотность мощности локальных оптических полей на порядки. В своих теоретических и экспериментальных работах [8, 9], опираясь на известные электродинамические расчеты [10] и следствия из теории Парселла [11], мы предложили в некотором смысле альтернативный подход – использовать в качестве рассеивателей не одиночные наночастицы, а агломераты из наночастиц, причем не обязательно плазмонно-резонансных. А именно, за счёт эффекта Парсела в этом случае увеличивается скорость спонтанных переходов в излучающих молекулах [12], в результате чего за время действия накачки рождается больше фотонов вторичного излучения, что должно привести к понижению порога лазерной генерации.

Целью данной работы было сравнение спектрально-энергетических характеристик лазерной генерации в растворах родамина 6G (Rh6G) с агломератами наночастиц металлов Al, Ag. Эти агломераты имеют одинаковые морфологию и распределения по размерам и представляют собой скопления близкорасположенных сферических наночастиц.

Исследуемые образцы представляли собой тонкие слои (толщина ~ 20 мкм) растворов Р6Ж в этаноле, помещенные между покровными стеклами. Концентрация красителя составляла 10^{-3} моль/л, концентрация агломератов наночастиц варьировалась в широком диапазоне 10^5-10^9 см$^{-1}$. Образцы облучались импульсами второй гармоники излучения лазера на YAG-Nd3+ (с длительностью импульса Δt = 6 нс, длиной волны λ = 532 нм). Частота следования импульсов – 1 Гц. Плавная регулировка энергии накачки осуществлялась с помощью поляризационной призмы Глана-Томпсона. На рисунке 1 приведена блок-схема экспериментальной установки.

В нашей задаче специально использовались агломераты наночастиц алюминия, поскольку измеренный спектр их поглощения не перекрывается ни со спектром лазерной накачки (λ = 532 нм), ни со спектром поглощения или люминесценции красителя Р6Ж. Таким образом, в эксперименте эффекты плазмонного резонанса во всяком случае для наночастиц алюминия были исключены.

По результатам проведенного эксперимента были получены спектрально-энергетические характеристики генерации в тонких слоях растворов Родамина 6Ж, допированного агломератами наночастиц алюминия и серебра.

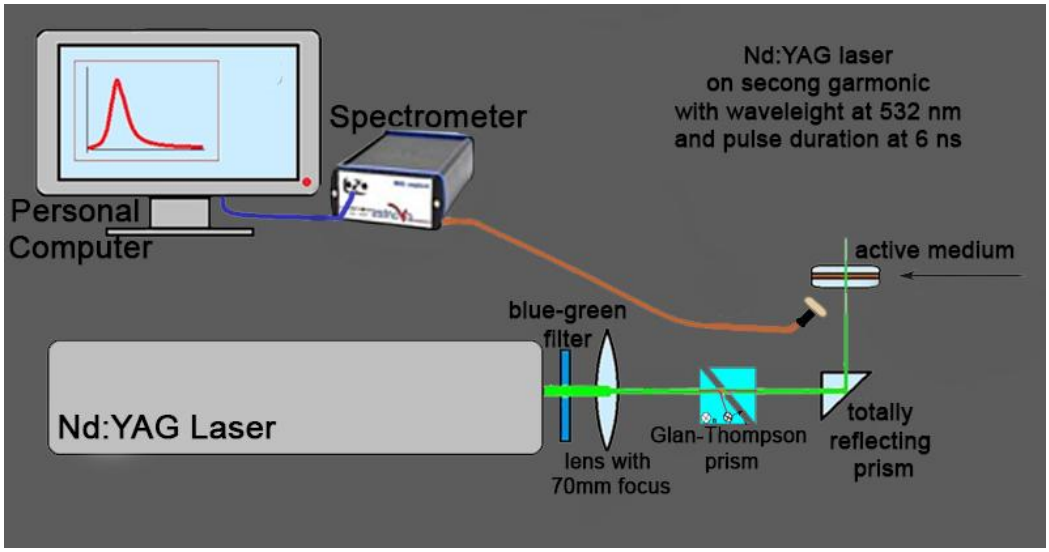


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

На рисунке 2 представлены зависимости интенсивности свечения растворов с наночастицами (кривая 1) и полуширины спектра свечения растворов (кривая 2) от энергии лазерного излучения.

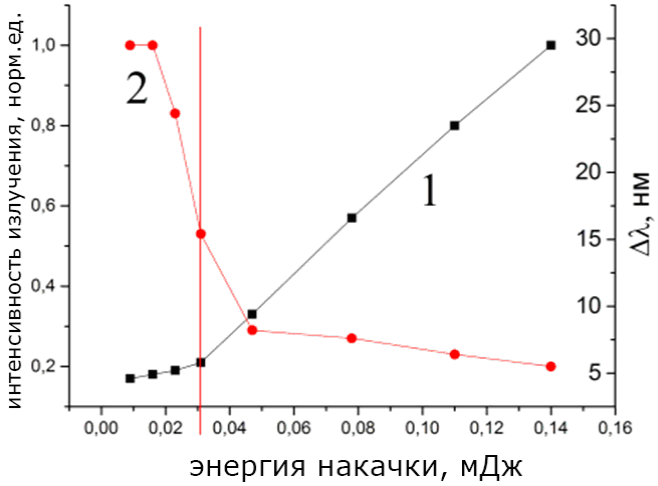


Рис. 2. Зависимости интенсивности и полуширины спектральной линии свечения раствора Р6Ж с агломератами алюминия от энергии лазерной накачки.

Видно, что с ростом энергии накачки полуширина линии свечения резко уменьшается от 30 нм до 7 нм и менее в достаточно узком интервале энергий накачки. В этом же интервале происходит резкое увеличение угла наклона кривой 1. Всё это позволяет говорить о том, что значение энергии накачки приблизительно 0,03 мДж является порогом реализуемой в растворе безрезонаторной лазерной генерации. При этом суперлюминесценция в слое чистого раствора родамина 6Ж наблюдалась при энергии накачки 29 мДж.

На рисунке 3 показана зависимость величины пороговой энергии от концентрации агломерированных наночастиц Al (кривая 1) и Ag (кривая 2).

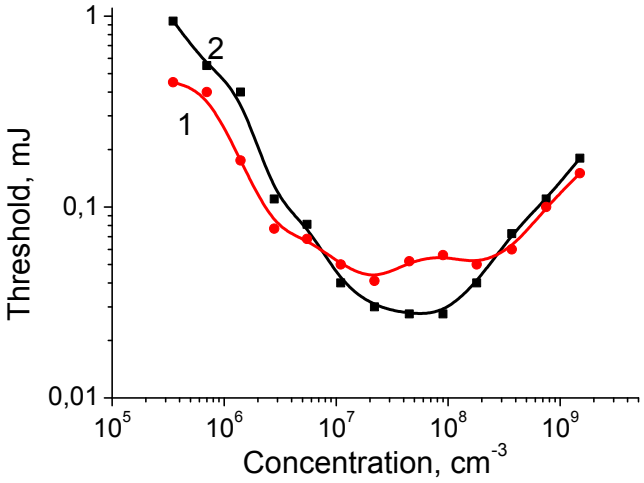


Рис. 3. Зависимость величины пороговой энергии от концентрации агломерированных наночастиц Al (кривая 1) и Ag (кривая 2).

Из рисунка 3 видно, что существует довольно значительный диапазон значений оптимальных концентраций наночастиц (10^7-10^8 $см^{-3}$), величина которого практически одинакова для наночастиц Ag и Al. В этом диапазоне концентраций наночастиц реализуются минимальные пороги генерации в композитных растворах. Следует отметить, что минимальная величина порога в случае наночастиц Al приблизительно на 40% выше, чем для наночастиц Ag, что, возможно связано со спектральным расширением спектра плазмонного поглощения в связи с агломерацией наночастиц серебра [7].

На рисунке 4 показана зависимость интенсивности излучения генерации от концентрации агломератов Ag и Al в надпороговом режиме (при энергиях накачки на 20 % больше пороговых энергий).

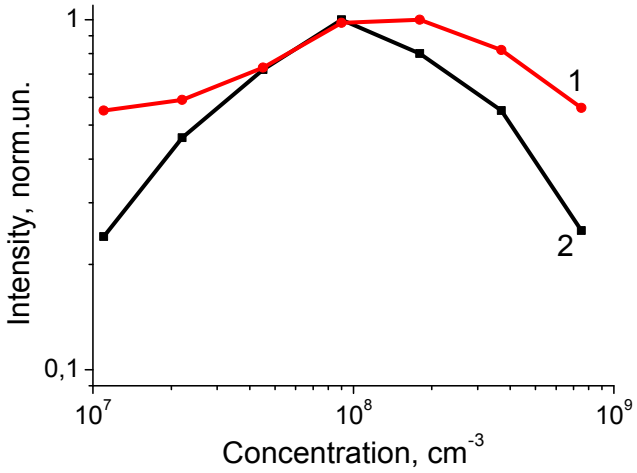


Рис. 4. Зависимость нормированных значений интенсивности излучения генерации от концентрации агломератов Ag (кривая 1) и Al (кривая 2) в надпороговом режиме.

Видно, что и интенсивность генерации наиболее эффективна в том же самом интервале значений концентраций наночастиц Ag и Al.

Таким образом, проведенные исследования показали:

1) использование в растворах Р6Ж агломератов наночастиц Ag и Al приводит к существенному (более чем на два порядка величины) понижению порогов безрезонансной лазерной генерации;

2) значения пороговых энергий генерации при оптимальной концентрации агломератов в случае наночастиц Al приблизительно на 40 % выше, чем для агломератов наночастиц Ag;

3) интервал значений концентраций использованных агломератов наночастиц одинаков для обоих типов агломератов и составляет 107-108 см-3.

4) спектр линии генерации сдвинут в коротковолновую сторону относительно максимума спектра спонтанной люминесценции.

Поскольку в спектральных диапазонах излучения накачки (532 нм) и люминесценции родамина 6Ж (560-600 нм) наночастицы алюминия не проявляют плазмонно-резонансных свойств, то, можно предположить, что наблюдаемое в эксперименте значительное понижение порога безрезонаторной генерации обязано проявлению высокоинтенсивных локальных оптических полей вблизи поверхности агломератов наночастиц.

Увеличение или уменьшение концентрации наночастиц алюминия и серебра по сравнению с оптимальными значениями приводит к ухудшению спектрально-энергетических характеристик. Возрастают энергии порога генерации, а также растет полуширина спектра генерации и падает интенсивность излучения раствора.

Список литературы:

1. Летохов В.С. Генерация света рассеивающей средой с отрицательным резонансным поглощением // ЖЭТФ. – 1967. – Т. 53, В. 4. – С. 1442–1452.

2. Маркушев В.М., Золин В.Ф., Брискина Ч.М. Порошковый лазер // ЖПС – 1986. – Т. 45. – С.847–850.

3. W. L. Sha, C.-H. Liu, and R. R. Alfano Spectral and temporal measurements of laser action of Rhodamine 640 dye in strongly scattering media // Optics Letters. – 1994. V. 19. – № 23.

4. Noginov M.A., Caufield H.J., Noginova N.E., and Venkateswarlu P. Line narrowing in the dye solution with scattering centers // Opt. Commun. – 1995. – V. 118. – P. 430–434.

5. E. Fort, S. Gresillon. Surface enhanced fluorescence // Jpn. Appl. Phys. – 2008. V. 45. – № 17. – P. 1265–1287.

6. Sonnichsen C., Franzl T., Wilk T., G. von Plessen, Feldmann J. Plasmon resonances in large noble-metal clasters // New Journal of Physics – 2002. – V. 4. – P. 93.

7. Карпов С.В., Слабко В.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. – Изд-во СО РАН, Новосибирск. – 2003. – 265 с.

8. Булыгин А.Д., Харенков В.А., Землянов Ал.А., Донченко В.А. // Материалы XX Международного Симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Новосибирск, 23-27 июня 2014 г. – С.В193-В196. – Томск: Изд-во ИОА РАН. – 2014.

9. Донченко В.А., Землянов Ал.А., Кривошеев Н.С., Харенков В.А. Влияние локальных полей вблизи агломерированных наночастиц на эффективность суперлюминесценции в растворах органического красителя // Оптика атмосферы и океана». – 2012 – Т. 25. – № 11. – С.999–1002.

10. Sweatlock L.A., Maier S.A., Atwater H.A. Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles // Phys. Rev. – 2005. – V. 62. – P. 10265–10287.

11. Климов В.В., Дюклуа М., Летохов В.С. // Квант. электроника. – 2001. – Т. 31. – № 7. – С. 569–586.

12. Гузатов Д.В., Климов В.В. Свойства спонтанного излучения атома, расположенного вблизи кластера из двух сферических наночастиц // Квантовая электроника. – 2005. – Т. 35. – С. 861–865.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТЕКЛА, АКТИВИРОВАННОГО TB/CE

Нгуен Ван Ву, студент гр. 4В21
Е.Ф. Полисадова, к.ф.-м.н., доцент
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-606-310
E-mail: sir.nguyenvu92@gmail.com

Введение. В сфере атомной энергетики, космической техники, медицинской томографии, лучевой терапии, неразрушающего контроля эксплуатация оптических и оптико-электронных приборов часто производится в условиях повышенной радиационной нагрузки. Изменение оптических свойств оксидных стекол под действием ионизирующих излучений может существенно повлиять на рабочие параметры аппаратуры, в которой многие элементы, такие как световоды, линзы и др. изготовлены из стекла. Действие излучений может быть как положительным, так и отрицательным. Экспериментально показано увеличение эффективности лазеров, работающих на оксидных кристаллах, подвергавшихся воздействию ионизирующей радиации (электронов, гамма- и рентгеновских лучей). Известно, что при облучении в стеклах могут образовываться дефекты [1, 2]. В материале под воздействием ионизирующего излучения протекает целый комплекс сложных процессов, предсказать последствия которых теоретически удается далеко не всегда. По этой причине для обеспечения возможности надежного прогнозирования поведения свойств оптических материалов, требуется исследовать действие ионизирующего излучения на их характеристики.

Цель работы - изучение влияния концентрации церия на оптические свойства литий-фосфат-борат-флюоридного стекла, активированного Tb/Ce при различных условиях облучения. Стекла, активированные ионами церия и тербия, применяются как сцинтилляционные материалы [3].

Методика эксперимента и образцы. Исследовались образцы стекол состава Li_2O-B_2O_3-P_2O_5-CaF_2-Tb(5 вес.%);Ce(X вес.%), где X = 0.2; 0.5; 1 (образцы СТ1, СТ2,

СТ3 соответственно). Изготовлены стекла в Институте монокристаллов (г. Харьков, Украина).

Образцы облучались серией электронных импульсов, генерируемых сильноточным малогабаритным ускорителем электронов типа ГИН-600 с вакуумным диодом. Длительность импульса составляла ~ 10 нс на полувысоте, средняя энергия электронов 250 кэВ, плотность энергии ~ 300 мДж/см^2. Образцы помещались в вакуумную измерительную ячейку, на расстоянии ~ 30 мм от катода.

Для облученных и необлученных образцов измерялись спектры пропускания. Измерения проводились с помощью спектрофотометра СФ-26 в области спектра от 300 до 1000 нм.

Влияние электронного облучения на оптические свойства. На первом этапе все образцы подвергались воздействию двух импульсов потока ускоренных электронов; на втором этапе образцы облучались десятью импульсами. Непосредственно после облучения проводился контроль оптических свойств образцов.

Было установлено, что при облучении образцы приобретают желтоватую окраску. Интенсивность окраски зависит от двух факторов: 1) от поглощенной дозы радиации; 2) от содержания ионов церия в образце.

Как показывают результаты исследования, радиационная устойчивость образцов стекла увеличивается с увеличением количества ионов церия в составе. Для образца СТ3, содержащего 1% Се, при многократном облучении наблюдается незначительное уменьшение пропускания в области 300-600 нм (рис.1, *в*), тогда как для образца СТ1, содержащего 0.2% Се (рис.1, *а*), при аналогичных условиях облучения, коэффициент пропускания уменьшается примерно на 20 %. пропускания с наименьшим образцы с наибольшим содержание церия.

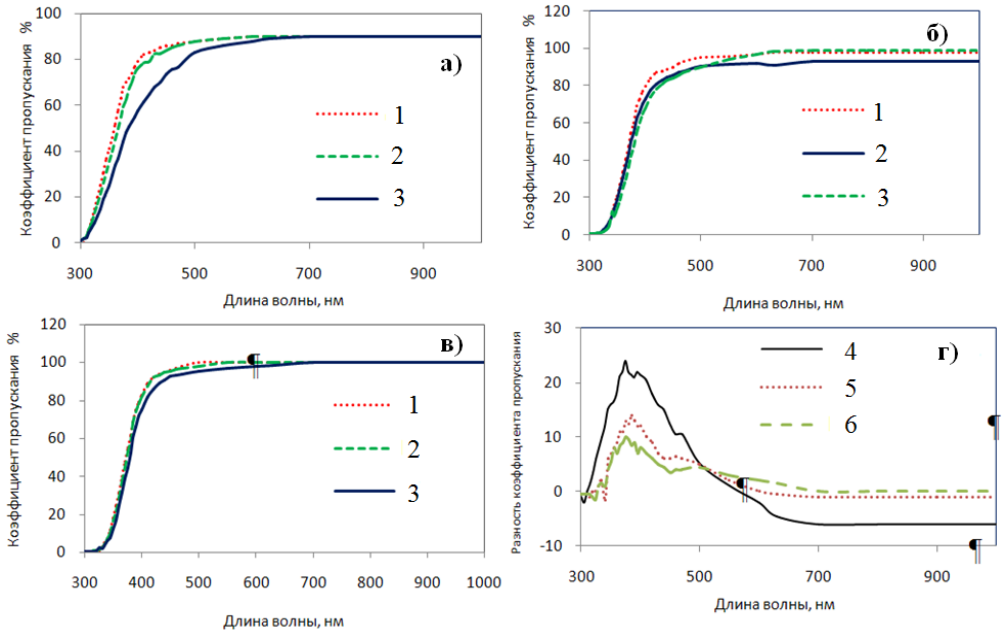


Рис. 1. Спектры пропускания образцов СТ1 (а), СТ2 (б), СТ3 (в) до облучения (1) и после облучения электронным пучком, 2 – два импульса, 3 – 10 импульсов; г) разность коэффициентов пропускания до и после облучения серией из 10-ти импульсов для образцов СТ1 (4), СТ2 (5), СТ3 (6).

На рисунке 1 *г*, показаны разностные спектры для облученных и необлученных образцов стекла, демонстрирующие полосы наведенного радиацией поглощения. В спектрах облученных образцов (рис. 1 *г*, кривые 4, 5, 6) регистрируется полоса поглощения с максимумом в области 375-380 нм. Интенсивность данной полосы растет с уменьшением содержания церия в обраце.

Выводы:

1. Облучение образцов литий-фосфат-борат-флюоридного стекла, активированного Tb/Ce электронным пучком приводит к образованию центров окраски, поглощающих в УФ и видимой области, максимум радиационно-наведенного поглощения приходится на область 375-380 нм.
2. Увеличение содержания церия в стекле увеличивает стойкость стекла к радиационному воздействию и деградации оптических свойств.

Список литературы:

1. Бочарова Т.В. Кинетика накопления и распада парамагнитых центров в гамма-облученных активированных фосфатных стеклах // ФТТ. – 2005. – 1578-1585 с.
2. Бреховских С.М. Радиационные эффекты в стеклах — Москва: Энергоиздат, 1982. – 182 с.
3. M. Nikl, J.A. Mares, E. Mihokova at all. Radio- and thermoluminescence and energy transfer processes in Ce^{3+}(Tb^{3+})-doped phosphate scintillating glasses // Radiation Measurements 33 (2001) 593–596.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ СОВМЕЩЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ

К.П. Толкачева, к.т.н, ассистент
К.Ю. Андреева, студент гр. 4ВМ3А
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: andreevaksunya@mail.ru

Энергосбережение одна из стратегических задач XXI века, являясь одновременно и основным методом обеспечения энергетической безопасности, и единственным реальным способом сохранения высоких доходов от экспорта углеводородного сырья. Требуемые для внутреннего развития энергоресурсы можно получить не только за счет увеличения добычи сырья в труднодоступных районах и строительства новых энергообъектов но и, с меньшими затратами, за счет энергосбережения непосредственно в центрах потребления.

Распространенный способом экономии электроэнергии является оптимизация потребления электроэнергии на освещение, так как в России на освещение тратится до 14% всей используемой электроэнергии. Ключевыми мероприятиями оптимизации потребления электроэнергии на освещение являются: максимальное использование дневного света, замена ламп накаливания на энергосберегающие (ЛЛ, КЛЛ, СД), применение устройств управления для внутреннего освещения

(датчики движения и акустические датчики, датчики освещенности, таймеры, системы дистанционного управления); внедрение автоматизированной системы диспетчерского управления наружным освещением (АСДУ НО);

В статье рассматривается рациональное использование ЕС для проектов спортивного комплекса. Рассмотрим способы доставки ЕС в помещение: через боковые окна, через мансардные окна, через зенитные фонари, через полые световоды (Solatube). В таблице 1 представлен анализ систем естественного освещения

Таблица 1.

Признак сравнения	Боковые окна	Системы Solatube
1.Устройство для сбора света	Не имеет никаких устройств для сбора света, в силу своих оптических свойств, больше 50% света, стекло отражает обратно. Количество солнечного света проходящего через окно зависит от ориентации здания по сторонам света.	Адаптирован к рассеянному и прямому солнечному свету, эффективно собирает свет как на восходе/закате, так и днем (специальное устройство сбора света). Передает прямой солнечный и рассеянный свет независимо от ориентации здания.
2.Светопроводность	Не имеет никаких специальных устройств, предназначенных для передачи света. Поверхности светопроводных шахт проводят от 5 до 10% света.	Имеется специальное устройство для сбора и передачи света и световод, имеющие многослойное полимерное покрытие с 99,7% отражающими свойствами
3.Визуальная светопередача	22-71%	50-60%
4. Теплопритоки	Коэффициент притока солнечной радиации (SHGC): Тройной стеклопакет с покрытием — 0,16 Двойной стеклопакет с покрытием — 0,49	Отражающая пленка внутри световода является светопрозрачной для инфракрасного (ИК) излучения, поэтому тепло солнечного света не передается в помещение. Коэффициент притока солнечной радиации (SHGC) — 0,20
5.Теплопотери	Теплопроводность можно уменьшить только применением дорогостоящих стеклопакетов заполненных инертным газом (аргоном). В этом случае нужен специальный контроль за состоянием газа в стеклопакете, т.к. в течение трех лет газ улетучивается, тогда стеклопакет теряет свои	Устройство световода сконструировано по образу «термоса», герметично закрытого сверху и снизу, поэтому тепло из помещения не выходит, а конденсат на внутренней поверхности диффузора не образуется.

	теплофизические свойства.	
6. Регулирование светового потока	Возможно регулирование светового потока путем применения штор с механическим или ручным приводом	Существующая опция «Диммер» позволяет мягко регулировать (от 2% до 100%) силу светового потока через диффузор, обеспечивая оптимальный световой комфорт.
7.Визуализация (зрительный контакт с окружающей средой)	НЕТ	ЕСТЬ
8. Транспортировка света во внутренние пространства	Освещение помещений светом на глубину до 6 метров, в непосредственной близости к окну, как источнику естественного света.	Предназначено для передачи естественного света с минимальными потерями во внутренние пространства зданий и сооружений на расстояния до 20-ти и более метров (на нижние этажи или в подвалы, проводить свет через чердачное пространство, обходить коммуникации и трубопроводы).
9. Освещение наружных сооружений	НЕВОЗМОЖНО	Конструкция позволяет выполнить освещение естественным светом подвальных и цокольных помещений, поземных автостоянок, туннелей и станций метро мелкого заложения.

Но такие системы нельзя использовать в темное время суток, поэтому возникает вопрос о совмещении их с системой искусственного освещения. Для выбора наиболее энергоэффективного источника искусственного света проведем сравнение по 2 критериям.1-й критерий сравнения ИС – энергоэффективность. (табл. 2). На данный момент наиболее энергоэффективными источниками являются люминесцентные лампы и светодиоды. Сравним два этих источника.

Параметры сравнения	**Светодиодные источники**	**Люминесцентные лампы**
1.Световая отдача	70-120	50-100
2.Ударопрочность	высокая	низкая
3.Потеря светового потока на поглощение и преображение материалом рефлектора	нет	есть
4.Требования к утилизации	нет	есть
5.Синяя опасность*	есть	нет

* – негативное влияние синей составляющей спектра

2-м критерием для сравнения является цена. Сегодня СД имеют высокую стоимость по сравнению с другими источниками. Но к 2020 году прогнозируется ее уменьшение (рис.1). Также стоит отметить, что люминесцентные лампы достигли своего предела по световой отдаче, в то время как у светодиодов много недоработок, которые можно исправить, тем самым добившись большей световой отдачи. Прогноз увеличения световой отдачи показан на рисунке 1.

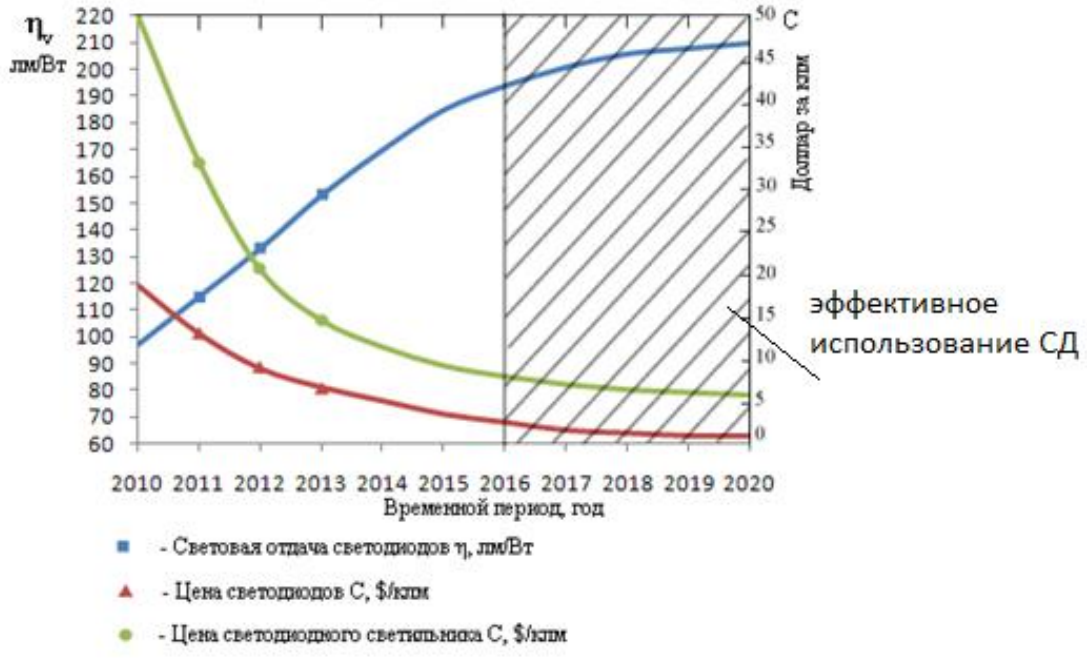


Рис. 1. График световой отдачи и цен на светодиоды и светодиодные светильники.

Для большей энергоэффективности необходимо использовать систему автоматического управления (САУ) которая при уменьшении освещенности до определенного значения автоматически включает систему искусственного освещения.

Для полного анализа, сравним экономические и энергетические показатели для различных систем освещения**.**

Сравнительные показатели систем освещения:

1) искусственное на основе люминесцентных ламп Т8 (в помещении нет ЕО);

2) искусственное на основе люминесцентных ламп Т5 (в помещении нет ЕО) ;

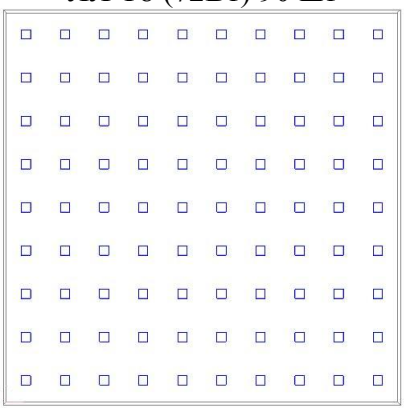
3) искусственное светодиодное (в помещении нет ЕО);

4) совмещенное освещение в составе: система естественного освещения на основе полых световодов Solatube и искусственное светодиодное освещение, интегрированные системой автоматического управления (САУ);

Параметр		Т8 базовый вариант	Т5 с ЭПРА	LED	Совмещенное освещение
КЕО*		0	0	0	2
$P_{ОУ}$**, кВт		6,5	5,0	4,7	4,7
$P_{УД}$, Вт/м^2		10,4	8	7,5	7,5
$Q_{УД}$ *** (кВт×ч/ год)/м^2		37,5	28,8	27	7,5
$C_{ЭЭ}$****, (руб./год)/м^2		150	115,2	108	30
Экономия	(кВт×ч / год)/м^2	-	8,7	10,5	30
	%	-	23,2	28	80
	(руб. / год)/м^2	-	34,8	42	120
Соответствие СанПиН и ФЗ об аттест. РМ		нет	нет	нет	да
*****Цена 1-го светильника или комплекта, тыс.руб./м^2		0,7-0,9	0,9-1,7	2,6-3,5	4,2-5,9
Гарантийный срок, лет		1	1	3	3+10
Срок службы, лет		5	5	8	8+30

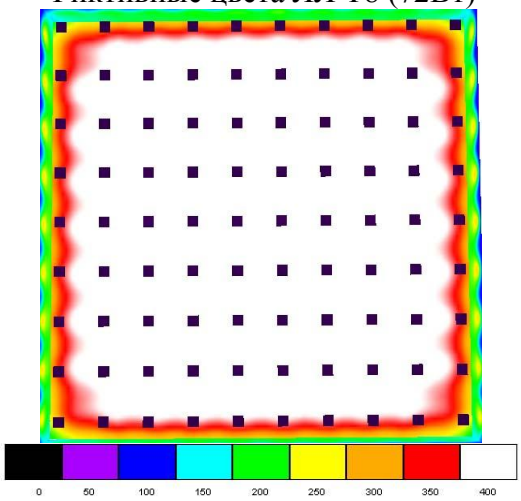
* КЕО – коэффициент естественной освещенности
**$P_{ОУ}$ – мощность осветительной установки при $E_Г$ = 400лк
*** $Q_{УД}$ (кВтхч/ год)/м^2 - удельное потребление ЭЭ при годовой наработке $t_{раб}$= 3600ч. в год,
**** $C_{ЭЭ}$****, (руб./год)/м^2 - затраты на ЭЭ, тыс.руб./год при тарифе 4 руб./кВт×ч.
***** В осветительной установке искусственного освещения использованы 90шт. светильников типа 4х18 или 4х14 и их аналоги.
Полезная площадь помещения S=625м^2

ЛЛ Т8 (72Вт) 90 шт

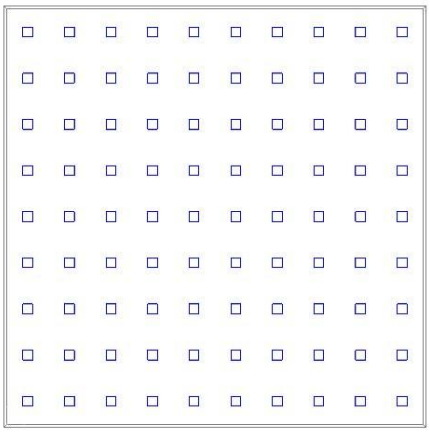


300лк
С коэф. запаса 420

Фиктивные цвета ЛЛ Т8 (72Вт)

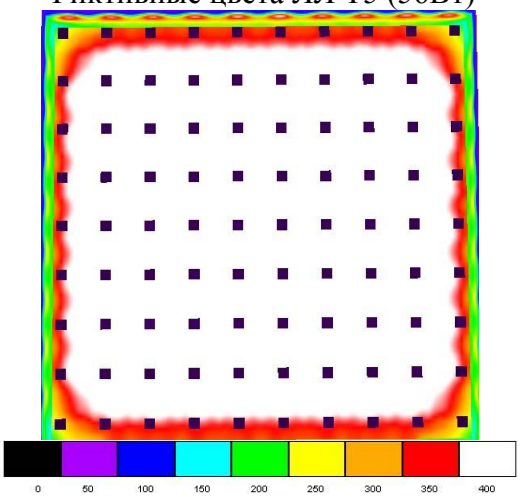


ЛЛ Т5 (56Вт) 90 шт

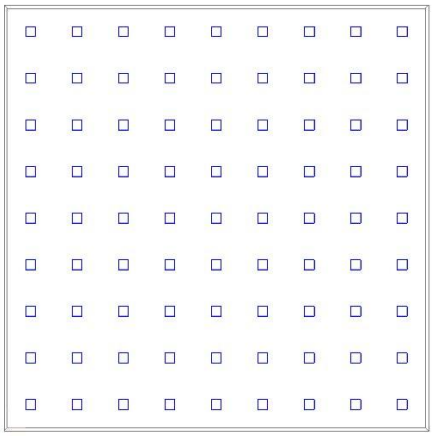


300лк
С коэф. запаса 420лк

Фиктивные цвета ЛЛ Т5 (56Вт)

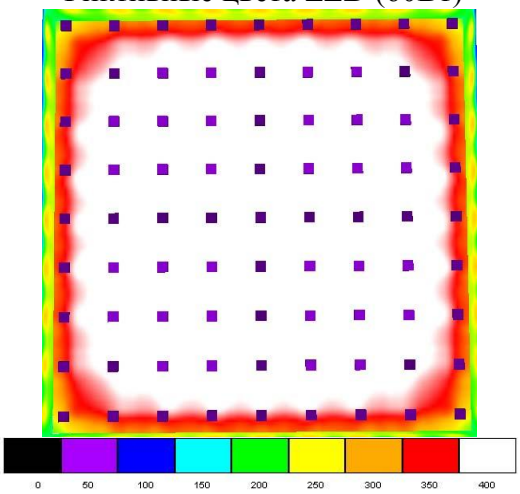


LED (60Вт) – 81 шт

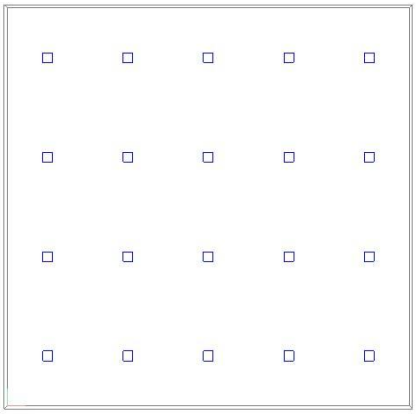


300лк
С коэф. запаса 420лк

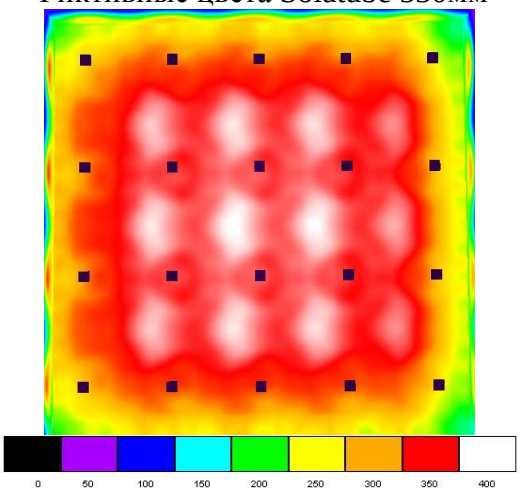
Фиктивные цвета LED (60Вт)



Solatube 530мм 20шт



Фиктивные цвета Solatube 530мм



По результатам расчета выяснено, что система Solatube дает равномерную освещенность, то есть, нет засвеченных пятен в отличие от применения традиционных источников света. Применение системы Solatube позволяет использовать меньшее количество световых приборов для создания равномерных показателей освещенности соответственно СНиП 23-05-95* .

По результатам общего анализа выявили, что система Solatube вместе с системой искусственного освещения на основе светодиодов в данное время является самой энергоэффективной.

Список литературы:

1. А.Т. Овчаров. Программа продвижения энергоэффективного освещения в России. Электронный ресурс: http://www.sveto-tekhnika.ru/ru/fullarticles/pages/fullarticles/lamps-ovcharov.

АНАЛИЗ ОСВЕТИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ЦЕНТРА СПОРТИВНОЙ ПОДГОТОВКИ «ЗАРЯ»

Д.А. Бузмакова, студент
К.П. Толкачева, к.т.н., доцент
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: dasha.buzmakova@mail.ru

Спортивные сооружения – объекты не только массового посещения людей, но и в нередких случаях источники внимания сотен тысяч телезрителей, для которых качество освещения может серьезно отразиться на восприятии исхода состязаний. Очень важно качество освещения для игроков и судей, мяч необходимо постоянно держать в поле зрения, при низком уровне освещенности это будет сложно осуществить. Таким образом, при разработке проекта освещения спортивных комплексов необходимо учитывать следующие условия: возможность проведения телетрансляций (в форматах HDTV и CTV), а так же тренировочный, дежурный и аварийный режимы работы осветительной установки. Оценивая качество освещения футбольного поля, рекомендуется обращать внимание на следующие показатели: горизонтальная освещенность, вертикальная освещенность и равномерность распределения освещенности.

Центр Спортивной Подготовки «Заря» - крупный крытый футбольный манеж за Уралом (рис.1), соответствует всем европейским нормам для объектов своей группы, от качества искусственного покрытия до освещения. Габаритные размеры игрового поля 105 на 68 м, а число зрителей на трибунах достигает 3,5 тыс. человек [1].

Осветительная установка (ОУ), разработанная инженерами компании «Бина», состоит из 172 прожекторов (табл. 1, правый столбец) с металлогалогенными лампами (МГЛ). Световые приборы (СП) расположены над поверхностью поля, благодаря этому создается равномерное распределение потока излучения. Потребляемая нагрузка ОУ составляет 366 кВт и питается от двух независимых подстанций.

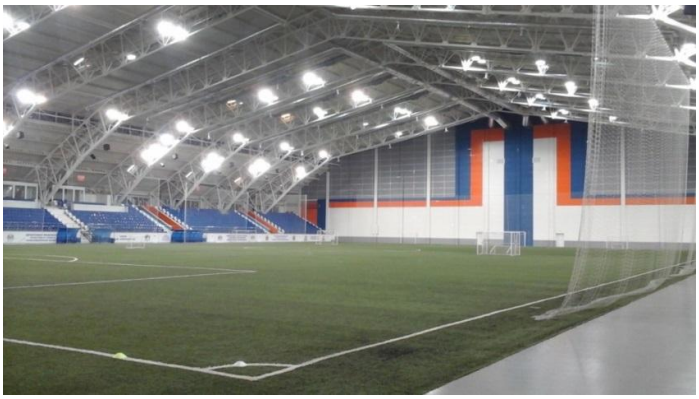


Рис.1 МАУ «ЦСП Заря».

При проведении измерений освещённости поля в режиме измерения «Игра+TV» показатели горизонтальной и вертикальной освещенности составили соответственно 1632 и 1260 лк[1], что удовлетворяет нормам [2].

В связи с выходом законов об «Энергосбережении и о повышении энергетической эффективности…» предложим новую ОУ со светодиодными источниками света (ИС), разработанную в программе DIALux. В проекте используются светодиодные прожекторы (табл. 1, левый столбец) [3]. Прожекторы располагаем в соответствии и имеющейся ОУ, без изменения количества.

Таблица 1. Характеристика световых приборов.

A2 MAXI 5NA 759 (Рис.2)	GL-FL-1000W мощный Led прожектор для стадионов (Рис.3)
Siteco, Германия	Китай
Потребляемая мощность 2060 Вт Полезная мощность 2000 Вт	Потребляемая мощность 1100 Вт Полезная мощность 1000 Вт
Источник света – МГЛ HRI-TS 2000W/D/E	Источник света светодиодные чипы CREE
Асимметричное светораспределение.	Заменяет МГЛ мощностью 2000-3000 Вт
Индекс цветопередачи Ra > 83	Индекс цветопередачи Ra > 85
ДхШхВ – 730х630х230 мм Вес (нетто) – 22 кг	ДхШхВ – 880х680х120 мм Вес (нетто) – 45 кг

Рис. 2. A2 MAXI 5NA 759.

Рис. 3. GL-FL-1000W.

[1] Измерения освещенности предоставлены ООО «Световые Системы», г.Томск.

В результате расчета новой ОУ, средняя вертикальная освещенность – 1510 лк, горизонтальная – 1360 лк (рис. 4). Таким образом, полученные значения освещенности и качество освещения остались неизменными, а потребляемая мощность уменьшилась вдвое ($P_{потр}$=190кВт), предложим экономический расчет окупаемости ОУ (табл. 2).

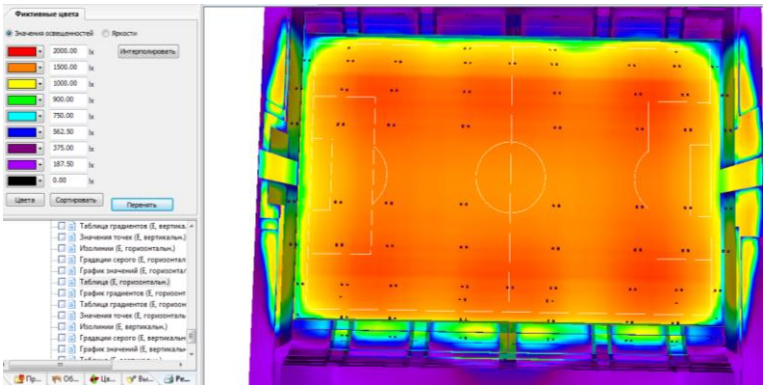


Рис. 4. Распределение освещенности, диаграмма фиктивных цветов.

Таблица 2. Экономический расчет окупаемости ОУ

	Прожекторы с МГЛ	LED прожекторы
Затраты на приобретение СП	172·1300(€) = 223600(€) = =15 598 336 (р) (курс на 24.02.15 равен 69,76)	172·2870($) = 493640($) = =31 277 030 (р) (курс на 24.02.15 равен 63,36)
Затраты на приобретение ИС, р	172*4500=774 000	Не требуется
Последующее обслуживание СП, р	Замена ламп раз в 2 года 172 * 4500 =774 000	Не требуется
Годовые расходы на оплату электрической энергии ОУ, р	3,66·18·350·3,08= 71 018	1,9·18·350·3,08 = 36 867
Затраты на создание ОУ и использование в течение 1го года, р:	16 443 354	31 313 897
Затраты на использование ОУ в течение 6 лет, р:	774000·3+71018·6= 2 748 108	36867·6 = 221 202
Итого на ОУ:	15598336 + 2748108 = 18 346 444 (р).	31277030 + 221202 = 31 498 232(р).

Список литературы:

1. Официальный сайт Центра Спортивной Подготовки «ЗАРЯ». Электронный ресурс: http://stadion-zarya.ru/.

2. Стандарт РФС (СТО) «Футбольные стадионы». Электронный ресурс: http://www.rfs.ru/res/docs/sportfield/stadium_rfs_standart_2012.pdf .

3. Официальный сайт ООО ГК «Юнилайт». Электронный ресурс: http://yunilajt.com/.

СИСТЕМЫ ЕСТЕСТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЯХ

Т.Г. Коржнева, ассистент,
С.С. Иванова, студент гр. 4ВМ41
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: ivsvser@gmail.com

Промышленное освещение, как большой класс, разделяется на более мелкие типы и подтипы. В зависимости от выполняемых работ, от их точности, производится нормирование освещенности, выбор типа источников света. Условия искусственного освещения на промышленных предприятиях оказывают большое влияние на зрительную работу, физическое и моральное состояние людей, а, следовательно, на производительность труда, качество продукции и производственный травматизм [1]. В металлургической промышленности уровень освещенности должен быть увеличен от 300 до 2000 лк. При таких уровнях освещенности возникают биологические эффекты без оптического изображения (БОИ-эффекты). При этом наблюдается повышение зрительной работоспособности на 16 %, снижение брака на 29 %, а количество несчастных случаев уменьшается на 52 % – все это приводит к росту производительности труда более чем на 20 % [2].

Для общего освещения промышленных помещений традиционно применяются разрядные лампы: люминесцентные лампы (ЛЛ), дуговые ртутные лампы (ДРЛ), металлогалогенные лампы (МГЛ), а в отдельных случаях натриевые лампы (ДНаТ). Не исключено и применение ламп накаливания (ЛН), что ведет к высоким затратам на электроэнергию.

В России на освещение расходуется около 12 % вырабатываемой электроэнергии. В мире в среднем 19 %, в США около – 22 %, при этом возможная экономия в России составляет 45-50 % – это более 50 млрд. кВт·ч. Максимальный потенциал экономии электроэнергии сосредоточен в расширении производства и области их применения эффективных источников света (до 14 % современного потребления). На увеличение световой отдачи, повышение КПД осветительных приборов, применение систем общего локализованного освещения и регулирование в зависимости от уровня естественной освещенности приходит примерно по 6 % потенциала экономии современного потребления.

Снижение затрат на энергию можно достичь за счет уменьшения использования искусственного освещения. Естественный свет – это эффективный энергосберегающий инструмент. Единственным источником естественного света является солнце. Оно излучает прямой солнечный свет, часть которого рассеивается в атмосфере и создает рассеянное излучение. Дневной свет управляет биологическими, физиологическими и психическими процессами в организме человека. В нормальных условиях солнечный свет вызывает образование небольшого количества активных продуктов фотолиза, которые оказывают на организм благотворное действие. Так под влиянием ультрафиолетовых лучей с длиной волны 280-313 нм провитамины превращаются в витамин D и всасываются в организм. Роль витамина D заключается в усвоении кальция.

Стратегии внедрения естественного освещения можно разделить на две основные категории: боковое освещение, которое поступает через стены по

периметру здания и освещение через крышу, которое поступает через верхнюю часть здания. Выбор стратегии естественного освещения зависит от планировки, ориентации и местности, в которой стоит здание, а также от климатических условий.

Большинство промышленных помещений имеют большую площадь с широкими окнами вдоль стены. Для улучшения проникновения света и уменьшения бликов можно использовать пассивные устройства, известные как «световые полки». Световая полка – горизонтальный отражатель, который изменяет направление солнечных лучей. Свет проникает в помещение не напрямую – сначала отражается от полки и затем об потолок – зигзагообразно, как показано на рисунке 1 *а*, таким образом, это приводит к более равномерному освещению помещения [3].

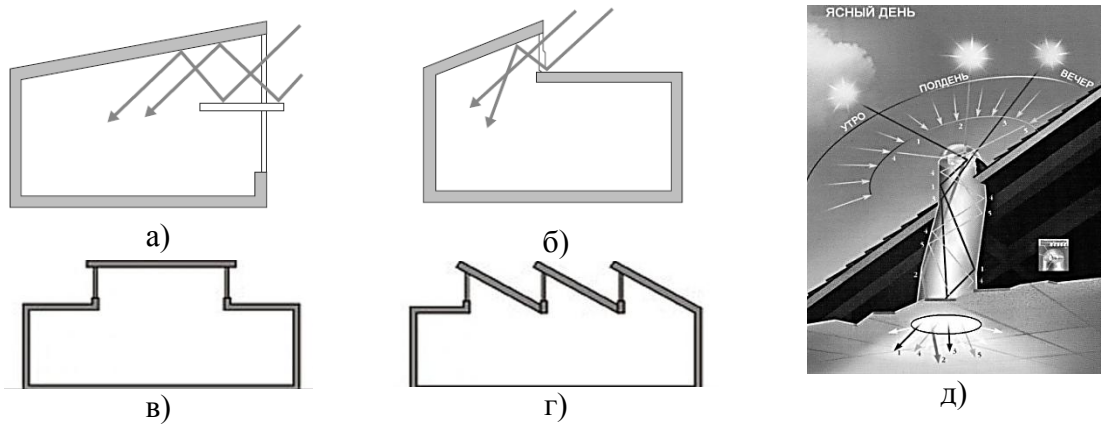


Рис. 1. Системы ЕО: а) световая полка; б) зенитный фонарь; в) фонарь-надстройка; г) шедовый фонарь; д) световод

При этом для большего проникновения света, потолок должен быть светлым с хорошими отражающими свойствами, а остекление должно быть как можно ближе к потолку. Количество проникающего дневного света при такой стратегии зависит от ориентации фасадов здания. Хорошая ориентация оконных проемов может максимизировать поступление солнечного света и свести к минимуму блики и перегрев. Для большинства промпомещений, имеющих постоянное испарение, высокую температуру работы оборудования, поддержание чистоты потолка является не выполнимой задачей.

Освещение естественным светом возможно и через крышу. Используя световые люки в крыше здания можно обеспечить равномерное распределение дневного света по всей площади верхнего этажа. Основные типы систем естественного освещения через крышу:

1) Зенитный фонарь, как показан на рисунке 1 *б*, обеспечивает естественное освещение помещение через остекленные проемы в кровле здания. Посредством горизонтального зенитного фонаря в помещение поступает примерно в три раза больше дневного света, чем через вертикальное окно такого же размера. Поскольку зенитные фонари могут располагаться только ближе к центральной части помещения, они создают равномерное освещение по всей площади. Однако зенитные фонари сильно повышают риск перегрева, поэтому необходимо так же использовать различные солнцезащитные устройства, что приводит к повышению затрат на установку такой системы [3].

2) Фонари-надстройки представляют собой остекленное возвышение над крышей (рис. 1 *в*). Их преимущество заключается в некоторой защите помещения от прямых солнечных лучей. Недостаток таких фонарей состоит в том, что при их близком расположении друг к другу между ними может скапливаться снег. Такие устройства трудно использовать в условиях Сибири. Например, для Томской области снежный покров составляет около 40-60 см, а для Красноярского края – от 600-800 мм.

3) Крыша с шедовыми фонарями в профиль напоминает пилу. Фонари устанавливаются либо вертикально, либо наклонно и разделяются наклонными участками крыши (рисунок 1г). Систему можно использовать для равномерного освещения помещений большой площади. При ориентации на север получается естественная защита от прямых солнечных лучей. Однако для снежных районов эта система также не очень подходит из-за образования снеговых мешков возле стекол.

По характеру светораспределения в помещении системы естественного освещения могут быть разделены на два основных вида: системы естественного освещения, обеспечивающие четкую направленность светового потока, выявляющего объем предметов благодаря образующимся собственным и падающим теням; системы естественного освещения, обеспечивающие «бестеневое» освещение.

К первому виду можно отнести боковое одностороннее освещение и вверхнее освещение при шедовых фонарях. Ко второму виду относятся: боковое двухстороннее освещение, верхнее освещение при фонарях-надстройках и зенитных фонарях, а так же система комбинированного освещения.

Различные системы естественного освещения различаются по абсолютным уровням освещенности, которые обеспечиваются в помещении, и по характеру распределения световых потолков. Системы, относящиеся к первому виду, создают значительную неравномерность светового потока на условной рабочей поверхности (УРП), тогда как системы, относящиеся ко второму виду, обеспечивают более равномерное освещение, как показано на рисунке 2 [4].

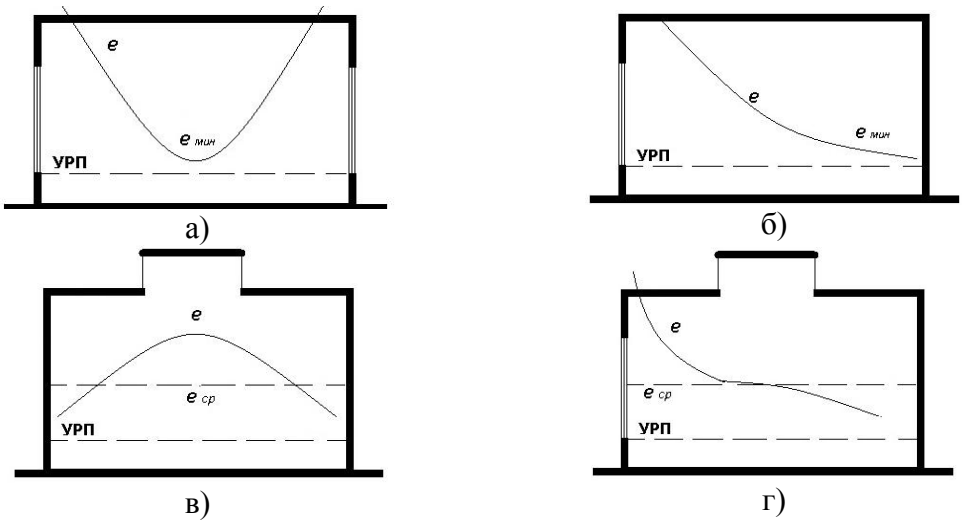


Рис. 2. Характерные кривые освещенности для различных систем естественного освещения (кривые к.е.о.): а) боковое освещение; б) боковое двухсторонее освещение; в) верхнее освещение; г) комбинированное освещение

Альтернативной системой естественного освещения можно считать применение световых колодцев или полых трубчатых световодов (ПТС), как на рисунке 1д. Светоприемное устройство может быть расположено на крыше здания для сбора света из зенитных областей небосвода. Альтернативно их можно располагать на фасадах здания. Первая система, предложенная Стивом Сатанном (Австралия), имела металлическое зеркало, отражающее солнечные лучи, идущие с юга прямо в трубу, но затеняющий диффузный свет неба с других сторон. После этого было предпринято много неудачных попыток исправить эту систему. Так ПТС впервые были разработаны в 1980-х гг. в СССР Ю.Б. Айзенбергом, Г.Б. Бухманом, В.М. Пятигорским, А.А. Коробко и др. Тогда же началось интенсивное использование ПТС для освещения цехов промышленных предприятий [5].

В целом, световой колодец состоит из внешнего коллектора, трубы с высоким коэффициентом отражения на внутренней поверхности и диффузора. Купол устройства изготавливают из сверхпрочного стекла. При помощи такой технологии можно освещать также и удаленные площади в помещения. Эти устройства собирают солнечный свет на зеркалах или линзах, расположенных в трубе, и направлять свет в выбранное помещение. Он изолирован настолько герметично, что попадание внутрь устройства пыли, воды или насекомых совершенно исключено, поэтому применим к промышленным помещениям, также может применяться в больших промышленных зданиях: складах, цехах, подземных помещениях и т. д. В отличие от обычных светопроемов, ПТС не вызывают теплопотерь помещений и препятствуют теплопоступлениям в них в летнее время [5].

Нормируемое значение коэффициента естественной освещенности (КЕО) промышленных предприятий для различных систем освещения рассчитывается в зависимости от административных районов по ресурсам светового климата рассчитывается по формуле:

$$e_N = e_н \cdot m_N \,, \qquad (1)$$

где: $e_н$ – нормируемое значение КЕО для помещений по таблицам 3-6 [7]; m_N – коэффициент светового климата по таблице 2 [6]; N – номер группы обеспеченности естественным светом по таблице 1 [6].

Так для котельной, расположенной в Красноярске, входит в 1 группу административных районов. Для бункерного отделения котельных залов и площадки обслуживания котлов, в которых VI разряд зрительной работы, КЕО при верхнем и комбинированном освещении – 1,8 %, при боковом освещении – 0,6 % [6].

Значительным минусом любой системы естественного освещения остается зависимость от времени года, времени суток и погодных условий, причем эти изменения носят случайный характер. Так же на использование солнечного света в течение светлого времени суток влияют другие факторы: ориентация помещения относительно сторон света и других построек. Поэтому в зданиях с преимущественно естественным освещением наиболее оптимальным способом является подключение систем искусственного света, причем через датчик света, который будет фиксировать освещенность в промышленном помещении.

Список литературы:

1. Айзенберг Ю.Б. Справочная книга по светотехнике. – М.:Знак, 2006 – 940 с.
2. Иоффе К. И. Биологическое влияние видимого света на организм человека // Светотехника и электроэнергетика. – 2008. – №3. – С. 21–29.

3. Шилкина Н.В. Система естественного освещения // Здания высоких технологий – 2013 – С. 74–83.
4. Соловьев А.К. Проектирование светопрозрачных конструкций и естественного освещения зданий. – М.: МИСИ, 1984 – 115 с.
5. Соловьев А.К. Полые трубчатые световоды: их применение для естественного освещения зданий и экономия энергии // Светотехника. – 2011. – № 5. – С.41–47.
6. Мигалина И. В. Учебное издание. Расчет и проектирование естественного освещения помещений. – М.: Мархи, 2013 – 81 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВЫХ, ПЕРЕДАТОЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КВАРЦ-КВАРЦЕВЫХ ОПТИЧЕКИХ ВОЛОКОН

Д.Б. Омаров, магистрант гр.4ВМ2Б,
Т.О. Турмахан, магистрант гр.4ВМ2Б
Г.В. Мурастов, магистрант гр.4ВМ2Б
В.П. Ципилев, д.ф-м.н., профессор,
А.Н. Яковлев, к.ф-м.н., доцент.
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: daniar.o.b@mail.ru

Использование гибких оптических волокон, обеспечивающих передачу мощного излучения, позволяет создать эффективные лазерные устройства с высокими функциональными возможностями [1]. Электрические системы инициации широко используются в военной и гражданской технике, например, при проведении подрывных работ. При проведении таких работ предъявляются высокие требования к правилам техники безопасности, запасу надежности подрыва, так как имеется высокий фактор риска при ложном срабатывании узла системы. Оптическая система, как замена электрической, показывает отличные результаты, имеет пониженный фактор риска, превосходит электрическую систему по запасу надежности подрыва. Для конструирования такой системы важно знать характеристики оптоволокна, например, такие, как угловая передаточная функция, предел оптической прочности, зависимость угла ввода лазерного пучка от диаметра сердечника. Последняя из перечисленных характеристик практически не исследована и представляет интерес с точки зрения разработки лазерных оптоволоконных исполнительных устройств.

Цель настоящей работы – исследование угловых характеристик ввода лазерного пучка в кварц-кварцевые волокна различного диаметра (0,6 мм – 50 мкм). Вычисление угловой передаточной функции (УПФ) слабоизогнутых волокон. Исследование зависимости УПФ от радиуса изгиба волокна.

В данной работе исследовались кварц-кварцевые ОВ с различными диаметрами сердечника (от 50 мкм до 600 мкм), длиною L = 3 м.

Экспериментальная установка изображена схематически на рисунке 1. Луч твердотельного Nd лазера (1) с нелинейно-преобразующим кристаллом YV04 (532

нм) и лазерно-диодной накачкой, пройдя систему нейтральных светофильтров (2) и диафрагму (3) с d_0 = 4 мм, фокусировалась линзой (4) на входной торец волокна. Торец закреплен на лимбе (5) с цифровой шкалой для задания/измерения угла падения лазерного луча, обеспечивающем необходимый угол ввода пучка, а выходной торец закрепляется на вход регистрирующей системы. Регистрирующая система представляет собой фотодиод (7), нагруженный на вольтметр (8) по фотогальванической схеме. Прецизионный цифровой вольтметр снабжен встроенным дельта-сигма-преобразователем аналогового сигнала в цифровой, имеет низкую скорость преобразования, но высокую точность измерения.

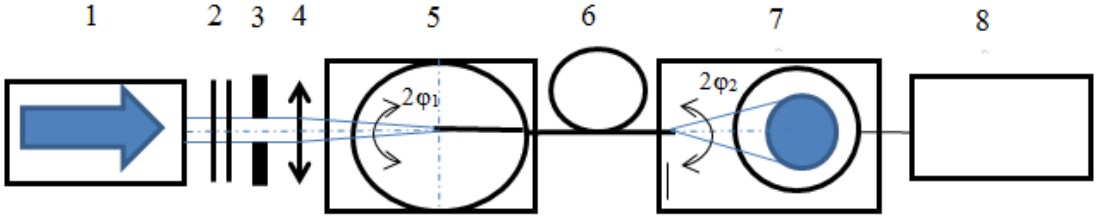


Рис. 1. Схема экспериментальной установки; 1 - лазер; 2 – нейтральные светофильтры; 3 – диафрагма; 4 – линза короткофокусная; 5 – гониометрический стол (лимб); 6 – оптическое волокно; 7 – регистрирующее устройство.

Полная вводимая в ОВ мощность излучения *P* определяется соотношением [2]:

$$P = I_0 r^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} G(\varphi,\alpha) B(\varphi,\alpha) d\varphi d\alpha \qquad (1)$$

где I_0 – интенсивность на оси пучка, r – радиус сердечника ОВ, φ — угол ввода, отсчитываемый от оси ОВ; α – азимутный угол; G(φ,α) – угловая характеристика ввода; B(φ,α) – функция углового распределения преобразованного линзой пучка с начальными параметрами d_0 и $2\varphi_0$.

В лучевой (геометрической) оптике для прямого волокна с прямыми торцами [4] выражение (2) называется числовой апертурой волокна и обозначается буквами NA

$$NA = n\, sin\varphi = \sqrt{n_{ср}^2 - n_{об}^2} = \sqrt{(n_{ср} - n_{об})(n_{ср} + n_{об})} \approx \sqrt{2n_{ср}\Delta n}\ , \qquad (2)$$

где $n_{ср}$ – показатель преломления сердечника, $n_{об}$ – показатель преломления оболочки,

n – показатель преломления воздуха ($n_{вх} = n_{вых} = 1$)

Расчет (2) показывает, что критический угол ввода $sin\varphi$ соответствует числовой апертуре 0,22 радиан. Для анализа необходимо определить угловую характеристику ввода лазерного пучка экспериментальным путем, для каждого типа ОВ, его диаметра сердечника. Экспериментально измерялись угловые характеристики ввода (УХВ), как для положительных, так и для отрицательных углов наклона падающего излучения.

$$G(\varphi) = \frac{I_1(\varphi)}{I_0(1-\rho)}; \qquad (3)$$

где $I_1(\varphi,)$ – интенсивность пучка на выходе волокна; ρ – коэффициент френелефского отражения

Результаты экспериментального измерения УХВ для ОВ с учетом (3) приведены на рисунке 2.

На точность измерение УХВ G(φ) влияет в основном точность юстировки в плоскости сердцевины [2]. Другие источники ошибок, такие, как нестабильность

генерируемой мощности лазера, неточность измерения углов и прочие, пренебрежимо малы.

Так же было рассмотрено влияние френелевского отражения

$$\rho_{\Phi} = \frac{1}{2}\left(\frac{sin^2(\varphi-\beta)}{sin^2(\varphi+\beta)} + \frac{tan^2(\varphi-\beta)}{tan^2(\varphi+\beta)}\right) \quad (4)$$

где α - угол падения (падающего пучка), β - угол преломления.

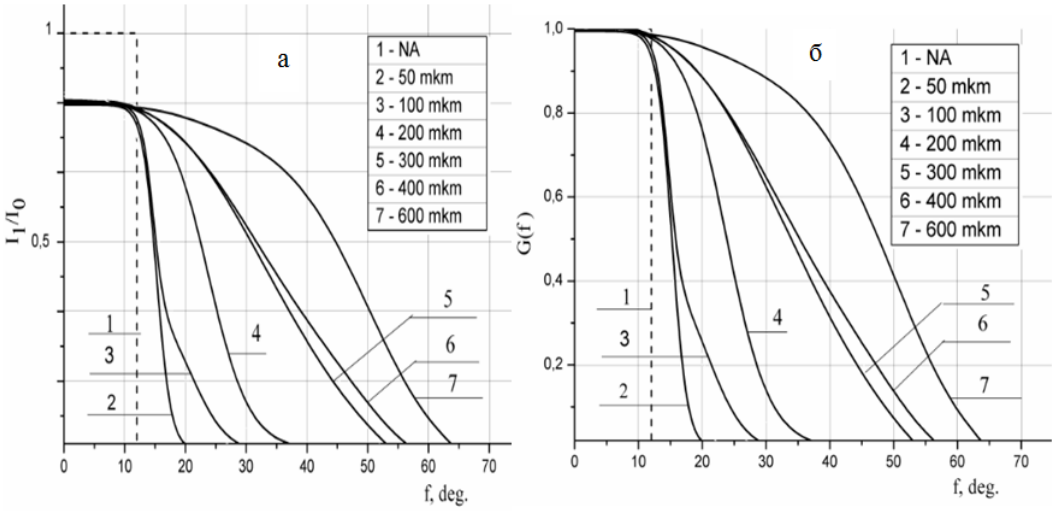


Рис. 2. Угловая характеристика ввода лазерного излучения в оптическое волокно. Цифрами обозначены диаметры сердечника и числовая апертура (2); а) без расчета (3); б) с расчетом (3)

Был произведен расчет функции (4), где выявлена кривая, которая соответствует максимально усреднённому возможному френелевкому отражению для экспериментальной установки.

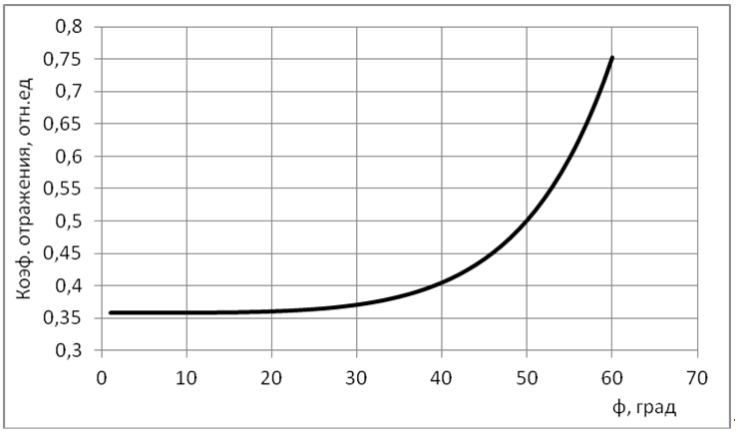


Рис. 3. Кривая френелевского отражения, рассчитанная по формуле (4).

По данным приведенным на рисунке 3 видно, что при увеличении φ происходит увеличение френелевского отражения, что частично объясняет потери энергии при изменении угла.

Так же были измерены размеры лазерного пучка на выходе оптического волокна на расстоянии 100 мм от выходного торца. Данная характеристика промежуточная и определяет угловую передаточную функцию (УПФ) [3].

По данным следует, что энергетическое затухание пучка на выходе совпадают с угловыми характеристиками (рис. 2). Так как значительных отклонений размеров лазерного пучка в зависимости от диаметра сердечника ОВ не наблюдается, то УПФ M = φ2/φ1 можно определить для ОВ с самым большим энергетическим затуханием (рис. 4).

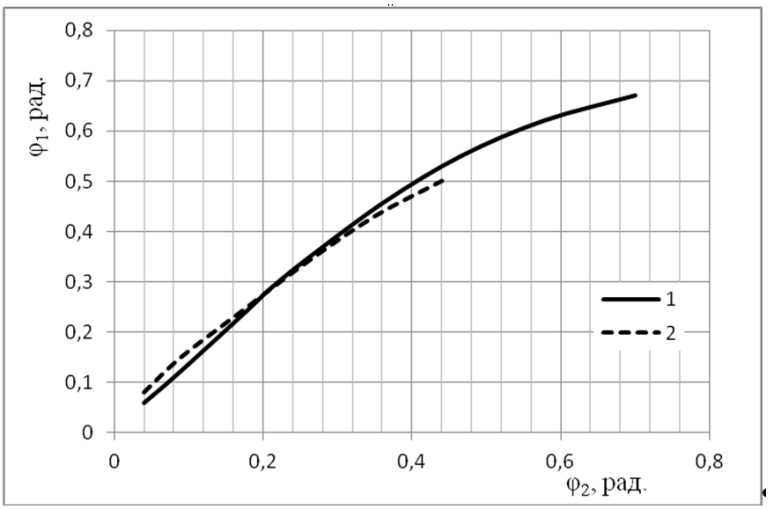


Рис 4. Угловая передаточная функция кварц-кварцевого ОВ для сердечника диаметром:1 = 600 мкм; 2 = 50 мкм.

Апертуру пучка лазерного излучения проходящего через изогнутое волокно определяем

$$NA = n\,sin\varphi = \sqrt{n_{ср}^2 - \left(\frac{R+1}{R-1}\right)^2 n_{об}^2} \qquad (5)$$

где R – радиус кривизны волокна в воздухе ($n_{вх} = n_{вых} = 1$)

Расчет зависимость УПФ от радиуса изгиба волокна (5) показывает что, для изогнутых ОВ значение числовой апертуры меньше, чем для прямых волокон (2).

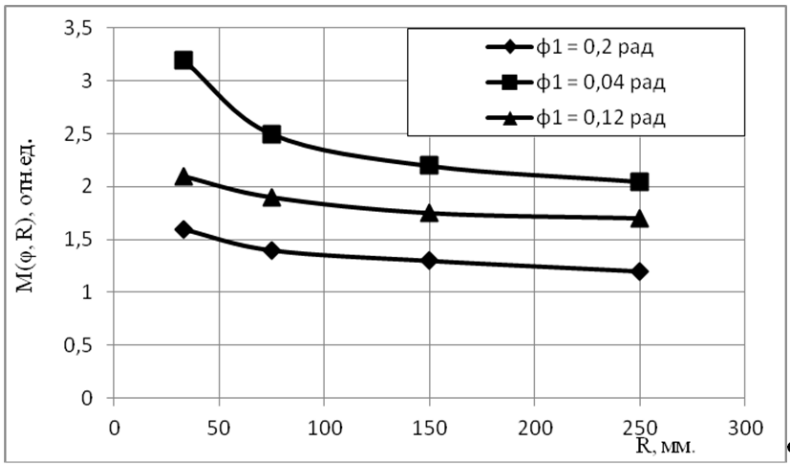


Рис. 5. Экспериментальная зависимость угловой передаточной функции M(φ, R) от относительного радиуса изгиба (R, мм) оптического волокна ($d_{сер}$ = 600 мкм).

В данной работе исследовалась передача непрерывного лазерного излучения через оптическое волокно. Были определены угловые характеристики ввода лазерного излучения в ОВ. По результатам работы видно, что для волокон с малым сердечником, угол ввода имеет предел (~15°) больше которого ввести энергию можно с большими потерями. Для волокон с 600 мкм сердечником ввести энергию (принимая потери не более 20%) можно с углом ввода ~ 30°.

Были проведены опыты с изогнутым волокном (рис. 5). Установлено, что для изогнутого волокна значение числовой апертуры меньше, чем для прямых волокон.

Результаты данной работы актуальны для разработки систем согласования и передачи лазерного излучения по оптическому тракту, расчетов потерь при передаче и допустимых углов ввода, изгибов волокна.

Список литературы:

1. Григорьянц В.В, Королев В. А. Смирнов В. И. и др. / Исследование волоконных световодов для передачи мощного излучения в лазерной технологии // Квантовая электроника. – 1989. – №1. – С.128–130.

2. Кизеветтер Д.В., Малюгин В. И. /Измерение угловых характеристик ввода излучения в волоконные световоды // Оптика и спектрометрия. – 1988. – Т. 64. – № 5. – С.1139–1143.

3. А.Г. Вознюк, С.Е. Зайцев, В.М. Лисицин, В.П. Ципилев / Согласованный с параметрами технологических лазеров передачи излучения по волоконно-оптическому тракту //Оптотехнология. Межвузовский сборник статей. СПб. – 1995. – С.82–87.

4. Апенко Н.И., Дубовик А.С. Прикладная оптика // Издательство «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, М., 1971. – С.381–392.

ВЛИЯНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ GAN

В.И.Олешко д.ф.-м.н,
Б.К.Садуова, магистрант группы 4ВМ41,
Ли Фэй, магистрант группы 4ВМ41,
Ли Цзысюань, магистрант группы 4ВМ 3Б
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-701-777
E-mail: samai_b_91@mail.ru

На протяжении последних трех десятилетий наблюдается неуклонный рост интереса к прямозонным широкозонным нитридам III-группы, считающимися перспективными материалами для создания современных оптоэлектронных устройств [1–3]. В настоящее время они являются основой многих ИК и УФ светодиодов, лазерных диодов, полноцветных светодиодных дисплеев и т.д. Нитрид галлия (GaN) обычно послойно наносят на инородную подложку, такую как сапфир (Al_2O_3). Из-за разницы параметров решетки непосредственное осаждение нитрида галлия на сапфире приводит к образованию сильнодефектных эпитаксиальных слоев с плотностью

дислокаций $\sim 10^9$ см$^{-2}$ [4]. Производители эпитаксиальных структур постоянно совершенствуют технологию роста и пытаются уменьшить плотность дислокаций, являющихся одним из основных факторов, определяющих эффективность излучения GaN. Среди современных методов определения плотности дислокаций в эпитаксиальных структурах наибольшее распространение получили следующие: метод измерения плотности ямок травления (ПЯТ) дислокаций [5], просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [6], атомно-силовая микроскопия (АСМ) [7] и рентгенодифракционный метод [8]. ПЯТ является эффективным методом определения общей плотности дефектов, однако во время анализа происходит разрушение образцов. С помощью ПЭМ можно напрямую определять пространственное распределение дислокаций, однако его главными недостатками являются локальность, разрушающее действие и необходимость в специальной подготовке образцов. АСМ в отличие от ПЭМ является неразрушающим методом, однако этот метод также ограничен сравнительно небольшой по размеру площадью исследования, кроме того, АСМ дает возможность получить информацию только о поверхности образца. Рентгенодифракционный метод свободен от недостатков, присущих ПЯТ, ПЭМ и АСМ. С помощью этого неразрушающего метода можно получить полную информацию о кристаллической структуре. Однако обработка дифракционных данных для получения информации о плотности дислокаций является довольно сложным и трудоемким процессом, требующим затрат значительного времени. В настоящее время люминесцентные методы получают широкое распространение для контроля качества излучающих структур на многих стадиях технологического процесса. Фото- и катодолюминесценцию можно назвать одними из основных методов экспресс-диагностики гетероструктур, предназначенных для создания оптоэлектронных приборов [9, 10]. В гетероструктурах, выращенных в различных технологических условиях, имеется несколько каналов безызлучательной рекомбинации: атомы неконтролируемой примеси, точечные дефекты и дислокации.

Цель настоящей работы – изучить влияние плотности дислокаций на интенсивность экситонной фото- и катодолюминесценции (ФЛ и КЛ) эпитаксиальных слоев GaN, выращенных в контролируемых условиях.

В качестве исследуемых образцов использовались тонкие пленки GaN с разной плотностью дислокаций, выращенные на с-ориентированной сапфировой подложке (001) методом металлоорганической газофазной эпитаксии в реакторе горизонтального потока AIXTRON 200/RF-S. На рисунке 1 представлена общая структура исследуемых образцов.

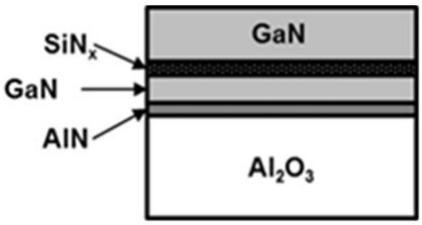


Рис. 1. Общая структура исследуемых образцов.

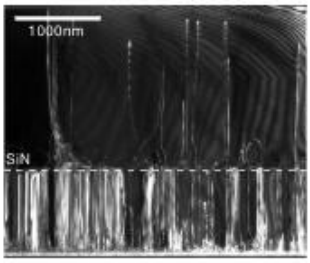


Рис. 2. Микроснимок поперечного сечения образца с наименьшей плотностью дислокаций, сделанный с помощью ПЭМ [11].

Сначала на подложку осаждали легированный кислородом зародышевый слой AlN (~20 нм), после чего слой GaN (~ 300 нм). Рост GaN прерывался для нанесения промежуточного слоя SiN_x субмонослойной толщины, после чего доращивался слой GaN. Осаждение промежуточного слоя SiN_x позволяет уменьшить плотность пронизывающих дислокаций в эпитаксиальном слое GaN [11]. SiN_x действует как самоорганизующаяся маска частично скрепляя пронизывающие дислокации, распространяющиеся от границы раздела подложки (рис.2). Изменением времени осаждения SiN_x от 0 до 180 С варьировалась плотность дислокаций в слоях GaN. Общая толщина пленки GaN составляла 1,8 мкм для образцов со слоем SiN_x и 2,4 мкм для образца без него.

Данные о плотности пронизывающих дислокаций в четырех исследуемых нами образцах были получены авторами работы [11] из исследования плотностей ямок травления и с использованием интеграции метода моделирования Монте-Карло и диффузного рассеяния рентгеновских лучей [4]. Сводная информация о плотности дислокаций в исследуемых образцах представлена в таблице 1.

Таблица 1. Плотности винтовых и краевых пронизывающих дислокаций в исследуемых образцах (точность результатов ±10%) [4, 11].

№ образца	Время осаждения SiN_x (с)	Плотность дислокаций (плотность ямок травления) (10^8 см$^{-2}$)	Плотность дислокаций из моделирования (10^8 см$^{-2}$)
1	180	2,6	2,9
2	150	4,8	5,3
3	120	7,6	8,5
4	0	20	22,7

Фотолюминесценция образцов возбуждалась излучением импульсного азотного лазера (λ=337,1 нм), работающего с частотой 10 Гц при длительности импульса 4 нс. Уровень оптического возбуждения составлял I_{ex}~10^4 Вт/см^2.

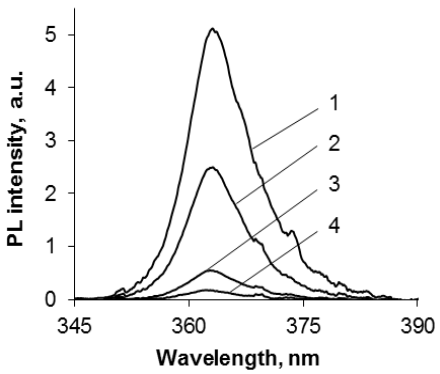


Рис. 3. Интегральные (за время импульса) спектры ФЛ исследуемых образцов №1 – №4 с разными плотностями дислокаций (табл.1).

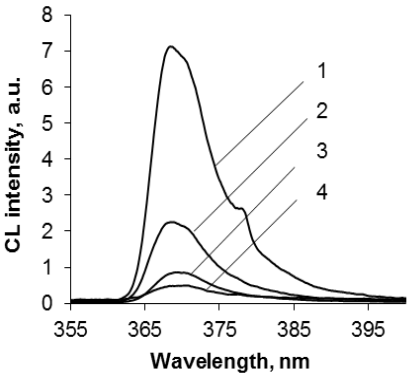


Рис. 4. Интегральные (за время импульса) спектры КЛ исследуемых образцов № 1 – № 4 с разными плотностями дислокаций (табл.1).

Катодолюминесценция образцов возбуждалась сильноточным электронным пучком (эффективная энергия электронов ~ 250 кэВ, длительность импульса тока ~15 нс). Плотность энергии электронного пучка *H*, выведенного в атмосферу, варьировалась в диапазоне (0,05-0,25) Дж/см^2.

Интегральные (за время импульса) спектры ФЛ и КЛ измерялись с помощью оптоволоконного спектрометра AvaSpec-DUAL. Облучение образцов и измерение КЛ и ФЛ осуществлялось со стороны эпитаксиальных слоев GaN при температуре 300 К.

Измерение интегральных (за время импульса) спектров ФЛ (рис. 3) показало, что во всех исследуемых образцах преимущественной в спектре является полоса с максимумом при 363 нм (полуширина ~ 90 мэВ, время затухания $\tau \leq 15$ нс) которая принадлежит GaN (E_g=3,39 эВ при 300 К). Данная полоса обусловлена рекомбинацией связанных на дефектах экситонов [12]. Спектры экситонной катодолюминесценции эпитаксиальных слоев GaN оказалась близкими по своим характеристикам к спектрам фотолюминесценции. В интегральных спектрах КЛ (рис. 4) также как и в спектрах ФЛ доминирует экситонная полоса, однако ее максимум смещен в длинноволновую область и расположен при 368 нм (полуширин ~ 90 мэВ, время затухания $\tau \leq 15$ нс).

Известно, что высокоэнергетический электронный пучок обеспечивает возбуждение образца на большую глубину, по сравнению с возбуждением лазерным излучением, энергия кванта которого превышает ширину запрещенной зоны нитрида галлия. В связи с этим наблюдается сдвиг максимума полосы КЛ в длинноволновую область, что связано с реабсорбцией коротковолновой части экситонной полосы люминесценции, распространяющейся в направлении детектора из более глубоких слоев GaN.

Зависимость интенсивности ФЛ от плотности дислокаций в исследованных образцах приведена на рис. 5. Видно, что имеется пороговая плотность дислокаций (~8·10^8 см$^{-2}$), начиная с которой наблюдается резкое (близкое к линейному) увеличение интенсивности ФЛ слоев GaN.

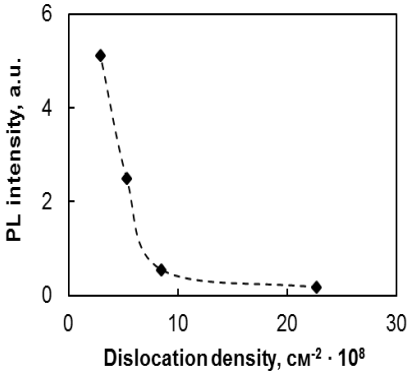


Рис. 5. Зависимость интенсивности экситонной ФЛ от плотности дислокаций в эпитаксиальных слоях GaN.

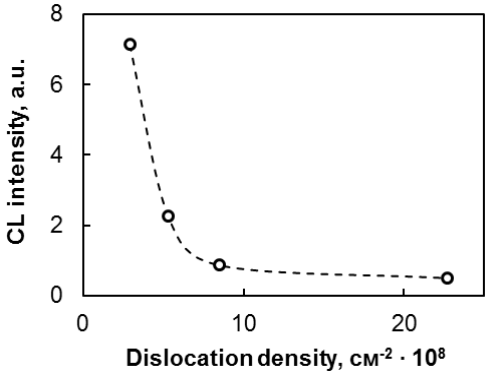


Рис.6. Зависимость интенсивности экситонной КЛ от плотности дислокаций в эпитаксиальных слоях GaN.

Зависимость интенсивности экситонной КЛ от плотности дислокаций (рис. 6) также как и ФЛ демонстрирует пороговый характер влияния общей плотности пронизывающих дислокаций на интенсивность экситонной полосы люминесценции GaN.

Таким образом в настоящей работе изучено влияния плотности дислокаций на интенсивность экситонной фото- и катодолюминесценции эпитаксиальных слоев GaN, выращенных на с-ориентированных сапфировых подложках. Экспериментальные

результаты свидетельствуют о том, что дислокации, образующиеся в процессе выращивания гетероструктур, являются одним из основных видов дефектов, ответственных за безызлучательную рекомбинацию экситонов в эпитаксиальных слоях GaN. Полученная зависимость интенсивности экситонной люминесценции от плотности дислокаций для образцов GaN может служить градуировочным графиком, позволяющим определять концентрацию дислокаций по интенсивности экситонной люминесценции в эпитаксиальных слоях GaN, выращенных по одной и той же технологии. Построение пространственного распределения интенсивности экситонной люминесценции по поверхности гетероструктуры позволит быстро прогнозировать будущую эффективность излучения светодиодных чипов, изготовленных из разных областей пластины.

Список литературы:

1. S. Strite and H. Morkoc. GaN, AlN, and InN: A review // J. Vac. Sci. Technol. B10. – 1992. – P. 1237–1266.
2. Y.S. Park. Wide bandgap III-Nitride semiconductors: opportunities for future optoelectronics // Opto-electronics Review. – 2001. – V. 9. – № 2. P.117–124.
3. Junqiao Wu. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – № 1. P. 01110-1–01110-28.
4. M. Barchuk, V. Holý, B. Miljević, B. Krause, T. Baumbach, J. Hertkorn, and F. Scholz. X-ray diffuse scattering from threading dislocations in epitaxial GaN layers // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 108. – P. 043521-1–043521-7.
5. F. Habel, M. Seyboth. Determination of dislocation density in epitaxially grown GaN using an HCl etching process // Phys. Status Solidi C. – 2003. – № 7. – P. 2448–2451.
6. S.L. Selvaraj, T. Egawa. Transmission Electron Microscopy to Study Gallium Nitride Transistors Grown on Sapphire and Silicon Substrates Available from: http://www.intechopen.com/books/the-transmission-electron-microscope/transmission-electron-microscopy-to-study-gallium-nitride-transistors-grown-on-sapphire-and-silicon-.
7. Z. Chen, L.W. Su, J.Y. Shi, X.L. Wang, C.L. Tang, P. Gao. Application in III-Nitride Materials and Devices, Atomic Force Microscopy. Available from: http://www.intechopen.com/books/atomic-force-microscopy-imaging-measuring-and-manipulating-surfaces-at-the-atomic-scale/afm-application-in-iii-nitride-materials-and-devices.
8. V.M. Kaganer, O. Brandt, A. Trampert, K.H. Ploog. X-ray diffraction peak profiles from threading dislocations in GaN epitaxial films // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 1–12.
9. V.I. Oleshko, S.G. Gorina, V.I. Korepanov et. al. Luminescence of thin-film light-emitting diode structures upon excitation by a high-current electron beam // Russian Physics Journal. – 2013. – V.56. – № 1. P. 62–66.
10. Y. Yamada, Y. Yoshida, T. Taguchi et. al. Time-resolved nonlinear luminescence of excitonic transitions in GaN // J. Appl. Phys. – 2004. – V.96 – №1. P. 138–143.
11. J. Hertkorn, Verbesserung der lateralen Stromfьhrung in Hocheffizienten Halbleiterlichtquellen (Cuvillier Verlag, Goettingen, 2009).
12. Bunea G.E., Herzog W.D., Unlu M.S., Goldberg B.B., Molnar R.J. // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 75. – № 6. P. 838–840.

ВОЗМОЖНОСТИ СВЕТОТЕХНИЧЕСКОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ С УЧЕТОМ ПРОГРАММНЫХ ПРОДУКТОВ

Степаненко А.В.,
К.П. Толкачева, к.т.н., доцент
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: stepalvik@mail.ru

Сегодня светотехническое проектирование, или моделирование освещения, уже немыслимо без применения компьютера. Компьютерные программы проникли во все стадии проектирования - от технического задания, которое редко представляется на бумажных носителях, и до выходной технической документации по проекту. Светотехническое проектирование основано на 3D моделировании, для его реализации требуются чертежи фасадов здания или его 3D модель, созданные в специальном программном пакете по 3D моделированию [1]. Распространёнными сегодня считаются: DIALux, Relux и недавно вышедшее новое поколение софта Dialux Evo. В последнюю программу внесены ряд изменений по улучшению и удобству проектирования объектов наружной и внутренней сцены. В таблице 1 приведен сравнительный анализ программы Dialux Evo с другими программными продуктами для светотехнических расчетов.

Программа дает реалистичную картину помещения, четкие текстуры и цвета (рис.1). Расчетные данные в Dialux Evo более удобны, т.к. изолинии выделены разными цветами (по определенной освещенности, рис.2). Помимо этого, появилась новая возможность – при проектировке внутреннего освещения здание можно рассмотреть снаружи (рис.3).

Рис. 1 Внешний вид офиса в программе Dialux, Dialux Evo.

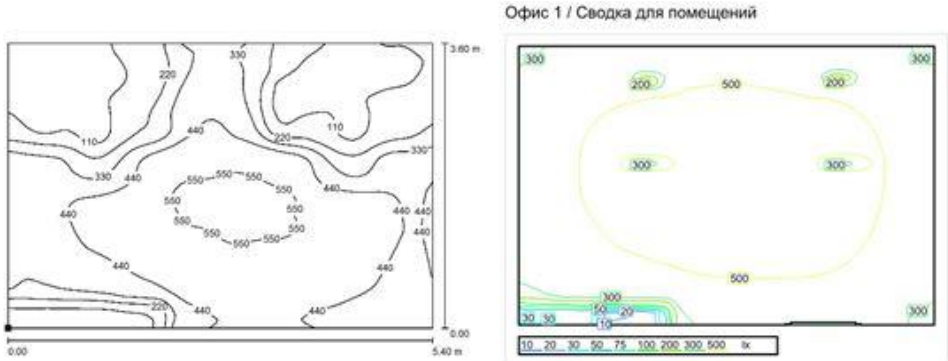


Рис. 2 Расчетные данные в программе Dialux, Dialux Evo.

Таблица 1. Сравнительный анализ программных продуктов по основным критериям [2-4].

Критерий сравнения	Комментарии	Dialux	Dialux Evo	Relux
Интерфейс	Удобство, простота, функциональность	⊥	+	+
Работа с текстурами	База текстур	⊥	+	+
	Выбор прозрачных текстур в соответствии с их светопропускной способностью	–	+	+
	Задавать текстуру одной плоскости.	–	+	+
	Показ коэффициента отражения, преломления и прозрачности материала	–	+	+
Создание зданий по этажам	Удобство, простота	–	+	⊥
Индивидуальный отчет по нескольким помещениям	При построении в одном файле	–	+	–
Перемещение объектов	С помощью стрелок	–	+	–
Работа с экструдером	Удобство, простота	⊥	+	+
	Возможность работы не только на виде сверху, но и на других видах	–	+	–
Экспорт чертежей в AutoCad		–	+	+
Импорт файлов 3DS, M3D, SAT		+	+	+
Возможность задать контур, а затем указать высоту помещения		+	+	+
Масштабирование		–	–	+
Результаты	Подобный, интерактивный, четкий вывод	⊥	+	+
Возможные функции после расчета освещенности	Функция управления световым потоком на каждый светильник или группу светильников	–	+	–
	Возможность добавления дополнительного светильника – при этом программа внесет соответствующую корректировку, вместо нового пересчета	–	+	–

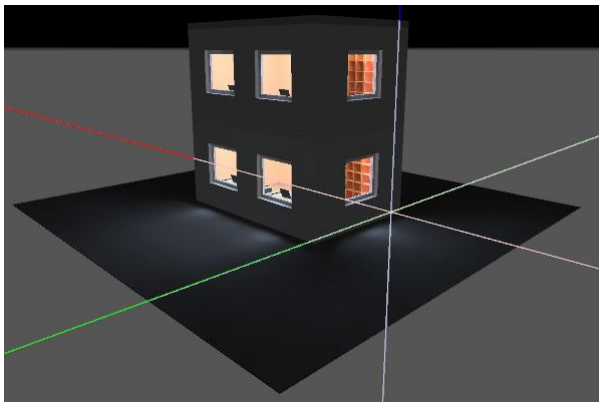


Рис. 3 Вид помещения снаружи (программа Dialux Evo).

Качественное освещение требует моделирования его на компьютере; фото-реалистическая визуализация обеспечивает всестороннюю эстетическую оценку освещения и является «языком общения» проектировщика – светотехника с архитектором и/или светодизайнером. Все это подталкивает разработчиков программного обеспечения к его усложнению либо к интегрированию в уже готовый продукт всевозможных дополнений (Plug-In) и расширению рынка распространения.

Список литературы:

1. Никитин В.Д., Толкачева К.П. Световое поле в установках наружного освещения: Учебное пособие. – Томск. : Изд-во ТПУ, 2010. – 113с.
2. Толкачева К.П. Особенности дизайн-проекта и технического проектирования // IX Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Сборник научных трудов. – Томск – 2012. – С. 794–796.
3. Официальный сайт «Dialux-Help расчет и проектирование освещения». Электронный ресурс: http://www.dialux-help.ru/.
4. Официальный сайт программы Relux. Электронный ресурс: http://www.relux.biz/.

ВЗРЫВНОЙ ИСТОЧНИК СВЕТА ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. Тұрлыбекұлы, магистрант гр. 4ВМ3Б,
Е. Кошкинбаев, магистрант гр. 4ВМ41,
В.В. Лысык, аспирант кафедры ЛиСТ
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30
Тел.: (953)-920-53-45
E-mail: aturlybekuly@gmail.com

В аналитической химии существуют различные методы оптической атомной спектроскопии, дающие возможность определения элементного состава изучаемого

вещества. Одним из методов является атомный эмиссионный спектральный анализ (АЭСА), основанный на измерении интенсивности электромагнитного излучения, испускаемого атомами определяемого элемента, которые находятся в газо- или парообразном состоянии. Экспресные методы АЭСА широко применяются в промышленности, геологии и многих других областях науки и техники [1].

Одной из основных состовляющих систем для АЭСА является источник возбуждения спектров (ИВС). Корректность и точность спектрального анализа в значительной степени зависит от ИВС, в котором, собственно, анализируемая проба должна высветить характеристическое излучение, соответствующее элементам, присутствующим в пробе, а интенсивность спектральных линий должна быть пропорциональна количеству атомов в пробе [2]. В простейшем случае атомизатором при спектральном анализе может служить пламя. Однако в пламени можно достичь температуры только до 3000 K. В этом случае в достаточных количествах возбуждаются лишь атомы наиболее легковозбудимых элементов — щелочных и щелочноземельных металлов. Для достижения более высоких температур необходимы другие источники атомизации и возбуждения. К ним относятся атомизаторы на основе дугового и искрового разрядов и плазменные атомизаторы [3].

Для целей геохимии и экологических исследований интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно твердой фазы. Современные приборы, использующие индуктивно-связанную плазму (ICP): для эмиссионной спектрометрии ICP-AES и для масс-спектрометрии ICPMS — предназначены для анализа растворов и имеют существенные ограничения по концентрации примесей. Да и растворение геологических проб достаточно трудоемкий и сложный процесс из-за широкого разнообразия состава и большого количества анализируемых элементов, которые интересуют геохимиков [2].

Появление новых взрывчатых веществ (ВВ) дает возможность применения энергии взрыва ВВ для испарения, атомизации и возбуждения спектров различных проб. Температура плазмы взрывных источников оптического излучения, согласно [4], составляет ~23 000 K

Цель данной работы - изучить возможность применения взрывных источников излучения в атомной и молекулярной спектроскопии. В качестве исследуемых проб использовались соли $BaCl_2$ и $SrCl_2$.

Для атомизации и возбуждения эмиссионных спектров применялись прессованные порошки фуразанотетразин диоксида ($C_2N_6O_3$, ФТДО) в виде таблеток толщиной 400 мкм и диаметром 3 мм, полученные прессованием под давлением 10^9 Па [5]. Инициирование взрыва производилось воздействием сильноточного электронного пучка (СЭП). Методы и процессы взрывного разложения использованных ВВ с помощью СЭП подробно описаны в работах [6–8]. Для демонстрации возможности применения ВВ как ИВС на таблетку ВВ помещалась исследуемая проба.

Источником инициирования взрыва ВВ являлся СЭП, генерируемый с помощью импульсного ускорителя электронов на основе ГИН-600 конструкции Г.А. Месяца и Б.М. Ковальчука [9]. Регистрация эмиссионных спектров производилась с помощью оптоволоконного интегрального спектрометра AvaSpec Dual, спектральный диапазон измерений составлял 480–980 нм, спектральное разрешение ≈ 1,5 нм. Спектры высокого разрешения до 0,1 нм, регистрировались на фотоаппарат SONY, установленный вместо выходной щели монохроматора МДР-23, спектральный

диапазон измерений этого метода составлял 400-700 нм, ширина получаемых спектрограмм – 25 нм.

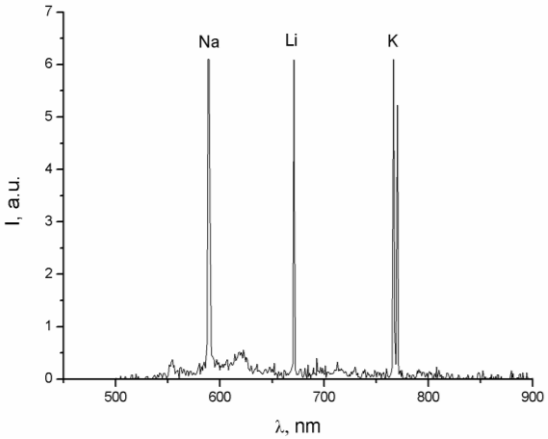


Рис. 1. Спектр взрывного свечения чистого ФТДО, расположенного на подложке из алюминия при инициировании электронным пучком

Сначала были изучены спектры взрывного свечения «чистых» образцов ФТДО. Спектр взрывного разложения ВВ приведен на рисунке 1. Видно, что на фоне сплошного спектра выделяются четыре линии, принадлежащие: натрию (588,9 нм и 589,5 нм), литию (670,7 нм) и калию (769,8 нм и 766,4 нм). Дублет линии натрия зарегистрирован как одна линия вследствие недостаточной разрешающей способности спектрометра. Наличие в спектрах взрывного свечения ФТДО линий щелочных металлов (Na, Li, K), свидетельствует о вхождении примесей в состав образцов при их изготовлении [10].

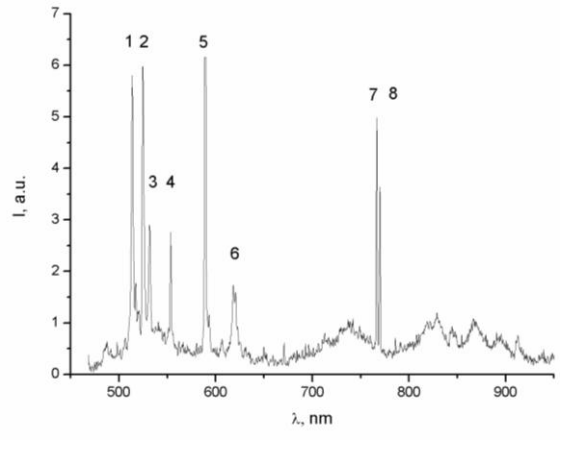


Рис. 2. Спектры взрывного свечения ФТДО с добавлением $BaCl_2$.

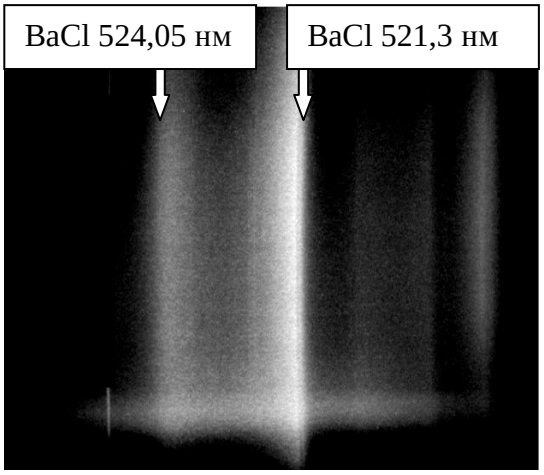


Рис. 3. Спектрограмма взрывного свечения ФТДО с добавлением $BaCl_2$, зарегистрированная на цифровую фотокамеру через монохроматор МДР-23.

Спектр взрывного свечения ФТДО с добавлением солей хлорида бария приведен на рисунке 2. На рисунке видно, что в спектре взрывного свечения наблюдаются дополнительные молекулярные и атомные линии: Ba (553,55 нм), BaCl (513,8 нм и 524,5 нм), CaCl (620,9 нм). Подробная идентификация полученного спектра

представлена в таблице 1. Спектры взрывного свечения хлорида бария с более высоким спектральным разрешением (0,15 нм) были зарегистрированы на цифровую камеру через монохроматор МДР-23 (рис. 3). Для идентификации молекулярных спектров применялись литературные данные [11-13].

На рисунке 4 приведен спектр взрывного свечения ФТДО с добавлением хлорида стронция. Идентификация полученного спектра представлена в таблице 2. Видно, что в спектре взрыва присутствуют атомы примесей, входящих в состав ФТДО и спектр молекул, образующихся при взрывном испарении $SrCl_2$.

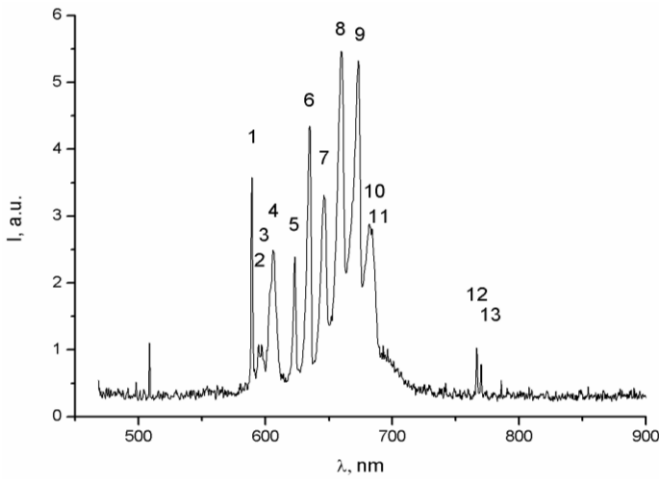


Рис. 4. Спектр взрывного свечения ФТДО с добавлением $SrCl_2$

Данные проведенных экспериментов демонстрируют возможность применения ВВ как источника возбуждения спектров в АЭСА и молекулярном спектральном анализе.

Главное преимущество применения ВВ в спектральном анализе – возможность определения элементного состава взрывчатых веществ, а также других конденсированных материалов. Регистрация примесей щелочных металлов в спектре свечения ФТДО свидетельствует о высокой чувствительности разработанной методики.

Таблица 1. Расшифровка основных линий спектра взрывного свечения ФТДО с добавлением $BaCl_2$.

№	Длина волны, нм	Литературные данные, нм
1	513,7	BaCl 513,8 [11]
2	524,8	BaCl 524,05 [11]
3	531,8	BaCl 532,08 [13]
4	553,7	Ba 553,55 [11]
5	589,4	Na 589,593 [11]
6	620,9	CaCl 620,1 [11]
7	766,5	K 766,491[11]
8	769,9	K 769,989[11]

Таблица 2. Расшифровка основных линий спектра взрывного свечения ФТДО с добавлением $SrCl_2$.

№	Длина волны, нм	Литературные данные, нм
1	589,4	Na 589,593 [11]
2	594,4	CaCl 593,4 [11]
3	597,1	–
4	605,8	SrO 606,84 [12]
5	623,4	SrCl 623,9 [13]
6	635,1	SrCl 635,8 [13]
7	646,0	SrOH 646 [13]
8	659,7	SrOH 659 [13]
9	673,1	–
10	681,7	SrOH 682 [13]
11	684,0	SrJ 684,77 [11]
12	766,5	K 766,491[11]
13	769,9	K 769,989 [11]

Список литературы:

1. Гарифзянов А.Р. Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия. – Казань. КГУ, 2009. – С.94.

2. Путьмаков А.Н., Аношин Г.Н. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ и его применение в геологии, геохимии и вулканологии: новые достижения, перспективы, приборы. // Материалы Всеросс. конф., посвященной 75-летию Камчатской вулканологической станции – Петропавловск-Камчатский, 2008 – С. 20.

3. Буянова Е.С., Оптические методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов. – Екатеринбург, 2008 – С. 73.

4. Буланов С.С., Есиев Р.У. и др., Взрывные плазменно-вихревые источники оптического излучения // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80. № 11.

5. Киселев В.Г., Грицан Н.П., Зарко В. Е. и др. Многоуровневое квантовое химическое вычисле- ние энтальпии в образовании [1,2,5]oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]-tetrazine-4,6-di-Ndioxide // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – № 5. – С. 77–81.

6. Олешко В.И., Зарко В.Е. и др. Инициирование взрыва фуразанотетразиндиоксида сильноточным электронным пучком // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41. – №. 11 – С. 10–15.

8. Олешко В.И., Лисицын В.М. и др. Электрический пробой и взрывное разложение монокристаллов тетранитрата пентаэритрита при облучении электронным пучком // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – № 9. – С. 37–43.

9. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника.М.: Наука, 2004. – 704 с.

10. Олешко В.И., Зарко В.Е., Лысык В.В. и др. // Забабахинские научные чтения: сборник материалов XII Международной конференции. 2–6 июня 2014 г. Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2014. – С. 106.

11. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra, London 1941.

12. Xianglei Mao, Alexander A. Bol'shakov Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry: Strontium and its isotopes. Elsevier B.V. 2011.

13. M.S. Russell. The Chemistry of Fireworks, 2nd Edition // The Royal Society of Chemistry. – 2009. – С. 10–15.

СЕКЦИЯ 4

ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

СУШКА ПОРОШКА ПОЛИЭТИЛЕНА ОТ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Ю.М. Шкурин, аспирант
А.В. Железцов, студент
А.А. Липин, к.т.н., доцент
А.Г. Липин, д.т.н., профессор
Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметьевский.,7,
E-mail: piaxt@isuct.ru

Полиэтилен относится к числу наиболее распространенных термопластов. Он находит широкое применение в различных отраслях промышленности, транспорта и сельском хозяйстве. Переработка отходов полиэтилена с целью получения тонкодисперсных порошков имеет значение не только с позиции охраны окружающей среды, но и с точки зрения сокращения расхода первичного полимера, поскольку в условиях дефицита сырья полимерные отходы являются сырьевым ресурсом.

В процессе формирования фибриллярной структуры синтетической кожи методом селективной экстракции органическим растворителем образуются отходы полиэтилена низкой плотности в виде геля [1]. Имеется технология выделения полимерной фазы в виде тонкодисперсного порошка из растворов (гелей) полиолефинов путем упругодеформационного измельчения полимерного геля [2]. Раствор полиэтилена перерабатывается с помощью шнекового аппарата (рис.1), имеющего три последовательно расположенные зоны: зона дозирования А (шнек); зона измельчения Б (ротор), зона выгрузки В (шнек).

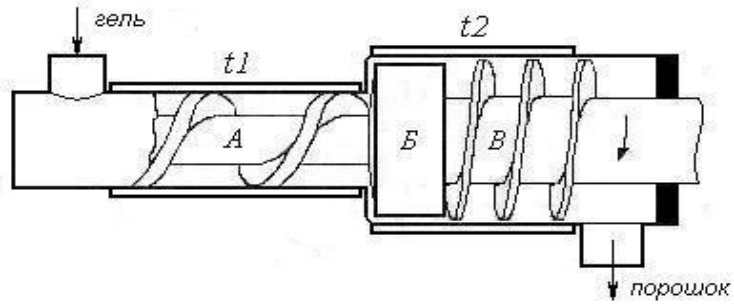


Рис. 1. Схема шнекового аппарата.

Гель полимера поступает в дозирующую камеру, где его температура поддерживается с помощью теплоносителя. Из дозирующей камеры материал под давлением поступает в концентрический зазор измельчительной камеры, стенки которой охлаждаются, с помощью хладагента циркулирующего через рубашку аппарата. Полимер переходит в аморфно-кристаллическое состояние при одновременном воздействии на него сдвиговых деформаций, вызываемых вращением ротора, в результате чего наблюдается образование тонкодисперсного порошка, который поступает в зону выгрузки.

Получаемые по этой технологии порошки имеют размер частиц менее 400 мкм и могут быть использованы не только как наполнители в композиционных

материалах, но и как сорбенты нефтепродуктов. Сорбционная емкость составляет от 4 до 7 мл/г в зависимости от вида нефтепродукта. По этому параметру полученный порошок не уступает таким порошкообразным сорбентам как Turbo-Jet (Франция), Peat-Sorb (Канада), Эколан (Россия), СибСорбент-1 (Россия).

Порошок полиэтилена, образующийся в роторном аппарате, насыщен органическим растворителем. Непосредственная сушка порошка нагретым воздухом влечет за собой дополнительные затраты на систему улавливания паров органического растворителя из отработанного сушильного агента. Поэтому, на наш взгляд, целесообразно проводить удаление растворителя из полимерного порошка в две стадии (рис. 2).

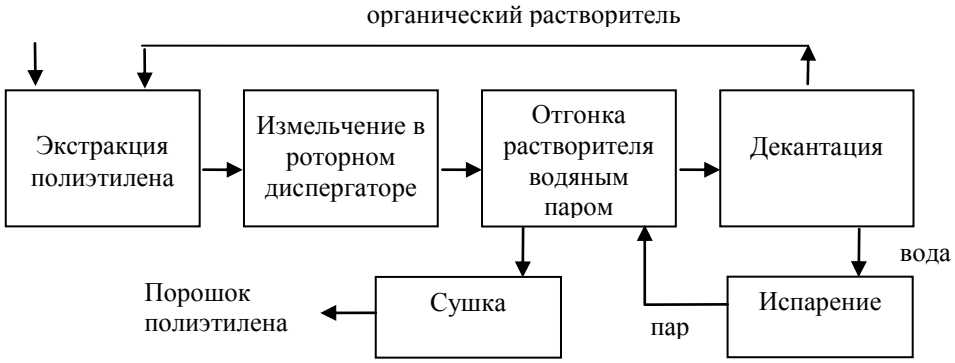


Рис. 2. Функциональная схема технологического процесса получения тонкодисперсного порошка полиэтилена.

Десорбция растворителя осуществляется путем пропускания потока водяного пара через слой порошка. В результате конденсации водяного пара на частицах полимера выделяется достаточное количество теплоты для испарения из порошка растворителя. При этом порошок увлажняется (рис. 3), а растворитель полностью удаляется. Смесь паров растворителя и воды конденсируется. Конденсат, представляющий собой эмульсию органического растворителя (толуола) в воде направляется в декантатор. Отделенный толуол используется повторно для экстракции полиэтилена из основы искусственной кожи.

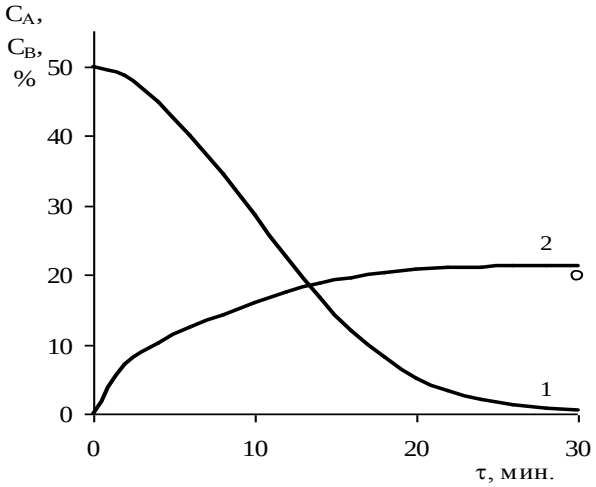


Рис. 3. Изменение концентраций растворителя (1) и воды (2) в полимерном порошке во времени процесса.

Влажный порошок высушивается нагретым воздухом в режиме фильтрующего слоя [3]. Проведенные исследования [4] показали, что порошок полиэтилена, полученный путем упругодеформационного измельчения полимерного геля, является переходнопористым материалом с присутствием существенного количества микропор.

Для установления гигротермических характеристик проведены эксперименты по сушке порошка, в ходе которых фиксировались изменение веса и температуры образцов. Сушка порошка полиэтилена с крупностью частиц -100+40 мкм осуществлялась в тонком слое толщиной 5 мм. На рисунке 4 приведены кривые сушки и термограммы. На кривых кинетики сушки можно выделить три характерных участка: прогрева, постоянной скорости, падающей скорости. Наиболее близка к классической форме кривая сушки при температуре воздуха 60 ^{o}C. В период прогрева влагосодержание материала уменьшается с 0,12 кг вл/кг а.с.м. до 0,11 кг вл/ кг а.с.м.

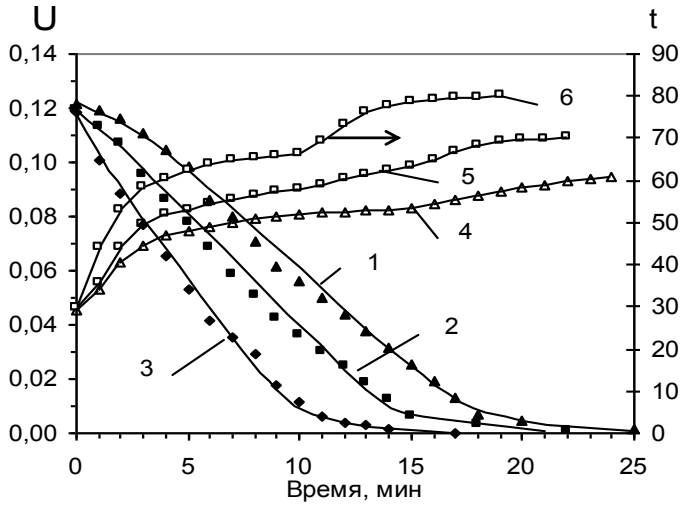


Рис. 4. Изменение влажности U [кг вл/кг а.с.м.] и температуры t [^{o}C] материала в процессе сушки. Температура воздуха в сушильной камере, ^{o}C: 1, 4 – 60; 2, 5 – 70; 3, 6 – 80. Средний размер частиц 70 мкм.

В период постоянной скорости сушки удаляется основное количество влаги. При этом температура материала не остается постоянной, а медленно повышается. При достижении влагосодержания материала ~0,01 кг вл/кг а.с.м. скорость сушки начинает уменьшаться, а темп нагрева материала увеличивается.

Увеличение температуры сушильного агента с 60 ^{o}C до 80 ^{o}C приводит к снижению времени сушки в ~1,5 раза. Повышение температуры воздуха свыше 90 ^{o}C нецелесообразно, так как наблюдается размягчение и слипание полимерных частиц. Анализ кривых сушки показывает, что до 85 % влаги удаляется в первый период сушки. Критическое значение влажности, соответствующее границе периодов постоянной и падающей скорости сушки составляет $U_{кр}$ ≈0,01 кг влаги на кг абсолютно сухого материала.

Такой двухстадийный процесс сушки полимерного порошка от органического растворителя является весьма эффективным и экологически безопасным, поскольку отработанный сушильный агент (воздух) не содержит паров органического растворителя.

Работа выполнена в лаборатории «Тепломассоперенос в химически реагирующих средах» НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

Список литературы:

1. К.В. Почивалов, А.М. Пронин, Л.Н. Мизеровский, А.Г. Липин, А.А. Афанасьева. Физико-химические основы процесса формирования фибриллярной структуры синтетической кожи методом селективной экстракции // Текстильная химия. – 1998. – № 3 (15). – С. 23–29.
2. Евсеев О.В., Липин А.Г. Переработка отходов полиэтилена в порошок в роторном диспергаторе // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – № 9. – С. 128–129.
3. Ю.М. Шкурин, А.Г. Липин, А.А. Липин. Сушка порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 4. – С. 101–103.
4. Ю.М. Шкурин, А.Г. Липин, А.А. Липин. Исследование свойств порошка полиэтилена как объекта сушки // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – Иваново, 2014. – Вып. 2. – С. 114–117.

АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ В УСЛОВИЯХ «ЗЕЛЕНОЙ» ХИМИИ

К.В. Кутонова, аспирант
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-536-861
E-mail: kseniakutonova@tpu.ru

Биарилы играют значительную роль в фармации и химии материалов. Несмотря на значительное число методов получения биарильных систем (радикальные реакции, реакция Гомберга-Бахмана и др.), реакция Сузуки заслуженно считается наиболее удобным в большинстве случаях способом [1]. Ранее было показано, что данный тип превращений может быть реализован в условиях «зеленой» химии – вода как растворитель [2], комнатная температура, отсутствие лигандов и небольшие загрузки катализатора или реакции в отсутствии галогенов. Тем не менее, известно очень малое число работ, удовлетворяющих сразу нескольким принципам «зеленой» химии [3-5].

Ароматические соли диазония признаны наиболее активными субстратами для реакций кросс-сочетания, в том числе в реакции Сузуки [6]. Их использование не требует жестких условий реакции, присутствия лигандов и оснований. Однако низкая стабильность известных диазониевых солей (хлориды, сульфаты) или их плохая растворимость в воде (тетрафторбораты) существенно ограничивает количество примеров реакции Сузуки в условиях «зеленой» химии.

Ранее нами были получены новые ароматические соли диазония – арендиазоний тозилаты (АДТ) [7], которые отличаются от ранее известных солей высокой

стабильностью, хорошей растворимостью в воде и высокой активностью в различных реакциях, в том числе в реакции Хека. Сочетание данных свойств АДТ позволяют успешно проводить реакции в водной среде в отсутствие органических со-растворителей [8].

Нами показано, что АДТ являются удобными субстратами для получения бифенилов с использованием арилтрифторборатов калия в присутствии 1 mol% ацетата палладия с высокими выходами соответствующих биарилов (рис. 1, табл. 1):

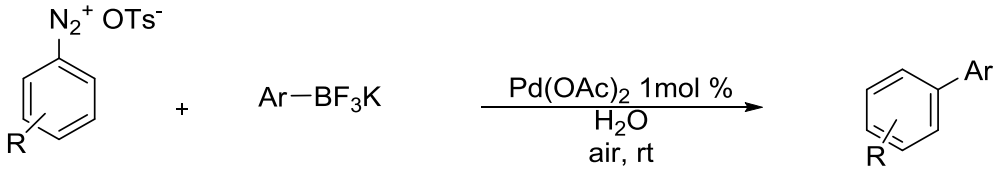
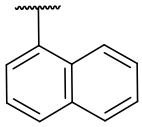


Рис. 1. Арилирование арентрифторборатов калия с использованием арендиазоний тозилатов.

Таблица 1. Арилирование арентрифторборатов калия с использованием арендиазоний тозилатов.

Номер	R_1	Ar	Время (ч)	Выход (%)
1.	4-NO_2	Ph	12	88[a]
				84
2.	2-NO_2	Ph	12	89
3.	3-NO_2	Ph	12	93
4.	4-Br	Ph	72[b]	86
5.	2-Br	Ph	12[b]	69
6.	4-NO_2		24	66
7.	4-OMe	Ph	72[b]	68
8.	2-OMe	Ph	12[b]	85

[a] реакция проводилась в атмосфере N_2; [b] в присутствии $Pd(OAc)_2$ 2 mol%

Реакция имеет общий характер – АДТ как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными заместителями успешно арилируют фенил- и нафтилтрифторбораты калия. С высокими выходами могут быть получены труднодоступные 2-замещенные бифенилы.

Таким образом, нами предложен уникальный мягкий метод проведения реакции Сузуки с использованием арендиазоний тозилатов – в воде в отсутствие органических растворителей, при комнатной температуре с низкими загрузками катализатора. Благодаря стабильности и безопасности АДТ, данный метод может быть масштабирован для синтеза значительных количеств целевых бифенилов.

Список литературы:

1. Bräse S. in Organometallics in Synthesis, Ed.: M. Schlosser, 2013, Wiley, Pages 777–1000.
2. Zhang G., Luan Y., Han X., Wang Y., Wen X., Ding C., Gao J. A palladium complex with functionalized β-cyclodextrin: a promising catalyst featuring recognition abilities for Suzuki–Miyaura coupling reactions in water // Green Chem. – 2013. – V. 15. – P. 2081–2085.
3. Nasrollahzadeh M., Sajadi S. M., Rostami-Vartooni A., Khalaj M. Journey on greener pathways: use of Euphorbia condylocarpa M. bieb as reductant and stabilizer for green synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles as reusable catalysts in the Suzuki and Heck coupling reactions in water // RSC Adv. – 2014. – № 4. P. 43477–43484.
4. Nehra P., Khungar B., Pericherla K., Sivasubramanian S. C., Kumar A. Imidazolium ionic liquid-tagged palladium complex: an efficient catalyst for the Heck and Suzuki reactions in aqueous media // Green Chem. – 2014. № 16. – P. 4266–4271.
5. Sun J., Fu Y., He G., Sun X., Wang X. Green Suzuki–Miyaura coupling reaction catalyzed by palladium nanoparticles supported on graphitic carbon nitride // Appl. Catal., B. – 2015. – V. 165. – P. 661–667.
6. Zarei A., Khazdooz L., Hajipour A. R., Rafiee F., Azizi G., Abrishami F. Suzuki-Miyaura cross-coupling of aryldiazonium silica sulfates under mild and heterogeneous conditions // Tetrahedron Lett. – 2012. – V. 53. – P. 406–408.
7. Filimonov V.D., Trusova M.E. Postnikov P.S. et. al. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures and synthetic applicability // Org. Lett. – 2008. – № 10. – P. 3961–3964.
8. Kutonova K.V., Trusova M.E., Postnikov P.S., Stankevich A.V., Filimonov V.D. Matsuda–Heck reaction with arenediazonium tosylates in water // Beilstein J. Org. Chem. – 2015. №. 11. P. 358–362.

СИНТЕЗ АРИЛГЛИКОЗИДОВ, СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ВАНИЛИНОВОГО СПИРТА

Д.Л. Аветян, студент гр. 4Д21
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: ave.dave@mail.ru

Арилгликозиды – малотоксичные и высокоэффективные природные соединения, выделяемые из растительного сырья, потенциально обладающие высокой биологической активностью, и привлекательные для применения в медицинской практике. К ним относятся некоторые производные ванилинового спирта, например, вещество 5 (ваниллолозид), обладающее широким спектром биологической активности [1].

В результате проведённойработы получены целевые вещества **4, 7, 8** [2] – структура которых подтверждена результатами ЯМР ^{1}H и ^{13}C.Стоит отметить, что вещество **7** ранее не было выделено из растительного сырья и будет исследовано на наличие фармакологической активности.

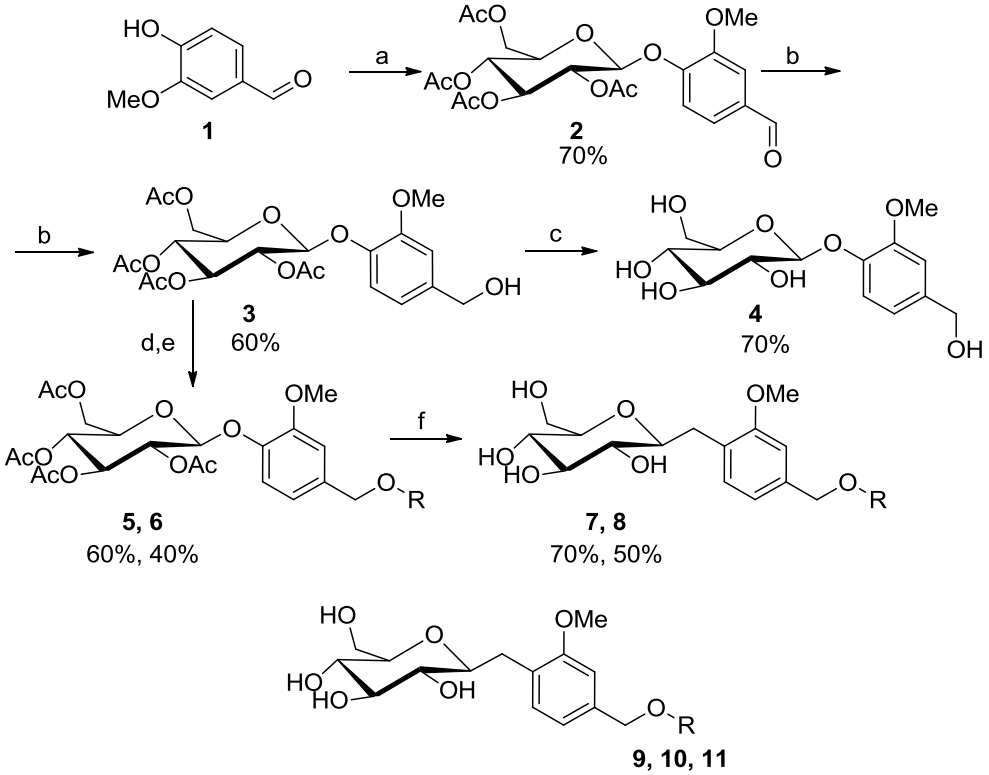


Рис. 2. Синтез целевых гликозидов: a) АБГ,Ag_2O, ванилин, хинолин, 2ч; b) $NaBH_4$, ЦТМАБ, $CHCl_3$, H_2O, 25-40°C, 4-6ч; c) MeOH, MeONa; d) PhOCl, 2 eq. Py, $CHCl_3$, 24ч; e) RCl, 2 eq. Py, $CHCl_3$, 24ч; f) HCl/EtOH/$CHCl_3$ (3:1:1), 24ч.

№ соединения	Структура соединения
5, 7	R= бензоил
6, e	R= диацетил-*транс*-кофеоил
8	R = *транс*-кофеоил
9	R = салицилоил
10	R = *транс*-кумароил
11	R = *транс*-ферулоил

Кроме того планируется повести синтез следующих соединений: 7-*О*-салицилоилваниллолозида **9**, 7-*О*-*транс*-кумароилваниллолозида**10**, 7-*О*-*транс*-ферулоилваниллолозида**11.**

Список литературы:

1. Argyropoulou A., Samara P., Tsitsilonis O., Skaltsa H. // *Phytother. Res.* – 2012. – № 26. – P. 1800.

2. Аветян Д.Л., Родин Б.А., Буянкина А.С. // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием – Томск: ТПУ, 2013 – Т. 2 – С. 14–16.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД КОМПОЗИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК

М.М. Васильева
М.В. Чубик, доцент
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: pr@tpu.ru

Загрязнение природных вод радиоактивными веществами вредно не только само по себе, но и тем, что приводит к повышенной радиоактивности водорослей, рыб и живых организмов, которые обладают способностью накапливать и концентрировать радиоактивные вещества [1].

Широкие применение находят сорбционные методы очистки воды от трансурановых элементов. Данные методы позволяют очистить сточные воды до необходимого уровня активности [2].

Предпосылками для данных исследований является актуальная на данный момент проблема радиоактивного поражения экосистемы и биосферы в случае чрезвычайной ситуации, а также обезвреживание, захоронение и утилизация радиоактивных отходов, в том числе и промышленных стоков. Человечество нуждается во введении принципиально новых, рациональных и экономически выгодных технологий для выполнения задач обезвреживания радиоактивных отходов. Первым этапом в разработке такой технологии является исследование сорбционных особенностей материалов и выявление наиболее эффективного сорбента.

Цель данной работы заключается в исследовании сорбционных свойств биосорбената для возможного создания принципиально нового, композитного сорбента на основе наночастиц оксидов металлов культивированных с мицелием плесневых грибов рода Aspergillus niger.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение композитного сорбента на основе мицелия плесневых грибов рода *A.niger* и наночастиц оксида меди и нанотрубок оксида титана;
2. Изучение структуры роста сорбента и осаждения наночастиц на мицелий;
3. Изучение сорбционной активности сорбента в промышленных водах.

Для изучения структуры роста и культивации мицелия с наноматериалом использовали сканирующую электронную микроскопию. Исследования проводились в лаборатории МИНОЦ на базе НИ ТПУ, Института природных ресурсов. Полученные снимки наглядно доказывают успешное осаждение нанотрубок и наночастиц на мицелий.

Кинетические исследования проводились путем изменения навески сорбента, в то время как концентрация оставалась неизменной. Для разрушения агломератов применяли ультразвуковую диспергацию. Время контакта сорбента с раствором составляло не менее 24 часов. По окончании процесса сорбции замерялась массовая концентрация уранил-ионов.

Исследования свойств сорбента проводились на пробах технологических сточных вод предприятия по переработке радиоактивного сырья.

Таким образом, в ходе кинетических исследований были определены наиболее эффективные сорбенты. Проведенный анализ сорбции композитным сорбентом уранил ионов в сточных водах предприятия по переработке радиоактивного сырья

показывает, что биосорбент на основе наночастиц оксида меди имеет наиболее высокую степень сорбции, которая составляет 87,35% в отличие от сорбента на основе оксида титана 66,31%, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость степени сорбции (S,%) в водной среде стока завода (масса сорбента 1г. (влажного веса).

	Масса сорбента, г	1	2	3	4	5	Средняя концентрация уранил-иона, мкг/л	Степень сорбции, %
Сток завода		749,5	751	751,3	745,5	747,5	748,96	
A.niger + TiO_2	1	253,1	251,6	249,9	252,3	252,3	252,27	66,31
		252,8	254,2	251,6	253	251,9		
A.niger + CuO	1	93,8	94,1	92,53	92,85	93,09	94,69	87,35
		96,7	96,2	96,6	95,67	95,4		

Список литературы:

1. X. Mingze; W. Guodong et al. Titanate Nanotubes as a Promising Absorbent for High Effective Radioactive Uranium Ions Uptake // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – V. 12. – № 8. – P. 6374–6379.

2. А.А. Боголепов, Г.Н. Пшинко, Б.Ю. Корнилович. Влияние комплексообразователей на процессы сорбционной очистки вод, содержащей уран // Химия и технология воды. – 2007. –Т. 29. – № 1. – С. 18–26.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗО-24-КРАУН-8

И.И. Довгий[1], к.х.н., доц.,
Л.В. Губа[1], ассистент,
А.Ю. Ляпунов[2], к.х.н., с.н.с.,
И.А. Ушаков[3], инженер каф. 23,
[1]Севастопольский государственный университет,
299015, г.Севастополь, ул.Курчатова, 7
[2]Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
65080, Украина, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86
[3]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

Исследованию извлечения цезия сорбентами на основе краун-эфиров посвящен ряд работ [1-4]. Авторами предлагаются различные краун-эфиры, способы получения сорбентов и условия для извлечения цезия. Известна возможность количественного экстракционного извлечения цезия из водно-спиртовых растворов

в присутствии пикриновой кислоты [5] раствором дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8) в дихлорметане.

Ранее кинетические и термодинамические особенности извлечения цезия сорбентами на основе 4,4'(5')ди-*трет*-бутилбензо-18-краун-6 импрегнированного в матрицу на основе сополимера акрилонитрила и акриловой кислоты с акриламидом и *N,N'*-метилендиакриламидом изучались египетскими учеными [4]. Исследователи использовали РАО с активностью ^{137}Cs порядка 25 кБк/л в которых добавлялся природный изотоп до концентрации в исходном растворе 50 мг/л. Поэтому в работе не представлены данные изотерм сорбции, также исследование проводили на образце сорбента с одной концентрацией краун-эфира (в работе не приводится ее оценка), поэтому нет данных о влиянии концентрации краун-эфира на физико-химические закономерности извлечения.

Нами описана методика получения сорбента на основе ДБ24К8 [6]. Данный сорбент был получен иммобилизацией ДБ24К8 без ковалентного связывания (импрегнированием) в полимерный неионогенный носитель «Поролас-Т», который представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола. Также были изучены влияние компонентов раствора (природа и концентрация спирта, концентрация пикриновой кислоты) и pH на извлечение цезия [7].

В настоящей работе изучались физико-химические закономерности извлечения цезия, а именно, кинетические закономерности извлечения в статических условиях, зависимость равновесных параметров извлечения от концентрации цезия в растворе (изотермы сорбции) при различной концентрации краун-эфира в сорбенте.

Ввиду больше количества экспериментов по извлечению цезия, изучение общих закономерностей нами проводится изучение экспериментов на природном изотопном составе – ^{133}Cs единственный природный изотоп. Далее мы планируем проверить воспроизводимость полученных результатов при максимальных параметрах извлечения на радиоактивном изотопе. Такая схема уже использовалась нами ранее при изучении извлечения стронция [8].

Для исследования кинетики сорбции использовались исходные растворы цезия с концентрацией 15 мг/л, пикриновой кислоты 0,01 моль/л и 20% об. этанола. Спустя 4, 8, 16, 24, 32 и 48 часов растворы отфильтровывали и измеряли концентрацию цезия.

При изучении изотерм сорбции готовились исходные растворы с различным содержанием цезия в диапазоне 3-70 мг/л, концентрацией пикриновой кислоты 0,01 моль/л, объемной долей этилового спирта 20% об. Извлечение проводили в равновесных условиях (48 часов).

Коэффициент распределения рассчитывали по формуле:

$$K_p = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m}, \text{ мл/г}$$

где C_0 – концентрация цезия в исходном растворе, мг/л; C – концентрация цезия в растворе после сорбции, мг/л; V – объем исходного раствора, взятого на сорбцию, мл; m – масса сорбента, взятого на сорбцию, г, отношение V/m = 100 мл/г постоянно во всех экспериментах.

Исследование кинетики сорбции (рис. 1) показало, что за первые 4 часа извлекается около 60% цезия от максимального насыщения сорбента, а равновесие процесса сорбции достигается в течение 2 суток.

При исследовании изотерм сорбции (рис. 2) коэффициент распределения, значительно изменяется с уменьшением равновесной концентрации цезия в растворе. Т.е. извлечение на уровне 1-5 ppm происходит более полно, чем при более высоких концентрациях.

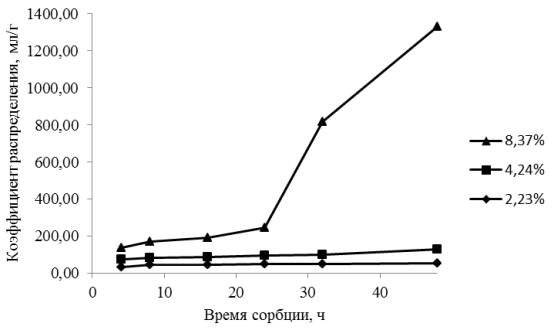


Рис. 1. Графики зависимости коэффициента распределения цезия от времени проведения процесса, для сорбентов с различным содержанием ДБ24К8.

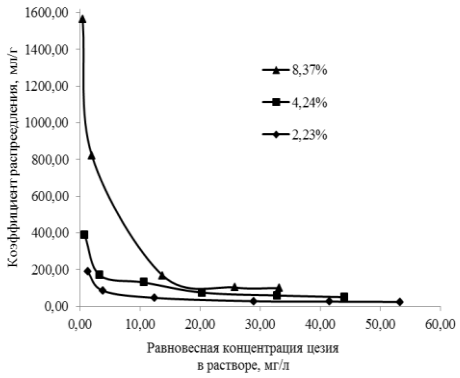


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения цезия от равновесной концентрации в растворе (изотермы сорбции для сорбентов с различным содержанием ДБ24К8).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства города Севастополя в рамках научного проекта № 14-43-01005 «р_юг_а».

Список литературы:

1. Hayashita T., White J.C., Lee J.C., Bartsch R.A. Effect of Ring-Size Variation within Dibenzocrown Ether Resins upon Ion-Pair Sorption of Alkali-Metal Cations from Aqueous and Aqueous Methanol Solutions // Separation Science and Technology. – 1993. – V. 28. – № 17-18. – P. 2607–2620.

2. Awual M.R., Suzuki S., Taguchi T., Shiwaku H., Okamoto Y., Yaita T. Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbents // Chemical Engineering Journal. – 2014. – V. 242. – P. 127–135.

3. Shamsipur M., Rajabi H.R. Flame photometric determination of cesium ion after its preconcentration with nanoparticles imprinted with the cesium-dibenzo-24-crown-8 complex // Microchimica Acta. – 2013. – V. 180. – P. 243–252.

4. Attallah M.F., Borai E.H., Allan K.F. Kinetic and thermodynamic studies for cesium removal from low-level liquid radioactive waste using impregnated polymeric material // Radiochemistry. – 2009. – V. 51. – № 6. – P. 622–627.

5. Vibhute R.G., Khopkar S. M. Solvent extraction separation of cesium with dibenzo-24-crown-8 from picrate solution // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1991. – V .152. – №2. – P. 487–496.

6. Губа Л.В., Довгий И.И., Ляпунов А.Ю. Получение нового сорбента на основе эндорецептора дибензо-24-краун-8 // Ученые записки Таврического национального

университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2013. – Т. 26 (65). – № 1. – С. 306–311.

7. Губа Л.В., Довгий И.И., Ляпунов А.Ю. Извлечение цезия сорбентом на основе дибензо-24-краун-8. Изучение влияния высаливающих добавок и pH раствора (в печати) // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – №2/2. – С. 58–63.

8. Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu. Sorption of strontium by the endoreceptor dibenzo-18-crown-6 immobilized in a polymer matrix // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2015. – V. 303. – № 3. – P. 1927–1931.

ДЕКОРАТИВНО-ОБЛИЦОВОЧНЫЕ ПЛИТКИ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОБОЯ

О.В. Казьмина, профессор
Д. Зоригт, студент гр.154Г31
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: zorigt@tpu.ru

В настоящее время проблема переработки стеклобоя очень актуальна. С одной стороны, на получение стекла затрачиваются материальные и энергетические ресурсы, поэтому экономически выгодно использовать его вторично. С другой стороны, не переработанный стеклобой загрязняет огромные территории земли. Необходимо учитывать, что стекло отличается высокой стойкостью и способностью не разрушаться под воздействием атмосферы. Если органические отходы полностью разлагаются через 1-3 года, полимерные материалы – через 5-20 лет, то стекло способно сохраняться без разрушений столетиями. В настоящее время стеклобой занимает более 10 % от общего количества бытовых отходов.

Стеклобой можно подразделить на два вида – первичный и вторичный. Первичный образуется на производстве различных стеклоизделий. Вторичный стеклобой – это бытовые и промышленные отходы предприятий, которые не изготавливают изделия из стекла. Также стекла отличаются по составу и цвету. Основными видами стеклобоя являются листовое бесцветное стекло, тарное зеленое, коричневое и полубелое [1]

Существуют различные направления утилизации стеклобоя. Традиционно отходы стекла используют при строительстве дорог, в производстве керамических материалов и пеностекла. В данной работе рассмотрен вариант утилизации стеклобоя для получение на его основе декоративно-облицовочных плиток.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) Разработка состава смеси для получения плитки.
2) Выбор режима термообработки.
3) Сравнительный анализ различных способов получения плитки

В качестве объекта исследования выбраны силикатные стекла, которые наиболее часто встречаются в отходах. Химический состав стекол по массовым долям компонентов [2] представлен в таблице 1. Для определения теплового режима переработки стекла проведен сравнительный анализ основных свойств. Результаты

расчета показателей, характеризующих данные стекла, проведенные с помощью программы GlassProp, приведены в таблице 2. Установлено, что значения температуры размягчения и термический коэффициент линейного расширения, которые особенно важны при получении декоративно-облицовочных плиток, отличаются друг от друга не более чем на 10 %. Это означает, что при охлаждении плиток не будут возникать напряжения, которые могут привести к растрескиванию.

Таблица 1. Составы исследуемых стекол.

№	Обозначение стекла	Содержание оксидов, мас. %							
		SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	Na2O	SO3	Cr2O3	CaF2
1	ЗТ-1	71	2,7	0,8	11	14	0,3	0,2	–
2	КТ-1	71,4	2,8	0,5	11	14	0,3	–	–
3	БТ-1	72	2,4	0,1	11	14	0,5	–	–
4	Молочное	64,11	9,17	–	2,69	16,25	0,3	–	6,48

Таблица 2. Расчитанные свойства стекол.

№	Обозначение стекла	Свойства					
		Плотность, г/см^3	КТР 10^{-7} * град$^{-1}$	$T_{Литтл.}$	$T_{разм.}$	Длина стекла	Индекс кристаллизации
1	ЗТ-1	2,531	93,2	723	609	795	1
2	КТ-1	2,517	92,9	724	610	795	1
3	БТ-1	2,509	92,6	722	608	794	1
4	Молочное	2,640	106,3	731	586	998	22

В данной работе рассмотрены два варианта получения декоративно-облицовочных плиток на основе стеклобоя:

1) из порошка стеклобоя и песка (на непрозрачной подложке);
2) на плитках листового стекла (на прозрачной подложке).

Технологическая схема получения плиток на прозрачной матрице включала следующие операции: на предварительно очищенное листовое стекло наносили контур изображения, засыпали по контору цветной стекольной крошкой, прорисовывали по краям специальной краской и спекали в печи. Готовый образец доставали после полного остывания печи.

Технологическая схема получения плиток на непрозрачной матрице: подготовка стеклобоя, смазывание формы глиняным шликером, засыпка на подложку стеклобоя различного цвета, спекание в печи.

Температурный режим получения плиток представлен на рисунке 1, максимальная температура составила 850 градусов с выдержкой 20 минут.

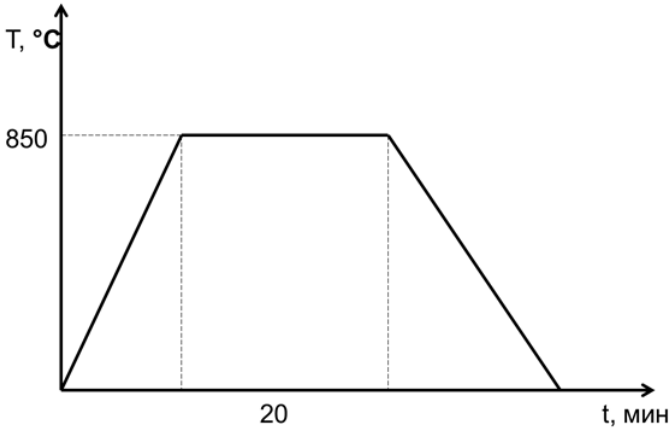


Рис. 1. Полученные образцы представлены на рисунках 2-4.

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

По результатам проделанной работы сделаны следующие выводы:

– Разработан состав для получения декоративно-облицовочной плитки на непрозрачной подложке. Композиция включает песок и стеклобой в соотношении 1:9 соответственно. Время выдержки при максимальной температуре 850 оС составляет 15 минут.

– Композиция для получения декоративно-облицовочной плитки на прозрачной подложке включает: листовое стекло (90 мас. %), легкоплавкое (0,9 мас. %), жидкое стекло (0,1 мас. %) и крошку цветного стекла. Время выдержки при максимальной температуре 760 оС составляет 15 минут.

– Полученные декоративно-облицовочные плитки рекомендованы для наружной и внутренней облицовки стен зданий различного назначения, для изготовления декоративно-художественных панно.

Список литературы:

1. Казьмина О. В., Беломестнова Э.Н., Дитц А.А. Химическая технология стекла и ситаллов: Учебное пособие. – Томск : ТПУ, 2012. – 184 с.

2. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛА И БЕНЗОКСАЗОЛА

Е.С. Сухинина, студент,
Я.В. Другова, студент,
Т.Т.Х. Нгуен, студент,
М.Е. Трусова, к.х.н.,инженер-исследователь,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: elena.suhinina.93@mail.ru

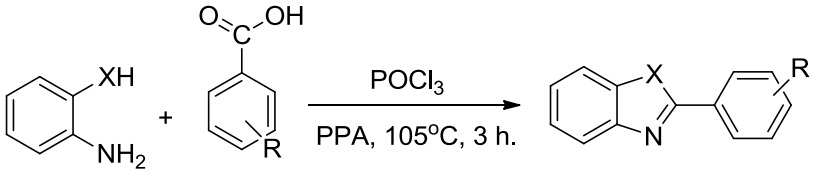
Производные бензимидазола и бензоксазола обладают высокой биологической активностью как противоопухолевые, противовирусные, противогрибковые, антиоксидантные, противоязвенные, антигистаминные средства [1,2].

В настоящее время производные бензилмидазола и бензоксазола представляют большой интерес в области фармацевтики, так как являются ингибиторами фруктозы-1,6-бифосфатазы в реакции конденсации бензолсульфонамидовбензоксазола, показывая хорошую фармокинетическую активность [3], ингибиторамилипоксигеназы [4]. Кроме того, многие азопроизводные бензилмидозола обладают антибактериальной и антимикробной активностью [5]. Использование в качестве субстрата солей диазония производных аминофенилбензолксазола приводит к увеличению противовоспалительных свойств препаратов [6].

Целью нашего исследования является получение производных бензоксазолов (БО) и бензимидазолов (БИ), с последующим введением их в реакцию азосочетания.

Научной группой профессора В.К. Чайковского [7] был разработан простой и эффективный метод синтеза широкого ряда амино-производныхбензимидазола и бензоксазола методом конденсации ароматических карбоновых кислот с соответствующими ароматическими аминофенолами и фенилендиаминами в присутствии полифосфорной кислоты, пентоксида фосфора и добавками $POCl_3$.

По этой методики нами синтезированы новые производные бензоксазола и бензимидазола с донорными заместителями по следующей схеме:



X=N, O

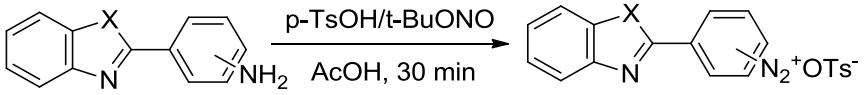
X=N; R= 2-OMe (31%);
X=N; R= 4-CH_3 (62%);
X=N; R= 4-NH_2 (80%);
X=O; R= 2-OMe (41%);
X=O; R= 4-CH_3 (27%);
X=O; R= 4-NH_2 (83%)
X=O; R = 4-OH (45%)
X=O; R = 4-OMe (58%)
X=O; R = 4-NO_2 (33%)

Реакция протекает при температуре 80-90 ^{0}C в течение 30 мин в присутствии о-фенилендиамина (или о-аминофенола), соответствующей карбоновой кислоты и полифосфорной кислоты. Далее температуру повышали до 120 °C и постепенно прибавляли полифосфорную кислоту. Полученный продукт промывали на фильтре насыщенным раствором Na_2CO_3.

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ. Температуру плавления веществ определяли на столике Кофлера. Доказательство структуры полученных соединений проводилось методами ГХ-МС, ЯМР ^{1}H,^{13}C.

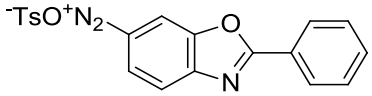
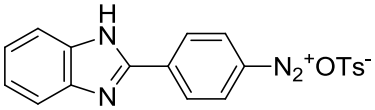
Научной группой Филимонова В.Д. [8] был предложен способ получения стабильных арендиазоний тозилатов в уксуснокислом растворе, по предложенной методике арендиазоний тозилаты получаются с высокими выходами.

Диазотирование полученных производных бензоксазола и бензилмидазола проводили по схеме:

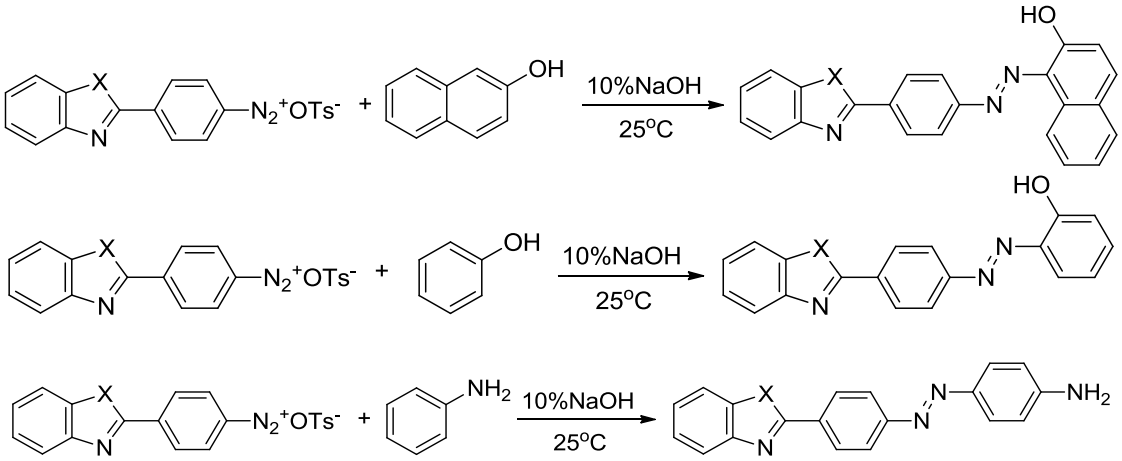


Как и в предложенной методике [8] диазотированиеаминопроизводных БО и БИ протекало в уксуснокислом растворе в присутствии трет-бутилнитрита и п-толуолсульфокислоты.

Таблица 2. Выходы продуктов.

Продукты	Выход, %
	64
	50

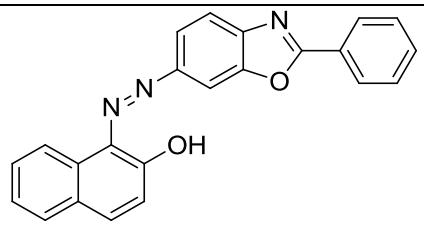
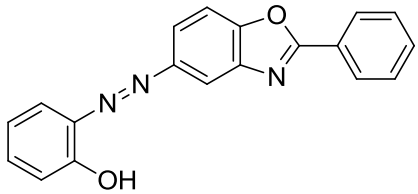
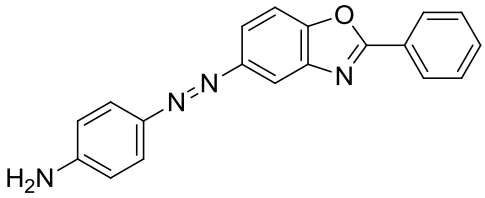
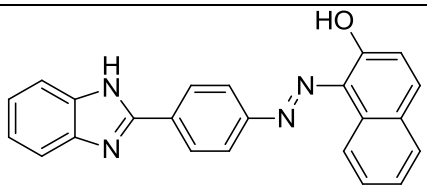
Структуру полученных солей диазония доказывали методами ИК-и ЯМР ^{1}H - спектроскопии. Полученный продукты стабильны и невзрывоопасны, а также представляют интерес как самостоятельные флуорофоры. Данные соли диазония вступают в реакцию азосочетания по ниже приведенным схемам:



Азосоединения синтезировали по реакции арендиазоний тозилатов производных бензоксазола и бензимидазола с β-нафталом (фенолом или анилином) в щелочной среде при 25°С. После полной конверсии диазониевой соли реакционную массу

доводили до нейтральной среды постепенным добавлением концентрированной хлороводородной кислоты. Выделившийся осадок отфильтровывали.

Таблица 3. Свойства полученных продуктов.

Продукты	Выход, %	Цвет осадка	Температура плавления, ^{o}C
	49	красный	172-174
	52	желтый	179-181
	26	коричневый	158-160
	54	красный	183-186

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ. Температуру плавления веществ определяли на столике Кофлера. Строение и чистота полученных продуктов подтверждена данными ЯМР ^{1}H и ^{13}C, ИК-спектроскопии и методами ГХ-МС.

Полученные продукты представляют ценность в производстве азокрасителей.

Список литературы:

1. Sreena K., Ratheesh R., Rachana M., Poornima M., Shyni C.Synthesis and Anthelmintic Activity of Benzimidazole Derivatives // HYGEIA. – 2009. – №. 1. – С. 21–22.

2. Misra P., Shanmugasundaram P., Chaudhary R., VijeyA.M. Synthesis of 2-phenyl benzimidazole derivatives and their schiff bases as possible antimicrobial agents // RJC. – 2010. – № 1. – P. 51–54.

3. Lai C., Rebecca J., Daly M., Fry E., Hutchins C., Abad-Zapatero C., Thomas von Gelder. Benzoxazolebenzenesulfonamides as allosteric inhibitors of fructose-1,6-bisphosphatase // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2006. – V. 16. – P. 1807–1810.

4. Neochoritis C., Zarganes-Tzitzikas T., Tsoleridis C., Stephanidou-Stephanatou J., Kontogiorgis C., Hadjipavlou-Litina D., Choli-Papadopoulou T. One-pot microwave assisted synthesis under green chemistry conditions, antioxidant screening, and cytotoxicity assessments of benzimidazole Schiff bases and pyrimido [1,2-a] benzimidazol-3(4H)-ones // Eur. J. of Med. Chem. – 2011. – V. 46(1). – P. 297–306.

5. Carella A., Centore R., Sirigu A., Tuzi A., Quatela A., Schutzmann S., Casalboni M. Second order nonlinear optical performances of polymers containing imidazole and benzimidazole chromophores / /Macromol. Chem. Phys. – 2004. – V. 205. – P. 1948–1954.

6. Jilani J., Shomaf M., Alzoubi K. Synthesis and evaluation of mutual azo prodrug of 5-aminosalicylic acid linked to 2-phenylbenzoxazole-2-yl-5-acetic acid in ulcerative colitis // Drug Design, Development and Therapy. – 2013. – V. 7. – P. 691–698.

7. Нгуен Х.М.,Чайковский В.К., Нгуен Т.Т.Х. Способ получения производных бензимидазола и бензоксазоласодержащих иод в молекулах // Заявка на изобретение № 2013103310. Приоритет от 24.01.13.

8. Постников П.С., Трусова М.Е. и др. Арилдиазонийтозилаты как новые эффективные агенты ковалентной прививки ароматических группк углеродным оболочкам металлических наночастиц // Российские нанотехнологии. – 2010.– № 7. – С. 15–16.

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРНЫМ СИНТЕЗОМ СЖИГАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

В.А. Новиков, ассистент,
В.А. Лавров, студент гр. 2-ФТ-5М,
Самарский государственный технический университет, 443100, г.Самара, ул.Молодогвардейская,244,
тел.(846)-242-28-89
E-mail: vladislav_novyi@mail.ru

Каталитическое окисление монооксида углерода (CO) – процесс широко применяемый в различных отраслях промышленности таких как: очистка выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, получение чистых (не содержащих в своем составе CO) газов, очистка газообразных отходов нефтехимических и металлургических производств. Окисление CO – одна из стадий во многих важных производственных процессах, таких как производство метанола и синтез – газа [1, 2].

Низкотемпературное окисление CO на катализаторах, является одним из путей решения проблемы очистки воздуха и снижения выбросов в атмосферу от автомобилей. При холодном запуске автомобиля происходит выделение в атмосферу CO и углеводородов. Примерно 90% всех токсичных выбросов от автомобильного транспорта происходят во время холодного пуска [3-5]. Монооксид углерода является токсичным и вредным загрязнителем воздуха. Его влияние распространяется не только на человека, но также на растительный и животный миры и косвенно увеличивает глобальное потепление. Проведенные исследования

показали, что в развитых странах основным источником CO (около 64%), являются выхлопные газы автомобилей. Современные автомобильные катализаторы имеют в своем составе металлы платиновой группы: Pt, Pd, Rh. Катализаторы из благородных металлов обладают высокой эффективностью, являются устойчивыми к воздействию влаги, но, как правило, требуют для эффективной работы температуру выше 100 ° C [6, 7].

Растущие цены на благородные металлы, небольшой срок эксплуатации автомобильных катализаторов и рост числа автомобилей мотивирует производителей автомобилей уменьшать содержание драгоценного металла в катализаторах или найти замену для благородных металлов. Разработка активных и стабильных катализаторов не содержащих в своем составе благородных металлов является одной из актуальных задач современной науки. Одним из современных методов получения высокоэффективных катализаторов низкотемпературного окисления CO, не содержащих в своем составе металлов платиновой группы, являются самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [8-13], и растворный синтез сжиганием (РСС) [14-19].

Растворный синтез сжиганием позволяет получить оксидные катализаторы в виде наноразмерных порошков (размер частиц менее 100 нм), которые обладают очень высокой каталитической активностью при температуре окружающей среды. Одним из таких катализаторов является медно-хромовая шпинель $CuCr_2O_4$. Данный катализатор был успешно получен растворным синтезом сжигания. На рисунке 1 представлен результат рентгенофазового анализа продуктов синтеза.

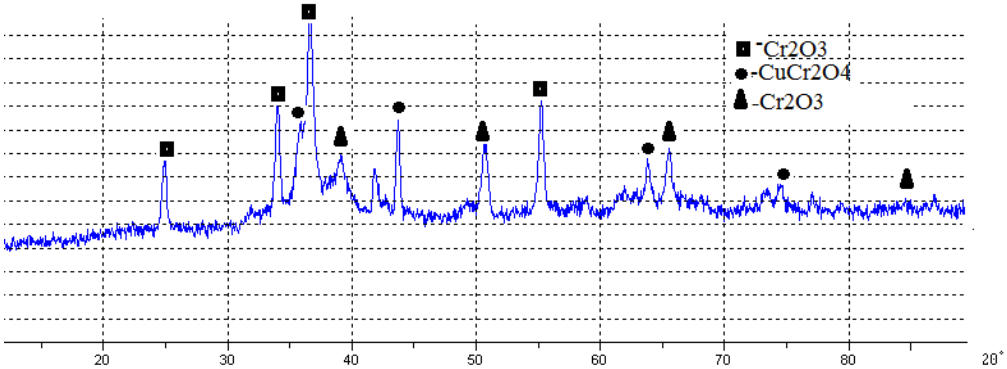


Рис. 1. Рентгенограмма продуктов синтеза.

Список литературы:

1. A.A. Gokhale, J.A.Dumesic, M.J. Mavrikakis // Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 1402.

2. L.L. Wang, L.M. Yang, Y.H. Zhang, W. Ding, S.P. Chen, W.P. Fang, Y.Q. Yang, Fuel Process Technol. – 2010. – V. 91. – P. 723.

3. M. Shelef, R. W.McCabe // Catal. Today. – 2000. – V. 62. – P. 35.

4. G. Lenaers // Sci. Total Environ. – 1996. – V. 139. – P. 189–190.

5. R.C. Rijkeboer // Catal. Today. – 1991. – V. 11. – P. 141.

6. D. L. Trimm, Z. I. Önsan // Catal. Rev. Sci. Eng. – 2001. – V. 43. – P. 31–84.

7. S.H. Oh, G.B. Hoflund // J. Catal. – 2007. – V. 245. P. 35–44.

8. G. Xanthopoulou // Applied Catalysis A. – 1999. – V. 182 (2). – P. 285–295.

9. G. Xanthopoulou // Applied Catalysis A. – 1999. – V. 187 (1). – P. 79–88.

10. G. Xanthopoulou // Chemical Engineering and Technology. – 2001. – V. 24 (10). – P. 1025–1034.
11. G. Xanthopoulou // Applied Catalysis A. – 1999. – V. 185. – P. 185–192.
12. G. Xanthopoulou // Applied Catalysis B. – 1998. – V. 19. – P. 37–44.
13. G. Xanthopoulou, G.A.Vekinis // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2010. – V. 12 (1). – P. 17–21.
14. P. Bera, K.C. Patil, V. Jayaram, G.N. Subbanna, M.S. Hegde // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2008. – V. 12. – P. 44–50.
15. G. Xanthopoulou, S. Varitis, K. Karanasios, G. Vekinis // SHS Journal. – 2014. – V. 23 (2). – P. 92–100.
16. K. Karanasios, G. Xanthopoulou, G. Vekinis, L. Zoumpoulakis // 2014. – V. 23. (4). – P. 221–229.
17. M. Piumetti, D. Fino, N. Russo // Applied Catalysis B. – 2015. – V. 163. – P. 277–287.
18. C.-F. Yan, H. Chen, R.-R. Hu, S. Huang, W. Luo, C. Guo, M. Li, W. Li // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. (32). – P. 18695–18701.
19. L.H. Reddy, G.K. Reddy, D. Devaiah, B.M. Reddy // Applied Catalysis A. – 2012. – V. 445–446. – P. 297–305.

СТИМУЛИРОВАНИЕ ПРОДУКЦИИ ПИОЦИАНИНА БАКТЕРИЕЙ PSEUDOMONAS AERUGINOSA

Д.Н. Токарева, магистрант гр. 4ГМ31,
К.А. Худеева, студент гр. 4Д10
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,
тел.(3822)-563-861
E-mail: tokarevadarya328@mail.ru

В современной медицине антибиотики занимают особое место. Их специфичность заключается в высокой физиологической активности даже в очень низких концентрациях по отношению к определенным группам микроорганизмов (вирусам, бактериям, грибам, водорослям, простейшим) или к злокачественным опухолям [1]. К сожалению, многие распространенные антибиотикисо временем теряют свою активность вследствие формирования у бактерий резистентности к ним. Перспективной антибиотической субстанцией является соединение феназинового ряда – пиоцианин (PYO), темно-синий пигмент, продуцируемый бактерией Pseudomonasaeruginosa в процессе естественной жизнедеятельности.

Для любого промышленного производства важными являются критерии эффективности технологии. Увеличение/уменьшение продукции пиоцианина зависит не только от происхождения бактериального штамма, но и от условий культивирования продуцента (pH, аэрация, температура, состав питательной среды).

Условия, искусственно создаваемые для развития микроорганизма, можно легко варьировать и контролировать, что позволяет определять роль и влияние отдельных факторов среды на рост и развитие продуцента. На способность проявлять антибиотические свойства микроорганизмов влияет сложный комплекс условий культивирования [1].

Поэтому целью данной работы стало определение условий стимулирования продукции пиоцианина бактерией Pseudomonasaeruginosa.

P. aeruginosa, известная так же как синегнойная палочка, относится к условно-патогенным микроорганизмам. Температурные границы роста от 5-7 до 41°С (оптимум 25-37°С). Сохраняет жизнеспособность в растворах со значениями pH от 4,5 до 9,0, оптимальный диапазон pH – 7,2-7,5 [2]. P. aeruginosa продуцирует характерные феназиновые пигменты, в том числе пиоцианин (окрашивает питательную среду в сине-зеленый цвет), пиовердин (желто-зеленый и флуоресцентный), и пиорубин (бурый). Также известны и беспигментные штаммы этого вида [3].

Пиоцианин представляет собой активное окислительно-восстановительное соединение и изменяет цвет в зависимости от pH среды и степени окисления [4].

В работе использовали непатогенный пигментообразующий штамм Pseudomonasaeruginosa. Данный штамм продуцирует пиоцианин в достаточном количестве, чтобы изучить влияние различных факторов на его продукцию, а также для его выделения в кристаллическом виде. Штамм претерпел ряд пересевов, однако, способности продуцировать пиоцианин при этом не утратил.

Синтез пиоцианина в основном зависит от содержания источников углерода и азота в питательной среде[5]. Однако наличие некоторых ионов может существенно снизить или повысить выход пигмента. В литературных источниках нет единого мнения о влиянии тех или иных элементов на накопление биомассы бактерии P. aeruginosau на биосинтез пиоцианина.

Кривая роста микроорганизма дает полное представление об изменении роста культуры во времени, а по её типу в известной мере можно судить о процессах, лежащих в основе регуляции, изменения популяции.

В настоящее время известно, что характерное приращение оптической плотности в инокулированной питательной среде свидетельствует о размножении в ней микроорганизмов. Высокий уровень корреляции оптической плотности с количеством микробных тел позволяет опосредованно «кривую роста оптической плотности» называть «кривой микробного роста», представленной в виде графиков приращения оптической плотности на каждом шаге измерения [6].

Одной из главных задач нашего исследования стал подбор питательной среды, стимулирующей производство пиоцианина. Для этого был составлен ряд сред. В качестве главных источников углерода были выбраны различные аминокислоты, глюкозу и глицерин с присутствием в питательной среде ионов Mg, K, Ca, Fe, PO_4, SO_4.

Качественный состав сред и концентрация пиоцианина, выделившегося через трое суток культивирования, представлены в таблице 1. Культивирование проводили при 32°С, в течение 7 суток при постоянном перемешивании, без дополнительной аэрации. Перемешивание производилось на термостатируемом шейкере ST-3.

Концентрацию пиоцианина определяли методом фотометрии на спектрофотометре СФ-102. Оптическую плотность супернатанта определяли при длине волны 690 нм. Далее рассчитывали концентрацию пигмента по формуле (1).

$$C = M \cdot \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \qquad (1)$$

где: С – концентрация вещества в растворе, мг/мл; М – молярная концентрация (M_{PYO} =210 г/моль); А – оптическая плотность поглощающего вещества; ε – молярный коэффициент поглощения (для пиоцианина ε_{690}=3400 моль$^{-1}$ л см$^{-1}$); l – длина оптического пути (толщина кюветы – 1см).

Таким образом, были определены два наиболее продуктивных и экономически выгодных состава сред, концентрация пиоцианинав которых оказалась максимальной. Среды № 13 и 18 были выбраны для дальнейших исследований. В качестве стандарта сравнения выбрана коммерческая питательная среда ГРМ – бульон (среда №1).

Сравнивая три характеристики (накопление биомассы, биосинтез антибиотика и продуктивность клеток), можно сделать вывод о том, на какой стадии развития P. aeruginosaпродуцирует максимальное количество антибиотика [1].

Для получения кривой роста сначала был построен градуировочный график трехсуточной культуры (зависимость колониеобразующих единиц (КОЕ) от оптической плотности культуральной жидкости), затем проведены динамические измерения оптической плотности инокулята через равные промежутки времени при длине волны фотометрирования 580 нм. Контроль оптической плотности велся на спектрофотометре СФ-102.

Таблица 1. Качественный состав сред

№	Состав сред	Концентрация пиоцианина, мг/мл
1	**ГРМ - бульон**	**0,042**
2	ГРМ + Glu	0,022
3	ГРМ + Met	0,041
4	ГРМ+ Ala+Leu+Gly	Нет характерной окраски
5	ГРМ +Val	0,058
6	Глюкоза + NH_4Cl + K_2HPO_4, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaCO_3$	0,003
7	Среда №6 + Glu	Нет характерной окраски
8	Среда №6 + Met	0,001
9	Среда №6 + Ala+Leu+Gly	0,003
10	Среда №6 + Val	Нет характерной окраски
11	Глицерин + K_2HPO_4 +$MgSO_4 \cdot 7H_2O$+$FeSO_4$+Leu+Gly	Нет характерной окраски
12	Глицерин + K_2HPO_4 +$MgSO_4 \cdot 7H_2O$+$FeSO_4$+Ala	0,012
13	**Глицерин+K_2HPO_4+$MgSO_4 \cdot 7H_2O$+$FeSO_4$+Ala+Leu**	**0,126**
14	ГРМ+Глицерин+K_2HPO_4+$MgSO_4 \cdot 7H_2O$+$FeSO_4$+Leu+Gly	Нет характерной окраски
15	ГРМ+ Глицерин + K_2HPO_4 +$MgSO_4 \cdot 7H_2O$+$FeSO_4$ +Ala	0,077
16	ГРМ+Глицерин+K_2HPO_4+$MgSO_4 \cdot 7H_2O$+$FeSO_4$+Ala+Leu	0,092
17	Глицерин+K_2HPO_4 +$MgSO_4 \cdot 7H_2O$+$FeSO_4$+Ala+Leu+Gly	Нет характерной окраски
18	**ГРМ+ Ala + Leu**	**0,081**
19	ГРМ+ глицерин + K_2HPO_4, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4$	0,051

Таким образом, была построена кривая роста клеток P. aeruginosa. Кроме того, на протяжении всего роста культуры, продукцию пиоцианина определяли путем

измерения оптической плотности супернатантов при длине волны 690 нм (рис. 1, 2) [6].

Определив наиболее подходящий состав питательной среды и время культивирования микроорганизма, проводили выделение из культуральной жидкости и очистку пиоцианина.

Для выделения пиоцианина использовали экстракцию органическими растворителями. В работе использовали методику [7], однако в качестве растворителя был выбран хлористый метилен (менее токсичный и более летучий по сравнению с используемым в работе [7] хлороформом).

Чистоту полученного вещества определили с помощью ВЭЖХ (высокоэффективной жидкостной хроматографии) на компактном жидкостном хроматографе Agilent 1200 Compact LC, а также методом тонкослойной хроматографии (элюент: CH_2Cl_2:C_2H_5OH:C_6H_6 - 80:15:5). Температуру плавления продукта определяли на приборе MP50 MeltingPointSystem. $T_{пл}$ =133°C (лит. 133 °C [8]).

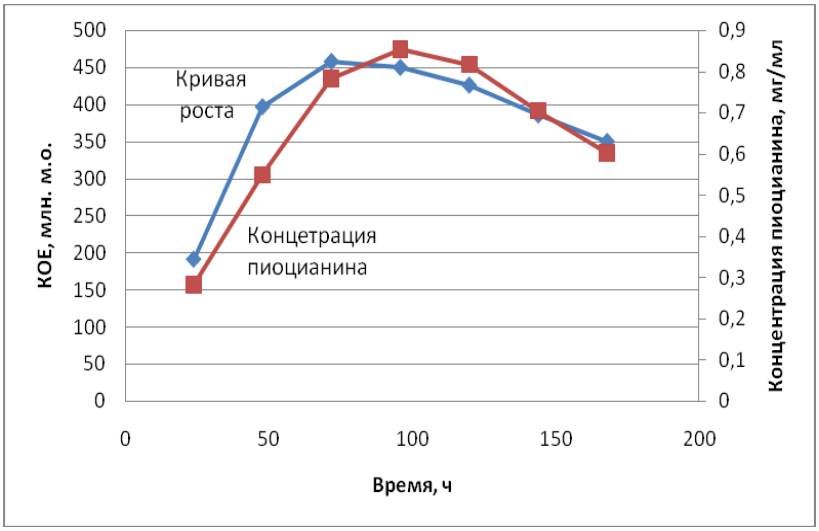


Рис. 1. График корреляции роста культуры и выделения пиоцианина в зависимости от времени (среда №13).

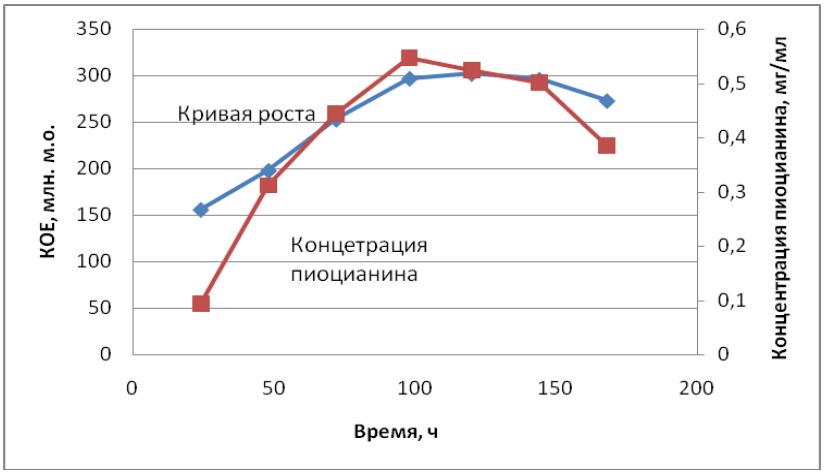


Рис. 2. График корреляции роста культуры и выделения пиоцианина в зависимости от времени (среда №18).

Структуру полученного соединения подтвердили с помощью УФ и ИК – спектроскопии. В исследовании использовались спектрофотометр СФ-102 и ИК-Фурье спектрометрBrukerTensor 27.

Полученное кристаллическое вещество хранили в морозильной камере при температуре – 40°С. Исходя из предположения, что аминокислоты участвуют в одной из стадии биосинтеза пиоцианина (шикиматный путь), а соли неорганических кислот являются медиаторами переноса электронов (ионы – кофакторы), мы использовали различные по составу среды для культивирования P. aeruginosa. Мы установили, что композиция аланина и лейцина в сочетании с солями стимулируют синтез пиоцианина.

В результате исследования была построена кривая роста клеток P. aeruginosa в зависимости от оптической плотности и определена продукция пиоцианина на каждом этапе роста культуры продуцента. Была проведена экстракция пигмента с заменой растворителя. Так же были проведены исследования на определение чистоты полученного вещества и подтверждение его структуры.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что наличие аминокислот аланина и лейцина в питательной среде стимулирует продукцию пиоцианина. Так же была проведена замена растворителя на менее токсичный, что не только не влияет на выход пиоцианина, но и делает процесс экономически более выгодным.

Таким образом, нами были оптимизированы условия культивирования продуцента Pseudomonasaeruginosa и отработана методика выделения и очистки пиоцианина из культуральной жидкости.

Список литературы:

1. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках: учебник. – М.: Наука, 2004. – 528 с.
2. Воробьев А.А., Атлас по медицинской микробиологии, вирусологии и иммунологии. – М.: МИА, 2003. – 236 с.
3. Кузнецова М.В., Микробиология нозокомиальной синегнойной инфекции: мониторинг распространенности, биологические особенности возбудителя и новые подходы к диагностике // Пермская государственная медицинская академия им. ЕА. Вагнера. – 2014. – С. 16–17.
4. J. Huang. Catabolite Repression Control of Pyocyanin Biosynthesis at an Intersection of Primary and Secondary Metabolism in Pseudomonas aeruginosa // Appl. Environ. Microbiol. – 2012. – V. 5. – P. 5016–5020.
5. Яковлев В.И. Технология микробиологического синтеза. – Л.: Химия, 1987. – 272 с.
6. Скала. Л.З. Использование кинетических моделей роста микроорганизмов для оценки антибактериальной активности и клинической эффективности препаратов // Сборник тезисов Российского национального конгресса «Человек и лекарство». – 1996. – С. 206–222.
7. W.M. Ra'oof. In Vitro Study of the Swarming Phenomena and Antimicrobial Activity of Pyocyanin Produced by Pseudomonas Aeruginosa Isolated from Different Human Infections // European Journal of Scientific Research. – 2010. – V. 47. – № 3. – P. 405–421.
8. Досон Р. Справочник биохимика. – М.: Мир, 1991. – 544 с.

НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ САЛИЦИЛАТОВ

О.Ю. Федорова, студент гр. 2ДМ41
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-606-333
E-mail: ksy.9308@mail.ru

В настоящее время огромное производство и сбыт лекарственных препаратов приводит к накоплению большого объема бракованных, просроченных или конфискованных партий фармацевтических средств на различных складах и хранилищах. Многие фармацевтические средства обладают высокой биологической активностью и, соответственно, низкой способностью к биоразложению в природных условиях, поэтому для предотвращения негативного воздействия на окружающую среду такого рода отходов их следует обезвреживать.

Наиболее популярными способами являются сжигание [1], плазмохимическое разрушение [2], окисление. Однако данные методы не лишены недостатков. Использование высоких температур и необходимость очистки образующихся вторичных загрязняющих веществ усложняет и удорожает термические методы детоксикации. Энергоемкость и сложность аппаратурного оформления плазмохимических технологий, а также необходимость очистки выбросов, ограничивает область их использования. Главный недостаток жидкофазного окисления – большая вероятность неполного окисления, как самих действующих веществ лекарственных средств, так и их вспомогательных компонентов.

В последние десятилетия все большую популярность завоевывают процессы непрямого электроокисления, особенно те, которые в той или иной степени направлены на защиту окружающей среды. В связи с этим целью данной работы является исследование жидкофазного процесса деструктивного разложения лекарственных средств (на примере салициловой кислоты и ее производных) в сернокислой среде электрохимически генерируемыми окислителями.

Минерализацию лекарственных средств до нетоксичных компонентов проводили в бездиафрагменном электролизере (объемом 30 дм^3) со свинцовыми электродами (с рабочей площадью 10 см^2) и магнитной мешалкой в 40 %-ных растворах серной кислоты, при плотности тока до 1 А/см^2, температуре 20 ºС и атмосферном давлении. В качестве модельных соединений использовали следующие производные салициловой кислоты: сульфосалициловая кислота (ССК), 5-нитросалициловая кислота (5-НСК), 5-хлорсалициловая кислота (5-ХСК), 5-бромсалициловая кислота (5-БСК), 3,5-динитросалициловая кислота (3,5-ДНСК), ацетилсалициловая кислота (АСК) и салициламид (СА).

Эффективность окисления в лабораторных условиях оценивали простыми и доступными физико-химическими методами анализа: проводя спектрофотометрические измерения исследуемых растворов в видимой и ультрафиолетовой области спектра, определяя суммарное содержание органических веществ на микропроцессорном анализаторе Экотест-120.

Ранее проведенные исследования показали, что при исходной концентрации до 1 г/л салициловая кислота наиболее эффективно окисляется в 40 % серной кислоте [3]. Что касается производных СК, то большинство из них, даже при малых концентрациях, слаборастворимы в водных средах и это накладывает определенные трудности при

разработке способа их обезвреживания, особенно в условиях, когда процессу обезвреживания подвергаются высококонцентрированные растворы.

Экспериментальные данные показывают (табл. 1), что неоднородность системы замедляет ход процесса. Поэтому при окислении суспензий определяющим фактором является скорость доставки органических веществ к анодному пространству, где синтезируется окислитель. Перемешивание позволит эффективно проводить процесс не только с суспензией, но и эмульсией, что очень важно учитывать при разработке метода обезвреживания товарных форм некондиционных фармацевтических средств, которые в своем составе, помимо действующего вещества, могут содержать другие синтетические органические и даже высокомолекулярные соединения, например, спирты, красители и поверхностно-активные вещества.

Таблица 1. Химическое потребление кислорода (мгО/л) сернокислотных растворов салицилатов окисляемых при плотности тока 0,67 А/см^2.

Производное СК	Концентрация, г/л	Время окисления, мин			
		0	20	40	60
ССК	3	3500	2600	1400	500
ССК	1,3	1527,8	–	–	< 30
5-НСК	1,3	1154,3	770,4	180,6	< 30
5-ХСК	1,3	1552,6	1065,9	569,9	404,6
5-БСК	1,3	1232,1	961,3	825,9	687,2
3,5-ДНСК	1,3	807,6	778,3	618,2	585,7
АСК	13,1	9000	3200	100	< 30
СА	13,1	16000	5500	2000	–

Интенсифицировать данный процесс возможно за счет введения дополнительного количества реакционно-способных соединений, например, персульфата аммония. Экспериментальным путем установлено, что в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$ максимальный выход окислителей при плотности тока 0,8 А/см^2 наблюдается на 15 минуте электролиза 5 М серной кислоты. Их суммарное количество увеличивается на 15 %. В этих условиях окисление органических соединений, несмотря на гетерогенность системы ускоряется в два раза (табл. 2).

Таблица 2. Химическое потребление кислорода (мгО/л) сернокислотных растворов салицилатов окисляемых при плотности тока 0,8 А/см^2.

Электролит	H_2SO_4	H_2SO_4+$(NH_4)_2S_2O_8$	H_2SO_4	H_2SO_4+$(NH_4)_2S_2O_8$
Время окисления, мин	Ацетилсалициловая кислота		Салициламид	
0	9000	9000	16000	16000
10	5000	3000	10000	6000
20	3200	1000	5500	3500
30	1000	30	3500	2000
40	100	–	2000	1000

Таким образом, исследован жидкофазный способ окисления производных салициловой кислоты под действием окислительной системы, образующейся in situ при пропускании электрического тока через сернокислотные растворы. Окисляемые

компоненты могут находиться в виде раствора, эмульсии или суспензии. Введение в электролитическую систему персульфата аммония ускоряет процесс глубокого окисления салицилатов до простых и нетоксичных соединений.

Список литературы:

1. Адамович Б.А., Дербичев А.-Г.Б., Дудов В.И. Новая технология уничтожения медицинских отходов // Экология и промышленность России. – 2005. – № 3. – С. 10–14.
2. Патон Б.Е., Чернец А.В., Маринский Г.С., Коржик В.Н, Петров В.С. Перспективы применения плазменных технологий для уничтожения и переработки медицинских и других опасных отходов // Соврем. Электрометаллургия Ч.1. – 2005. – № 3. – С. 54.
3. Перемитина С.П., Волгина Т.Н., Новиков В.Т. Исследование процесса непрямого электроокисления салициловой и сульфосалициловой кислот // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 81. – № 6. – С. 1042– 1044.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ С СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Н.П. Чернова[1], аспирант каф. ХТ,
Г.А. Аносова[1], к.х.н., ст. преподаватель,
И.А. Щелокова[1], студент гр. ХТ-32,
А.С. Потапов[2], д.х.н., доцент,
[1]Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 656038, г. Барнаул, пр.Ленина, 46,
тел. (3852)-245-513
E-mail: galyna92@gmail.com
[2]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
тел. (3822)-563-861
E-mail: potapov@tpu.ru

Координационные соединения находят широкое применение в различных областях техники. Так, образование хелатных комплексов используется для умягчении жесткой воды, важнейшую роль играют комплексные соединения в аналитической практике, в качестве катализаторов различных процессов. Многие из них широко распространены в природе и играют важную роль в биохимических процессах. Особый интерес представляют комплексы меди(II) благодаря своим физико-химическим свойствам.

Известны хелатные комплексы меди(II), проявляющие супероксиддисмутазную активность [1, 2]. Также бис(пиразольные) комплексы с нитратом меди (II) проявляют высокую антиоксидантную активность, исследованную на живых клетках человека [3].

Пиразолсодержащие производные диалкилсульфидов имеют, помимо донорных атомов азота, дополнительные атомы серы и выступают лигандами в комплексах с

металлами. В настоящей работе были получены новые комплексы подобных соединений взаимодействием нитрата или хлорида меди(II) с сульфоксидом (L1), сульфоном (L2) и динитросульфоксидом (L3) (схема 1).

Синтез и характеристика 1,8-бис (3,5диметилпиразол-1-ил)-3,6-дитиаоктана и его координационные соединения с роданидом цинка(II), кобальта(II), никеля(II) описаны в статье [4]. Авторами работы указано, что атомы серы не принимают участие в координации. Нами были получены продукты взаимодействия нитрата и хлорида меди(II) с лигандами, содержащими 4, 6 и 8 метиленовых групп между двумя серами в линкере (схема 2).

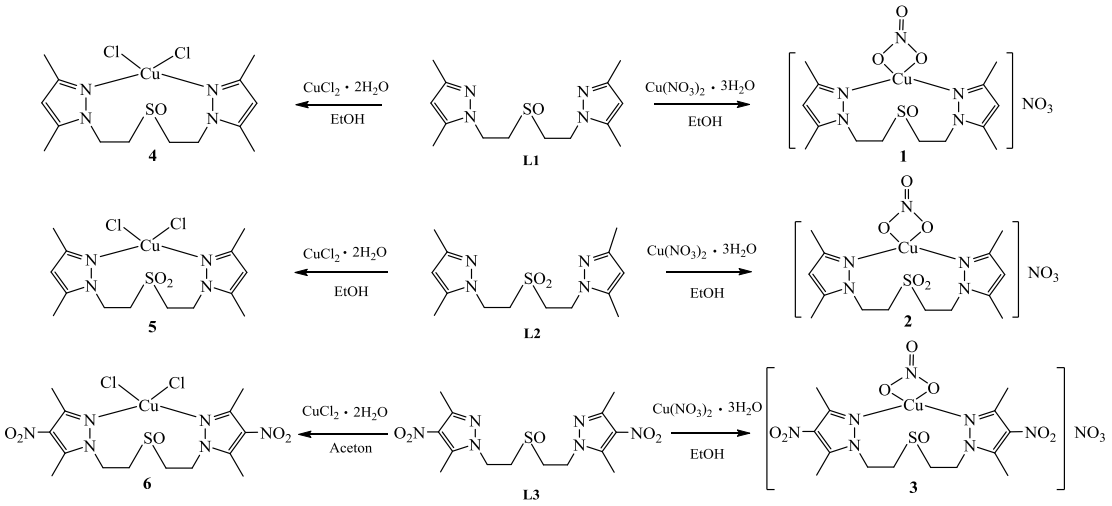


Схема 1.

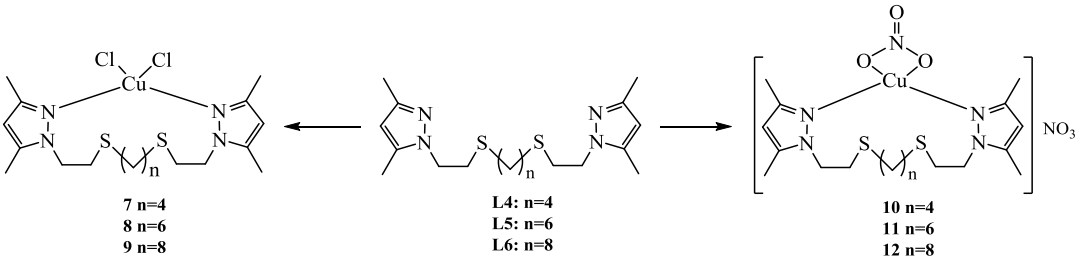


Схема 2.

Структура полученных координационных соединений подтверждена методом ИК-спектроскопии. Так, в спектрах всех комплексов наблюдается полоса поглощения в области 800 см$^{-1}$, что соответствует валентным νCS колебаниям. В спектрах комплексов сульфоксидов и сульфона зарегистрированы полосы, отвечающие валентным колебаниям νS=O и νO-S-O. Для нитратных комплексов наблюдаются две интенсивных полосы поглощения в областях от 1460 до 1487 см$^{-1}$ и от 1268 до 1287 см$^{-1}$ обусловленных асимметричными валентными колебаниями связей N-O в нитрат-ионе. Высокие величины расщепления (Δν>160 см$^{-1}$) полос этих колебаний свидетельствует о бидентатной координации нитрат ионов во всех соединениях [5]. Значения молярной электропроводности комплексов с нитратом меди являются доказательством нахождения одного из нитрат ионов во внешней сфере, второй нитрат ион, согласно данным таблицы 1, координирован бидентатно.

Комплексы с хлоридом меди показывают низкие значения молярной проводимости, следовательно, оба хлорид-иона находятся во внутренней сфере.

Таблица 1. Характеристики полученных координационных соединений.

№ соединения	Вых.	$t_{пл}$	λ, См *см^2* моль$^{-1}$	νSO	νSO_2	νNO_3	νNO_2	νPz	νCS
1	92	92-93	89	1020	–	1284 1482	–	1557	805
2	72	169-170	58	–	1128	1268 1485	–	1558	808
3	66	206	60	1019	–	1282 1460	1368 1493	1568	808
4	45	186-187	36	1038	–	–	–	1556	802
5	47	–	38	–	1136 1307	–	–	1557	789
6	77	129-130	39	951	–	–	1356 1492	1566	807
7	58	132-133	45	–	–	–	–	1554	806
8	76	134-135	24	–	–	–	–	1552	796
9	82	82-85	42	–	–	–	–	1556	797
10	80	173-174	91	–	–	1280 1476	–	1554	806
11	80	178-179	74	–	–	1271 1487	–	1552	804
12	87	–	71	–	–	1274 1487	–	1551	804

Таким образом, для полученных комплексов характерна тетраэдрическая форма координационной сферы, где два координационных места занимают органические лиганды, а еще два места занимают хлорид либо нитрат ионы. Исключение составляют соединения 3 и 6, в ИК-спектрах которых смещение полосы валентных νS=O колебаний в область 951 и 1019 см$^{-1}$ (1044 см$^{-1}$ для лиганда) свидетельствует об участии кислорода в комплексообразовании.

Список литературы:

1. Patel R. N., Shukla K. K., Singh A., Choudhary M., Chauhan U. K., Dwivedi S. Copper(II) complexes as superoxide dismutase mimics: Synthesis, characterization, crystal structure and bioactivity of copper(II) complexes // Inorganica Chimica Acta. – 2009. – Т. 362. № 14. – С. 4891–4898.

2. Jitsukawa K., Harata M., Arii H., Sakurai H., Masuda H. SOD activities of the copper complexes with tripodal polypyridylamine ligands having a hydrogen bonding site // Inorganica Chimica Acta. – 2001. – Т. 324. – № 1-2. – С. 108–116.

3. Potapov A. S., Nudnova E. A., Domina G. A., Kirpotina L. N., Quinn M. T., Khlebnikov A. I., Schepetkin I. A. Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase-like activity of novel bis(pyrazole)-2,2′-bipyridyl mixed ligand copper(ii) complexes // Dalton Transactions. – 2009. – № 23. – С. 4488–4498.

4. Haanstra, W.G. Unusual Chelating Properties of the Ligand 1,8-Bis(3,5-dimethyl-I -pyrazolyl)-3,6-dithiaoctane (bddo). Crystal Structures of Ni(bddo)$(NCS)_2$,

$Zn(bddo)(NCS)_2$ and $Cd_2(bddo)(NCS)_4$ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1989. – С. 2309–2314.

5. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: «Мир», 1966. – 411 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА

В.А. Лотов, д.т.н., проф.,
Ш.А. Хабибулин, аспирант
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,
тел. (3822)-563-169
E-mail: habibulin1990@mail.ru

Будучи крупнотоннажным продуктом неорганического синтеза, натриевое жидкое стекло находит широкое применение в качестве связки, материала для изготовления покрытий и различных композитов, а также при синтезе таких кремнеземсодержащих веществ, как силикагель, белая сажа и цеолиты [2]. Благодаря склонности силикатных анионов к поликонденсации в водных растворах, жидкое стекло представляет собой типичную нанодисперсную систему [1]. Наряду с несомненными достоинствами, жидкое стекло обладает существенными недостатками – неспособностью к объемному твердению и низкой водостойкостью композиционных материалов на его основе, которые обусловлены наличием подвижных катионов натрия [4]. Решение данных проблем позволит использовать жидкое стекло в качестве частичной замены такому широко используемому вяжущему материалу, как портландцемент, производство которого весьма энерго- и материалоемко, неэкологично и требует значительных капитальных затрат [2].

Целью настоящего исследования являлась разработка вяжущего на основе жидкого стекла, обладающего способностью к объемному твердению и высокими адгезионно-когезионными характеристиками.

В настоящей работе использовалось натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 3,0. Массовое содержание твердой фазы ($Na_2O{\cdot}3SiO_2$) составляло 44 % при плотности 1500 кг/м^3. Для определения наиболее подходящей кальцийсодержащей добавки испытывали предел прочности при сжатии образцов-кубиков с ребром 25 мм в возрасте 1 суток воздушно-сухого твердения. Образцы получали прессованием сырьевой смеси на основе песка, жидкого стекла и таких кальцийсодержащих добавок, как портландцемент марок ЦЕМ-I-42,5 и ЦЕМ-II-32,5, оксид, гидроксид, а также карбонат и сульфат кальция. В результате, в качестве кальцийсодержащей добавки к жидкому стеклу выбран портландцемент марки ЦЕМ-I-42,5, обеспечивший наибольшую прочность образцам (рис.1).

Предварительная модификация портландцемента полярным этилсиликатом-40 позволяет временно гидрофобизировать и нейтрализовать поверхность высоко реакционноспособных частиц цемента, способствуя при этом равномерному распределению добавки цемента по объему жидкого стекла. Вяжущее готовили

смешением с жидким стеклом равных масс портландцемента и этилсиликата и после отверждения и сушки на воздухе исследовали методами физико-химического анализа веществ.

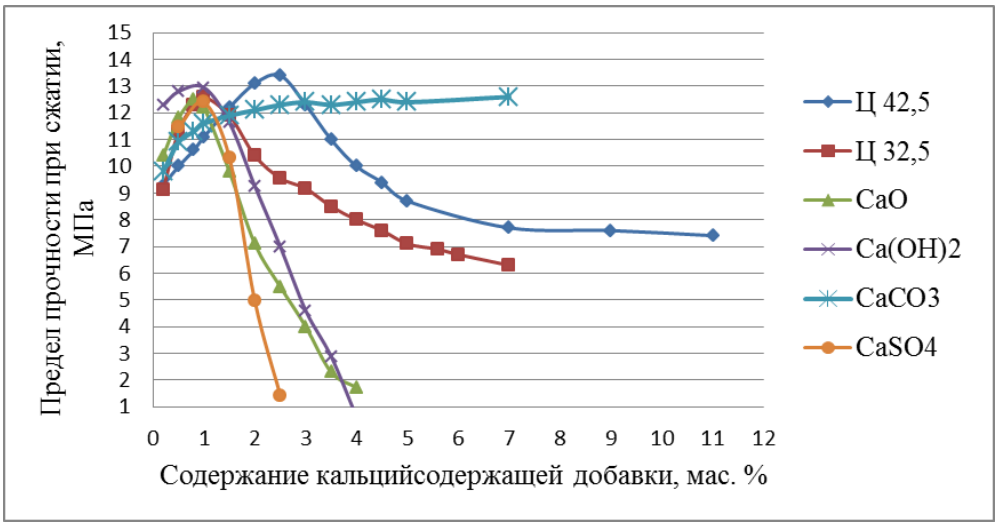


Рис. 1. Влияние типа кальцийсодержащей добавки на предел прочности при сжатии образцов.

Взаимодействие в системе «портландцемент-этилсиликат-жидкое стекло» протекает, по-видимому, согласно следующей общей схеме. Кремнийорганические оболочки первыми вступают в реакцию с жидким стеклом, образуя в результате гидролиза прослойки кремнегеля. Этот процесс временно ограничивает доступ компонентов жидкого стекла к поверхности частиц цемента. При взаимодействии жидкого стекла с этилсиликатом протекает реакция щелочного гидролиза последнего [5], в результате чего образуется коллоидный кремнезем (кремнезоль):

$$(C_2H_5O)_4Si + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH. \quad (1)$$

Кремнезоль в щелочной среде склонен к поликонденсации с образованием кремнегеля, обладающего высокой клеящей способностью, по схеме:

$$nSi(OH)_4 \rightarrow (HO)_3Si(OSi(OH)_2)_{n-2}OSi(OH)_3 + n\text{-}1H_2O \quad (2)$$

Взаимодействие воды, входящей в состав жидкого стекла, с цементом протекает согласно реакциям [6]:

$$C_3S + H_2O \text{ (из жидк. стекла)} \rightarrow (0{,}8\text{-}1)CaO\cdot SiO_2\cdot(1\text{-}1{,}5)H_2O + 2Ca(OH)_2 \quad (3)$$

Образующийся по реакции (1) гидроксид кальция взаимодействует с жидким стеклом по уравнению:

$$2(Na_2O\cdot 3SiO_2) + 2Ca(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow Na_2Ca[Si_4O_{10}]\cdot 4H_2O +$$
$$+ (0{,}8\text{-}1)CaO\cdot SiO_2\cdot(1\text{-}1{,}5)\cdot H_2O + Si(OH)_4 + 2NaOH, \quad (4)$$

из которого следует, что наряду с простыми тоберморитоподобными гидросиликатами кальция (d=1,1125 нм; 0,3074 нм; 0,2844 нм; 0,1834 нм) образуются сложные гиролитоподобные натрий-кальциевые гидросиликаты (d=0,4245 нм; 0,3363 нм; 0,2854 нм; 0,1884 нм), а также кремнегель.

На дифференциальной термограмме вяжущего (рис. 2) присутствует широкий пик с максимумом при 60 °С, соответствующий удалению адсорбционной воды и этилового спирта. Дальнейшее нагревание приводит к постепенной дегидратации разнообразных продуктов реакции (1) с образованием ксерогеля. Потеря основной

массы воды происходит до 500 °С, после чего масса образца остается неизменной вплоть до температуры более 1000 °С.

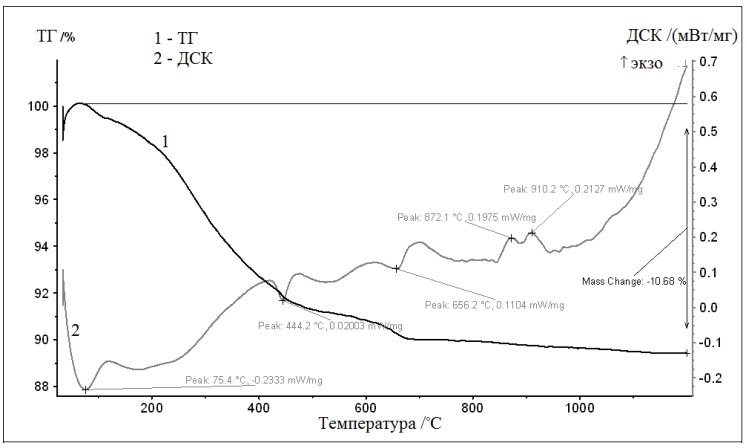


Рис. 2. Дериватограмма вяжущего после отверждения и сушки.

На рентгеновской дифрактограмме вяжущего (рис. 3) отсутствуют рефлексы при 0,490 нм, 0,3112 нм и 0,2628 нм, а на кривой ДТА отсутствует пик при 485 °С, соответствующий дегидратации свободного $Ca(OH)_2$ [3], что говорит о полном связывании кальция в водонерастворимые натрий-кальциевые гидросиликаты, образующиеся по реакции (2).

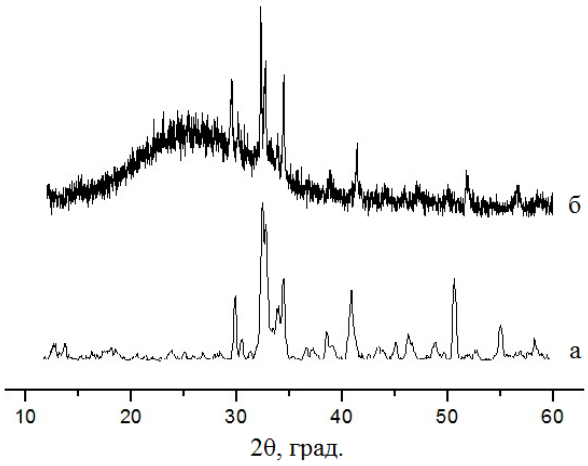


Рис. 3. Рентгенограмма модифицированного жидкостекольного вяжущего после отверждения и сушки. а) портландцемент марки ЦЕМ-I-42,5; б) вяжущее.

В процессе сушки вяжущего происходит удаление свободной воды и образование кремнеземистого ксерогеля. Образцы для испытаний размером 25×25×25 мм формовали в пресс-форме при удельном давлении 15 МПа. После предварительного твердения при температуре 25 ºС в течение 0,5 часа образцы подвергали сушке в течение 3 ч при температуре 200 °С.

Использование разработанного вяжущего позволяет получать высокопрочные изделия на основе жидкостекольного вяжущего и песка без тонкого помола последнего. Так, образцы на основе кварцевого песка крупностью менее 0,5 мм при содержании вяжущего 19,7 мас. % имеют плотность 1650 кг/м^3 и прочность при

сжатии 34 МПа, а на основе кварцевого песка, молотого в течение 30 минут в шаровой мельнице, при том же содержании вяжущего – плотность 1700 кг/м^3 и прочность при сжатии 67 МПа. Вяжущее хорошо смачивает отдельные песчинки, образуя прочные адгезионные контакты, что позволяет легко получать высокопрочную структуру.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– при использовании в качестве добавки к жидкому стеклу комбинации портландцемента и этилсиликата-40 получено вяжущее, обладающее способностью к объемному твердению и хорошими адгезионно-когезионными характеристиками;

– оптимальные составы сырьевой смеси для получения водостойкого и объемно-твердеющего вяжущего содержат в качестве компонентов жидкое стекло – 82,6 мас. %, портландцемент – 8,7 мас. % и этилсиликат – 8,7 мас. %;

– сушка изделий при максимальной температуре до 200 °С приводит к улучшению структуры вяжущего за счет практически полного удаления органической составляющей этилсиликата, а также дегидратации кремнегеля, приводящей к образованию водонерастворимого ксерогеля.

Список литературы:

1. Айлер Р. Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Ч 1. – М.: Мир, 1982.
2. Василик Г.Ю. Цементная промышленность России в 2013 году // Цемент. – 2013. – №6. – С. 20 – 33.
3. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981.
4. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – С-Пб.: Стройиздат, 1996.
5. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. – Харьков, 1997.
6. Усова Н.Т., Кутугин В.А., Лотов В.А., Лукашевич О.Д. Композиционные материалы на основе высокожелезистого шлама водоподготовки // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – №3. – С. 36–39.

ИСПЫТАНИЕ ДАТЧИКА AMMOLYT PLUS 700 IQ ФИРМЫ WTW НА МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ АММОНИЯ ХЛОРИСТОГО

А.Л. Хуснулина, студент гр.8ГМ31,
Д.Ю. Колоколов, м.н.с.,
Л.Р. Меринова, м.н.с.,
Р.В. Сазонов, к.ф.-м.н., с.н.с.
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,
тел.(3822)-701-777,
E-mail: alenaxyc@gmail.com

Вследствие разложения живых организмов и их продуктов жизнедеятельности происходит выделение аммиака и ионов аммония, которые в свою очередь

попадают в поверхностные воды. Так же существует проблема загрязнения водоемов неочищенными или недостаточно очищенными сточными водами, содержащими ионы аммония. Во избежание отравления водоемов аммиаком и аммонийными солями, действующее законодательство РФ предусматривает требования к содержанию ионов аммония в водопроводной воде не более 2 мг/л и запрещает сброс сточных вод в водные объекты рыбохозяйственного значения с концентрацией ионов аммония, превышающей 0.5 мг/л [1, 2].

Причина столь низких ПДК в том, что содержание в водоеме ионов аммония в концентрации более чем 1 мг/л, снижает способность гемоглобина рыб связывать кислород, что приводит к ее возбуждению, судорогам, метанию рыбы по воде и выпрыгивание ее на поверхность [2]. Токсичность аммония возрастает с повышением pH среды. Повышенная концентрация ионов аммония свидетельствует об ухудшении санитарного состояния водного объекта. Для удаления ионов аммония из сточных вод применяются различные способы, в том числе реагентный, аэрация в щелочной среде, ионообменный, биохимический, обратный осмос [3].

При этом не менее важным является сопровождающий процесс – контроль качества очистки хозяйственно-бытовых сточных вод. Для анализа содержания ионов аммония в данной работе был испытан датчик Ammolyt Plus 700 IQ фирмы WTW на модельных растворах аммония хлористого [4].

Датчик Ammolyt Plus 700 IQ это датчик аммонийного азота, основанный на ионоселективных электродах и производящий измерения без пробоподготовки, непосредственно в среде с компенсацией по калию. Разность потенциалов ΔE между измерительным электродом и электродом сравнения (см. рис.1) измеряется и пересчитывается в концентрацию измеряемого вещества.

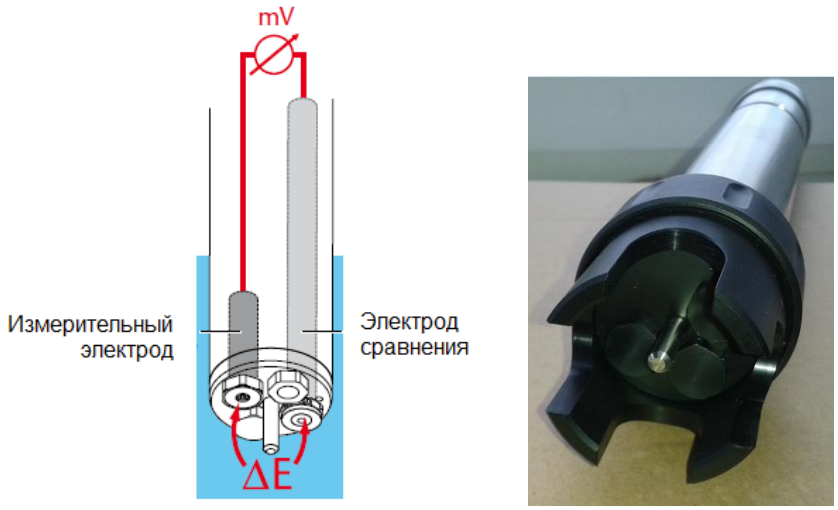


Рис. 1. Структура и реальное фото промышленного датчика аммония Ammolyt Plus 700 IQ.

Для калибровки промышленного датчика на основе государственного стандартного образца (далее – ГСО) были наведены растворы с концентрациями ионов аммония 0.5; 1.0; 5.0; 10.0; 20.0; 50.0; 100.0; 200.0; 300.0; 400.0 мг/л. Калибровка данного промышленного датчика выполняется в два этапа. На первом этапе была выполнена процедура *Electrode Zeroing* – обнуление электрода, необходимая при начале работы с электродом, которая позволяет установить

значение дрейфа напряжения на ноль перед началом измерений [5]. Затем была выполнена процедура *Matrix adjustment* – настройка в рабочей среде, которая позволяет установить соответствие измеренного значения напряжения и концентрации модельного раствора [5]. В ходе процедуры калибровки определяются такие параметры, как наклон и потенциал смещения.

В настоящей работе обнуление электрода было выполнено на модельном растворе с концентрацией ионов аммония 20 мг/л, для остальных концентраций выполнялась настройка в рабочей среде.

Для выполнения измерений был наведен модельный раствор аммония хлористого (1189 мг на 1 л дистиллированной воды) с концентрацией ионов аммония 400 мг/л. Далее датчик был погружен в модельный раствор и получены результаты измерений. После чего из раствора было убрано 500 мл и долито 500 мл дистиллированной воды, таким образом, концентрация была уменьшена вдвое. Эта операция повторялась до значения концентрации ионов аммония 1.5 мг/л, затем было изъято 670 мл раствора и столько же долито дистиллированной воды, так была достигнута концентрация порядка 0.5 мг/л. Из каждого раствора были отобраны образцы и проанализированы химическим методом (ГОСТ 4192-82, п.3). Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Результаты и относительные погрешности измерения концентрации ионов аммония в модельных растворах промышленным датчиком Ammolyt Plus 700 IQ и химическим методом.

№	Значение, воспр-е раств-м, мг/л	Рез-ты изм. датчиком, мг/л	Реальная погр. изм. датчиком, %	Допусти-мая погр.изм. датчиком, %	Рез-ты изм.хим. методом, мг/л	Реальная погр. изм.хим. методом, %	Допусти-мая погр. изм.хим. методом, %
1	0,5	0,8	37	20	0,62	19	24,00
2	1,5	1,8	17	16	1,1	-40	20,00
3	3,0	2,7	-11	12	1,8	-72	20,00
4	6,0	4,9	-22	9	3,4	-74	20,00
5	12,5	10,5	-19	7	5,6	-122	20,00
6	25	22,0	-14	6	13	-89	20,00
7	50	46,8	-7	5	29	-71	20,00
8	100	98,5	-1,5	5	64	-56	20,00
9	200	207	3	5	156	-29	20,00
10	400	430	7	5	326	-23	20,00

Сравнение результатов измерений химическим методом и с помощью датчика, позволяет сделать вывод о том, что с увеличением концентрации ионов аммония, точность измерения датчиком Ammolyt Plus 700 IQ возрастает. В методике поверки датчика заявлена относительно небольшая погрешность, рассчитываемая как сумма систематической погрешности – 0,2 мг/л, в случае измерения концентрации не более 100 мг/л, и 1 мг/л при измерении более высоких концентраций, – и 5% от измеряемой концентрации. Допустимая погрешность химического метода достаточно велика – 20% и более. Из таблицы так же видно, что датчик показывает более точные результаты в сравнении с химическим методом.

В ходе проведения химического анализа пробы дублировались, каждая из которых трижды была измерена на фотометре «Эксперт-003». Исходя из полученных результатов, было рассчитано среднее значение и перерассчитано в концентрацию, с учетом разбавления, если оно выполнялось, и объема пробы. Так же проведенные измерения позволили провести статистическую обработку результатов и определить случайную составляющую погрешности измерений химическим методом, которая приведена в таблице 2.

Как видно из таблицы, случайная составляющая погрешности возрастает с увеличением измеряемой концентрации. Полученные значения случайной составляющей погрешности попадают в интервал допустимой погрешности измерений, однако погрешность измерений в целом превышает допустимые значения. Из чего можно заключить, что существенный вклад в погрешность измерений был внесен систематической составляющей погрешности.

Таблица 2. Результаты измерения концентрации ионов аммония в модельных растворах химическим методом.

№	Значение, воспроизво-димое раствором, мг/л	Концентрация, мг/л	Абсолютная погрешность измерений, мг/л	Случайная составляющая погрешности измерений, мг/л	Допустимая абсолютная погрешность измерений, мг/л
1	0,5	0,62	0,12	0,05	0,15
2	1,5	1,1	-0,4	0,014	0,22
3	3,0	1,8	-1,2	0,07	0,4
4	6,0	3,4	-2,6	0,06	0,7
5	12,5	5,6	-6,9	0,15	1,1
6	25	13	-12	0,17	2,7
7	50	29	-21	0,5	6
8	100	64	-36	2,2	13
9	200	156	-44	3	31
10	400	326	-74	9	65

Таким образом, значение, воспроизводимое раствором, не может являться образцовым значением в данном случае, поскольку, как видно из таблицы – прослеживается систематическая ошибка в случае измерения химическим методом и промышленным датчиком, при сравнении с этим значением. Поэтому в дальнейшем планируется провести измерения на растворах с использованием ГСО для установления реальной погрешности измерения химического метода и датчика, а так же получения возможности объективного сравнения этих значений.

Список литературы:

1. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Электронный ресурс: http://fish.gov.ru/lawbase/Documents/Изданные/100020a.pdf.

2. ООО «Экоцентр». Аммоний-ион. Электронный ресурс: http://www.ekotsentr.ru/popup_menu.php ?id=35.

3. Методы очистки сточных вод. Электронный ресурс: http://voda96.com/методы-очистки-сточных-вод.html.
4. Экоинструмент. Электронный ресурс: http://www.ecoinstrument.ru/.
5. Modular sensor for ammonium. AmmoLyt Plus 700 IQ. Manual. – Germany, Weilheim: Dr.-Karl-Slevogt-Straße 1, 2014. – 64 с.

ОЛИГО- И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ХРОМ-ПИРРОЛЬНОГО ТИПА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

И.А. Бабенко, магистрант,
А.И. Вильмс, к.х.н.,
Иркутский государственный университет, 664003, г.Иркутск, ул.Карла Маркса,1
E-mail: legatt112@yandex.ru

Ранее нами были изучены каталитические системы (КС) с N-донорным стабилизирующим лигандом пиррольного ряда – 2,5-DMP [1-3]. Позднее были проведены исследования, в которых в качестве стабилизирующего лиганда использовался менее основный и более компактный лиганд – PyH [4,5]. Основываясь на полученных результатах, а также учитывая имеющиеся в литературе данные о проведении реакций олиго- и полимеризации этилена при малых давлениях [6], была поставлена задача по изучению влияния природы N-донорных стабилизирующих лигандов пиррольного ряда на поведение КС при низких давлениях этилена.

Целью настоящих исследований явилось изучение каталитических свойств КС типа $Cr(EH)_3$–AlR_3–L–M, где AlR_3 – триэтилалюминия (ТЭА); L – пиррол (PyH), N-метилпиррол (N-MePy), N-винил-2-фенилпиррол (N-V-2-PhPy) и 2-фенилпиррол (2-PhPy) при температуре 60 °С и давлении этилена 0,2 МПа.

Операции с растворителями и компонентами КС проводили в стандартных Шленк-колбах в атмосфере аргона. Гептан очищали и высушивали стандартными методиками [7]. $Cr(EH)_3$ был синтезирован по известной методике [8]. PyH, ТЭА, N-MePy импортного производства применяли без предварительной очистки. N-V-2-PyH (жидкий) и 2-PhPyH (твердый), синтезированные в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского [9,10], применяли с предварительной вакуумной перегонкой (жидкий) и без дополнительной очистки (твердый).

Для формирования катализатора в одной Шленк-колбе готовили раствор $Cr(EH)_3$ в 10 мл гептана, затем добавляли PyH и модификатор (по необходимости) и доводили до суммарного объема в 20 мл гептаном. Цвет раствора не изменялся. В другой Шленк-колбе готовили раствор сокатализатора и добавляли гептана столько, чтобы суммарный объем был 20 мл.

Процесс превращения этилена осуществляли на термостатируемой установке объемом 0,1 л, изготовленной из нержавеющей стали. Перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Температура реакции поддерживалась термостатом, подающим теплоноситель в рубашку реактора. Перед проведением эксперимента реактор вакуумизировали в течение 30 минут при

температуре реакции, затем при помощи специального шприца вводили компоненты последовательно: 10 мл растворителя (гептан), 20 мл раствора, содержащего PyH, CCl_4 и $Cr(EH)_3$ в заданных мольных соотношениях и 20 мл раствора сокатализатора. Давление доводилось до рабочего. Подача этилена в зону реакции непрерывная. Время проведения эксперимента 60 минут. После реактор охлаждали, избыточное давление сбрасывали в атмосферу. После вскрытия реактора, полученные продукты, состоящие из жидкой и твердой фазы, отбирали на анализ.

Количественный анализ жидкой фазы на наличие α-олефинов проводили на газовом хроматографе «ХРОМАТЭК-КРИСТАЛЛ 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке для анализа нефтехимических продуктов CP-Sil PONA CB CP7531 фирмы AGILENT, длинна колонки 50 м, внешний диаметр 0,21 мм, толщина слоя фазы 0,5 мкм, скорость газа-носителя гелия – 20 мл·мин$^{-1}$, воздуха – 200 мл·мин$^{-1}$, водорода – 20 мл·мин$^{-1}$. Осуществляли программируемый нагрев капиллярной колонки от 40 до 65 °С со скоростью 5 град·мин$^{-1}$, от 65 до 180 °С со скоростью 15 град·мин$^{-1}$ и от 180 до 200 °С со скоростью 35 град·мин$^{-1}$. Температура в испарителе и детекторе 220 °С. Жидкую пробу объемом 0,1 мкл вводили с помощь микрошприца.

ПЭ промывали, сушили в вакуум-сушильном шкафу и взвешивали.

Результаты экспериментов приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные данные для КС $Cr(EH)_3$–$AlEt_3$–PyH–M.

№	Мольное соотношение Cr : Al : L	ПЭ	Бутен-1	Гексен-1	Активность КС, $г_{гексен-1}\cdot(г_{Cr}\cdot ч)^{-1}$
		масс.%			
КС1 $Cr(EH)_3$–ТЭА					
1	1 : 20	22	14	13	270
КС2 $Cr(EH)_3$– ТЭА–PyH					
2	1 : 20 : 3	1	5	66	3398
КС3 $Cr(EH)_3$– ТЭА–N-MePy					
3	1 : 20 : 3	6	5	4	95
КС4 $Cr(EH)_3$– ТЭА–2-PhPy					
4	1 : 20 : 3	12	3	49	1659
КС5 $Cr(EH)_3$– ТЭА–N-V-2-PhPy					
5	1 : 20 : 3	19	6	9	163

Условия эксперимента: растворитель – гептан; T=60 °С, $P_{этилена}$=0,2 МПа; концентрация катализатора в реакторе $[Cr(EH)_3] = 1\cdot10^{-5}$ моля; суммарный объем в реакторе 50 мл; время проведения эксперимента 60 минут; масс.% рассчитывался от количества прореагировавшего этилена.

Как видно из таблицы 1 и рисунка 1 (см. выше), для КС1,3,5 соотношение продуктов реакции практически одинаково и характеризуется довольно низкими содержаниями бутена-1 и гексена-1, тогда как доля ПЭ (кроме случая для КС3) заметно преобладает. Среди изученных КС заметно выделяется КС2, содержащая наименьшее количество ПЭ и бутена-1. КС4 является близкой к КС2, однако наряду с ростом доли ПЭ происходит заметное понижение селективности по гексену-1 на 17 масс.%.

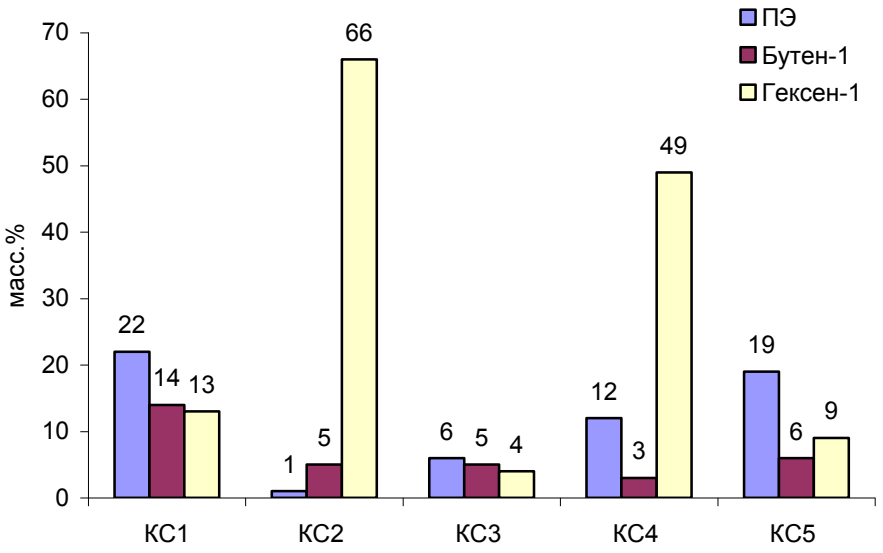


Рис.1. Соотношение продуктов реакции.

Сравнив поведение КС1 и поведение КС3 и КС5 можно отметить, что введение N-замещенного пиррола в качестве стабилизирующего лиганда практически не оказывает никакого воздействия на поведение КС. Вследствие этого КС подобного состава можно отнести к «безлигандым». Такое поведение, скорее всего, можно объяснить тем, что лиганды N-MePy и N-V-2-PhPy являются слабокоординирующимися по сравнению с PyH вследствие отсутствия NH-кислотности, что приводит к понижению числа активных центров, отвечающих за процесс олигомеризации этилена.

В КС4 использовали N-донорный стабилизирующий лиганд 2-PhPyH, который как и PyH, проявляет NH-кислотность, что позволяет ему образовывать с центральным атомом хрома(III) более прочную координационную связь. Кроме того, наличие фенильного заместителя во втором положении также оказывает положительное влияние на координацию лиганда к центральному атому. Повышение доли ПЭ в КС4 и снижение селективности по гексену-1 может быть связано с наличием фенильного заместителя, который, с одной стороны, за счет своих геометрических размеров затрудняет координацию субстрата к сформировавшемуся активному центру, а с другой – способствует повышению доли активных центров полимеризации.

Таким образом, подводя итоги о проведенных исследованиях можно сделать следующие выводы:

– впервые были изучены КС типа $Cr(EH)_3$/ТЭА/N-MePy, $Cr(EH)_3$/ТЭА/N-V-2-PhPy и $Cr(EH)_3$/ТЭА/2-PhPyH в мягких условиях;

– установлено, что наличие заместителей при атоме азота, приводит к слабой координации стибилизирующего лиганда, что позволяет рассматривать данные КС как «безлигандные»;

– использование во втором положении пиррольного кольца фенильного заместителя приводит к повышению доли ПЭ в продуктах реакции;

– среди изученных КС наилучшие показатели в олигомеризации этилена проявила КС $Cr(EH)_3$/ТЭА/РуН с мольными соотношениями Cr : Al : L = 1 : 20 : 3 при температуре 60 °С и давлении этилена 0,2 МПа – селективность по гексену-1 составила 66 масс.%, активность КС достигла значения 3398 $г_{гексен\text{-}1}\cdot(г_{Cr}\cdot ч)^{-1}$.

Список литературы:

1. Хасбиуллин И.И., Белов Г.П., Харлампиди Х.Э., Вильмс А.И. // Нефтехимия. – 2011. – Т.51. – № 6. – С.450–455.

2. Хасбиуллин И.И., Белов Г.П., Вильмс А.И. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 6. – С.1133–1136.

3. Хасбиуллин И.И. Селективная олигомеризация этилена в гексен-1 под действием растворимых комплексных катализаторов на основе хрома (III). Дис… канд. хим. наук. – Казань, 2013. – 160 с.

4. Вильмс А.И., Бабенко И.А., Белов Г.П. // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – №2. – С.131–135.

5. Бабенко И.А., Алферов К.А., Вильмс А.И., Белов Г.П. // Сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике». – Томск. – 2014. – С.296–301.

6. Zhang J.W., Li B.G., Fan H., Zhu S.P. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Sci. – 2007. – V. 45. – P. 3562–3569.

7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. – 438 с.

8. Briggs J.R. US Pat. 4668838; 1987.

9. Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Ivanov A.V., Shcherbakova V.S., Ushakov I.A. // Tetrahedron. – 2015. – V. 71. – № 1. – P.124–128.

10. Ivanov A.V., Shcherbakova V.S., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2014. – V. 50. – № 12. – P.1775–1778.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НИЗКООСНОВНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ СТЕКЛА

А.А. Кобякова, студент гр. 4Г4,1,
О.В. Казьмина, д.т.н., проф.
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: alinka_kobyakova@mail.ru

В настоящее время внимание исследователей привлекают новые направления утилизации стеклобоя, в силу того, что стекло представляет собой неразлагающийся отход, засоряющий почвенный слой земли [1]. Научная идея работы заключается в получении эффективного сорбента в форме тоберморита на основе отходов стекла различного состава. Принципиальная возможность синтеза сорбента с использованием стеклобоя была установлена в работе [2]. В ранее проведенных

исследованиях для получения тоберморита использовались отходы лапового стекла [3, 4]. Синтез осуществлялся автоклавным способом, который требует больших затрат электроэнергии. Учитывая этот факт, было решено опробовать менее энергозатратный способ синтеза тоберморита с использованием листового стекла. Отходы листового стекла выбраны исходя из того, что это вид стекла используется в наибольшем количестве для остекления промышленных, жилых, общественных зданий и транспорта.

Цель работы – установить принципиальную возможность синтеза тоберморита из смеси на основе отходов листового стекла гидротермальным и механохимическим способами

Для достижения цели были поставлены **задачи**:

- синтезировать тоберморит из смеси на основе листового стекла автоклавным способом;
- опробовать синтез тоберморита на основе отходов стекла гидротермальным способом;
- опробовать синтез тоберморита на основе отходов стекла механохимическим способом;
- провести сравнительный анализ способов синтеза тоберморита;

Материалы и методы исследования. Состав исходной смеси для получения тоберморита рассчитывался по уравнению, с учетом химического состава основных реагентов в соответствии с данными таблицы 1. Исходными компонентами смеси в работе выбраны отходы листового стекла, относящие к силикатным стеклам (ГОСТ 111-2001), гашеная известь – источник оксида кальция (ГОСТ 9179–77), входящего в состав тоберморита и щелочь (ГОСТ 2263–79). Действие последнего компонента основано на разрушении кремнекислородной сетки силикатного стекла [3].

Ранее было установлено, что наилучшую сорбционную способность (до 99,9 %) имеют образцы, содержащие: 58,1 % стеклобоя, 38,5 % гашеной извести и 3,4 % гидроксида натрия, что объяснятся образованием наибольшего количества гидросиликатов кальция тоберморитовой группы. Опираясь на результаты проведенных исследований, выбран данный компонентный состав исходной шихты [4].

Практическая часть. Предварительно все компоненты сырьевых смесей подвергались измельчению в шаровой мельнице с последующей обработкой смеси по технологическому режиму, выбранному согласно способу синтеза.

При использовании автоклавного синтеза из сырьевой смеси прессовались таблетки, которые проходили автоклавную обработку в течение пяти часов при температуре 190°С и давлении 10 атм. По результатам рентгенофазового анализа установлено образование низкоосновных гидросиликатов кальция, что было дополнительно подтверждено результатами дифференциально-термического анализа (рис.1).

Таблица 1. Химический состав тоберморита и компонентов исходной смеси.

Оксидный состав тоберморита			Компонент смеси	Массовое содержание, %		
оксид	число молей	мас. %		SiO_2	CaO	NaOH
SiO_2	6	49	стеклобой	72	7	-
CaO	5	38	известь	-	95	-
H_2O	5,5	13	едкий натр	-	-	98,5

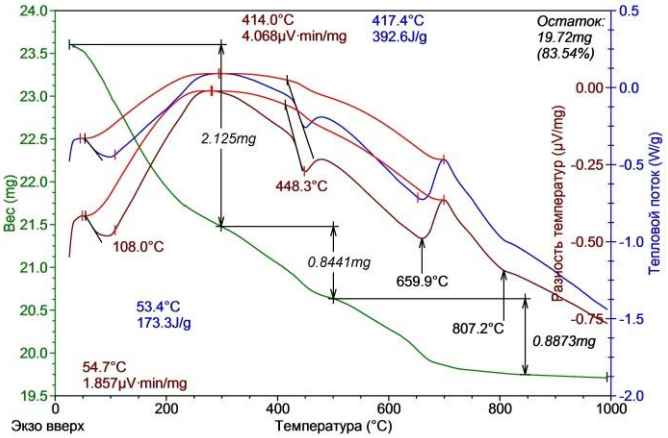


Рис.1. Термограмма образца, синтезированного автоклавным способом.

При использовании гидротермального (безавтоклавного) синтеза подготовленную шихту смешивали с дистиллированной водой (т/ж~1/3). Химический процесс проходил при нормальном атмосферном давлении и температуре 90°C в течение 2 часов, с последующим выпариванием химически несвязанной воды. Сушка осадка проходила при температуре 120-130°C продолжительностью два часа. Согласно рентгенограммам в составе образца не обнаружено тоберморита. но были обнаружены пики, соответствующие непрореагировавшему гидроксиду кальция. Для применения данного метода синтеза требуется проведение дополнительных исследований.

При использовании механохимического метода синтез тоберморита осуществлялся в планетарной мельнице (Pulverisette-6) в течение тридцати минут путем активации суспензии (т/ж~1/1). По результатам проведенного рентгенофазового анализа на дифрактограмме образца присутствовали пики, относящиеся к минералам тоберморитовой группы. Однако наиболее интенсивные пики свидетельствовали о наличии непрореагировавшего компонента - $Ca(OH)_2$. Таким образом, данный способ позволяет синтезировать тоберморит, но требуется проведение дополнительных исследований по определению оптимального режима синтеза.

Выводы:

- установлена принципиальная возможность получения тоберморита из смеси на основе отходов листового стекла, как автоклавным, так и механохимическим способами;
- при синтезе минералов тоберморитовой группы гидротермальным методом требуется проведение дополнительных исследований;
- для синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция механохимическим способом необходимо установить оптимальные условия для осуществления более полного протекания процессов образования тоберморита;
- проведен сравнительный анализ методов синтеза тоберморита, показывающий, что наиболее эффективным способом получения низкоосновных гидросиликатов кальция является автоклавный метод, а менее энергозатратным, благодаря меньшей продолжительности синтеза, механохимический метод.

Список литературы:

1. Боженов П.И. В сб.: Бехотходные технологии и использование вторичных продуктов и отходов в промышленности строительных материалов. М.: Стройиздат, 1985. с. 38–40.
2. NicholaJ. Coleman. 11 Å tobermoriteionexchangerfrom recycled container glass.International Journal of Environment and Waste Management. – 2011.–V. 8. – P. 366–382.
3. Лебедева Е.Ю., Казьмина О.В. Синтез тоберморита на основе промышленного стеклобоя. Перспективы развития фундамен-тальных наук: Труды IX Междунар. конф. студентов и моло- дых учёных. – Томск, 2012. – с. 420–422.
4. Лебедева Е.Ю., Кобякова А.А., Усова Н.Т., Казьмина О.В. Синтез тоберморитового адсорбента для очистки воды // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. С. 137–141.
5. Акатьева Л.В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: Дис…док. тех. наук. –М., 2014. – 328 с.

ПРОДУКЦИЯ АНТИБИОТИКОВ ФЕНАЗИНОВОГО РЯДА БАКТЕРИЯМИ PSEUDOMONAS AERUGINOSA

Е.С. Пальчевская, студент гр. 4ДМ41
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. (923)-425-71-25
E-mail: palchevskaya.kat@mail.ru

Создание эффективных и безопасных биологических средств защиты сельскохозяйственных культур от заболеваний, возбудителями которых становятся различные фитопатогенные микроорганизмы, является одной из актуальных биотехнологических задач.

Использование химических препаратов приводит к загрязнению окружающей среды, накапливанию вредных веществ в растениях и продуктах питания, что оказывает пагубное влияние на здоровье людей и животных. Использование свободноживужих ризосферных ростостимулирующих бактерий (PGPR – plant growth promoting rhizobacteria) в качестве биоконтролирующего фактора позволяет устранить данные недостатки, а также способствует оздоровлению почвы. Наибольший интерес представляют биопестицидные препараты на основе живых культур микроорганизмов, которые обладают способностью синтезировать различные антимикробные соединения [1].

Наиболее перспективными и хорошо изученными естественными антагонистами фитопатогенных грибов и бактерий считаются бактерии рода Pseudomonas, синтезирующие антибиотики ароматической природы, подавляющие развитие фитопатогенов.

В данной работе рассмотрены условия культивирования бактерий P. aeruginosa для увеличения продукции антибиотиков феназинового ряда.

Pseudomonas aeruginosa (*P. aeruginosa,* синегнойная палочка) – представитель рода Pseudomonas. Различные штаммы этих бактерий широко распространены в природе. В состав синтезируемых окрашенных соединений различных типов, хорошо проникающих в субстрат, входят соединения феназинового и пиридинового ряда. *P. aeruginosa* может одновременно образовывать комплекс пигментов феназинового ряда, количественный и качественный состав которых зависит от условий культивирования, компонентов среды, источников выделения и индивидуальных особенностей бактериальных штаммов [2]. По сравнению с типичными антифунгальными препаратами, феназины имеют более широкий спектр действия. Кроме того соединения феназинового ряда улучшают способность растений усваивать минеральные вещества из почвы [3, 4].

Антибиотики феназинового ряда – группа низкомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений, которые различаются по своим физическим и химическим свойствам в зависимости от расположения и типа функциональных групп [5].

В качестве заместителей в состав молекулы феназина могут входить различные функциональные группы. Наиболее распространенные производные феназина приведены на рисунке 1:

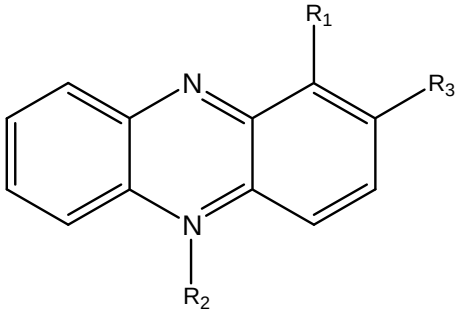


Рис. 1. Строение феназиновых антибиотиков:
R1,R2,R3 = 0 – феназин; R1:COOH– феназин-1-карбоновая кислота; OH– 1-гидроксифеназин (гемипиоцианин); CONH2– феназин -1-карбоксамид (PCN) (оксихлрорафин); R1=O-, R2=CH3 – пиоцианин; R1=COOH, R3=OH – 2-гидроксифеназин-1-карбоновая кислота; R1=COOH, R2=CH3 – 5-метилфеназин-1-карбоксилат [6].

Для культивирования P. aeruginosa были использованы четыре среды различного состава: PCA (Plate Count Agar), среда М-9 (Маниатис и др.), среда Кинг В, ГРМ-бульон.

Таблица 1. Составы сред для культивирования P. Aeruginosa.

PCA	M-9	Кинг B	ГРМ-бульон
пептон - 20 г/л глюкоза - 10 г/л NaCl - 5 г/л KNO_3 - 1 г/л	пептон - 16,5 г/л глюкоза - 2 г/л NaCl - 2 г/л NH_4Cl - 4 г/л KH_2PO_4 - 12 г/л Na_2HPO_4 - 23,3 г/л	пептон - 20 г/л глицерин - 10 г/л K_2HPO_4 - 1,5 г/л $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ -1,5 г/л	панкреатический гидролизат рыбной муки-8 г/л пептон ферментативный -8 г/л NaCl - 4 г/л

Получение биомассы микроорганизмов осуществляли путём периодического культивирования P. aeruginosa без аэрации в темноте в колбах Эрленмейера при температуре 24 ˚С на четырех средах различного состава. Время культивирования – 3, 5 и 7 суток.

Экстракцию феназинов проводили на 3-и, 5-е и 7-е сутки культивирования. Продуценты феназинов выделяют свои антибиотики в окружающую среду, то есть в культуральную жидкость. Поэтому на первом этапе выделения феназинов отделяли биомассу клеток фильтрованием. Затем фильтрат подкисляли 2 н соляной кислотой до pH 1-2 и проводили двукратную экстракцию добавляя равный объем этилацетата. Экстракты обезвоживали с помощью сернокислого натрия.

Разделение и очистка феназиновых соединений осуществлялась методами тонкослойной и колоночной хроматографии. В качестве подвижной фазы использовали систему растворителей гексан – этилацетат (3:2).

Элюаты анализировали на наличие феназинов при помощи УФ-спектрофотометрии, сканируя в диапазоне волн 190-600 нм. На основе данных оптической плотности и молярных коэффициентов поглощения рассчитали концентрации полученных веществ, используя закон Бера-Бугера-Ламберта. Также структуры полученных веществ определяли измерением температур плавления и при помощи спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

При культивировании P. aeruginosa на всех средах наблюдалось образование бело-серебристой пленки на поверхности среды. С увеличением времени культивирования толщина пленки увеличивалась, что говорит о росте биомассы.

Экстракты, полученные от P. aeruginosa имели желтое окрашивание, характерное для феназинов, интенсивность которого нарастала с увеличением времени культивирования микроорганизмов.

В ходе работы было установлено, что при экстракции феназинов из всех четырех сред на 3-й день культивирования в культуральной жидкости находится только одно вещество (феназин-1-карбоновая кислота (PCA)), на 5-й и 7-й дни обнаружены два вещества (феназин-1-карбоновая кислота и 2-гидроксифеназин (2-OH-P)).

Результаты работы показали, что концентрация феназинов на 7-й день культивирования незначительно больше, чем на 5-й день. На 3-й день культивирования продукция феназинов была наименьшей. Поэтому оптимальным временем культивирования можно считать 5 суток.

Из полученных данных установили, что концентрация феназинов, выделенных из среды Кинг В гораздо больше, чем из остальных сред. Поэтому среда Кинг В была выбрана базой для создания модифицированной среды, при культивировании на которой P. aeruginosa можно получить максимальный выход антибиотиков феназинового ряда.

В ходе работы был выделен и идентифицирован комплекс антибиотиков феназинового ряда бактерии P. aeruginosa, штамм 67. Было установлено, что наиболее эффективным методом выделения феназинов является двукратная экстракция. На основе спектральных данных и температур плавления были установлено, что данный комплекс представлен феназин-1-карбоновой кислотой и 2-гидроксифеназином.

Была определена зависимость качественного и количественного состава феназинов от времени культивирования и состава питательной среды. Выявили, что после трех дней культивирования в культуральной жидкости синегнойной палочки находится только феназин-1-карбоновая кислота, которая является

предшественником производных феназина. На 3-4-й дни культивирования часть РСА превращается в 2-гидроксифеназин, но при этом продолжается продукция РСА. На 7-й день культивирования активность продуцента незначительна. Оптимальным временем культирования приняли 5 суток на среде Кинг В.

Список литературы:

1. Couillerot O., Prigent-Combaret C., Caballero-Mellado J., Moënne-Loccoz Y. Pseudomonas fluorescens and closely-related fluorescent pseudomonads as biocontrol agents of soil-borne phytopathogens. // Letters in Applied Microbiology. – 2009. – V. 48. № 5. – P. 505–512.

2. Смирнов В.В., Куприянова Е.А., Бактерии рода Pseudomonas. — Киев: «Наукова думка», 1990. – 264 с.

3. Whipps J.M. Microbial interactions and biocontrol in the rhizosphere // J. Experiment. Botany. – 2001. – V. 52. – № 1. – P. 487–511.

4. Боронин А.М., Ризосферные бактерии рода Pseudomonas, способствующие росту и развитию растений // Соросовский образовательный журнал. –1998. – № 10. – С. 25–31.

5. Бриттон Г., Биохимия природных пигментов: пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 419 с.

6. Laursen J. B., Nielsen J. Phenazine natural products: biosynthesis, synthetic analogues, and biological activity // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – P. 1663–1685.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУММЫ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛЮЦЕРНЫ СЕРПОВИДНОЙ МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ

С.В. Кривощеков, асп. Кафедры БИОХ,
А.Н. Санжиев, студент гр. 4Д10,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30.
E-mail:chrom@tpu.ru

Люцерна – одна из древнейших культур семества Бобовых. Сейчас люцерну выращивают по всему миру. Она весьма распространена на всех континентах за исключением Антарктиды, на площади более 35 млн. га и более чем в 70 странах мира. Ее широко культивируют в районах юга умеренной климатической зоны и субтропиках. Огромные посевные площади сосредоточены в России, Аргентине, США, Индии и странах Западной Европы.

Известно, что различные виды рода люцерны широко используются в народном хозяйстве в качестве кормовых растений и являются прекрасными медоносами. Помимо этого люцерна издавна применяется в народной медицине. Биологическая активность люцерны связана с содержащимеся в ней фенольными соединениями.

Флавоноидами называют органические вещества производные дифенилпропановой структуры. Они имеют структуру С6-С3-С6.Наиболее богатыми флавоноидами являются растения семейств: бобовые, сложноцветные, астровые, рутовые, гречишные и др [1].

Флавоноидыимеют большой диапазон биологической активности [1], они не накапливаются в организме, быстро выводятся и проявляют мягкое воздействие на организм. Препараты из флавоноидов применят как для лечения заболеваний так и для профилактики различных нарушений. Около 150 флавоноидов обладают Р-витаминной активностью, относщиесся к группам халконов, флавонов, флаванонов, катехинов.

Биологическое действие флавоноидов зависит от физико-химических свойств различных структур. Так конформации молекул обуславливают наличие радиопротекторной и антиоксидантной активности [2]. Многие ученые объясняют широкий спектр биологической активности флавоноидов их антиоксидантными свойствами, так как звеном большинства патологий является перекисное окисление липидов [3].

При разработке методик количественного анализа в хроматографии, как правило, первым исследуют хроматографическое поведение стандартов определяемых веществ, для выбора оптимальных условий разделения. А уже следующим шагом является хроматографирование исследуемого образца и определение его состава. Целью нашей работы являлось исследование хроматографического поведения некоторых фенольных соединений и разработка методики дляих наилучшего разделения и обнаружения в извлечении из люцерны серповидной.

Работа проводилась на жидкостном хроматографе Ultimate 3000 (Thermo, США), оснащенном двумя насосоми высокого давления, однолучевым УФ детектором. Разделение проводились на хроматографической колонке AcclaimTM 120, 5µm, 120Å 150x4,6mm. Выбор колоноки обусловлен наличием работы [4], где исследование проводились на вышеуказанной колонке в условиях 100%-й водной среды или близкой к ней, и не наблюдался коллапс С18-радикалов, из-за которого некоторые колонки теряют свой свойства. В эксперименте использовались следующие реагенты: рутин (Sigma-Aldrich), галловая кислота (Sigma-Aldrich), лютеолин (Sigma-Aldrich), апигенин (Sigma-Aldrich), ортофосфорная кислота (чда), ацетонитрил (Криохром, сорт 0), вода деионизированная.

Для получения извлечения, использовалась экстракция 70% этиловым спиртом. Для чего сырье(размер частиц менее 1 см) и экстрагентв соотношении 1:30 помещали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, и выдерживали на кипящей водяной бане в течение 1 ч. После охлаждения извлечение фильтровали и высушивали на роторном испарителе при 40 ^{0}С.

Стандартные растворы концентрацией: $C_{рутин}$=0,045мг/мл, $C_{галловая\ к\text{-}та}$=1,04мг/мл, $C_{лютеолин}$=1,2 мг/мл, $C_{апигенин}$=1,5 мг/мл, готовили путем взятия точной навески, которую переносили в колбу на 250 мл, добавляли 5 мл ацетонитрила и доводили до метки 0,1% H_3PO_4 (pH=3,5). Детектирование проводилипри длине волны 355 нм – рутин, 271 нм – галловая кислота, 260 нм – лютеолин, 270 нм – апигенин. Скорость потока элюента – 1 мл/мин. В эксперименте использовали подвижную фазу в градиентном режиме элюирования, где А – 0,1% H_3PO_4 (pH=3.5), В – MeCN.

Таблица 1. Градиентный режим.

Содержание А, %	98	98	50	20	50	98	98
Время, мин	0	4	20	27	30	32	36

Был сделан выбор в пользу градиентного режима, так как толко он позволяет разделять солжные смеси при этом уменьшать общее время процесса, а фосфатный буфер распространый элюент для хроматографирования флавоноидов [4–6].

Таблица 2. Результаты хроматографирования стандартных образцов.

	Галловая кислота			Рутин			Лютеолин			Апигенин		
	t_R	As	N	t_R	As	N	t_R	As	N	t_R	As	N
	7,9	0,87	18421	14,04	0,97	7260	18,37	1,57	55040	19,99	0,94	66127
Rs	11,51			8,666			3,192					

Из данных таблицы 2 можно сделать вывод о том, что все соединения разделены, и разрешения между пиками удовлетворительны.

В предложенных условиях мы провели анализы извлечения суммы фенольных соединений люцерны. На хроматограмме извлечения обнаружено 21 пик, из которых на мудалось идентифицировать 3 это рутин (t_R=14,02, ω=1,35%), апигенин (t_R=20,08; ω=4,97%) и лютеолин (t_R=18,51; ω=20,28%). Галловая кислота в извлечении не обнаружена. Расчет содержания проводили методом простой нормировки на програмном обеспечении Chromeleon 6,80.

Список литературы:

1. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Музычкина Р.А., Толстиков Р.А. Природные флавоноиды. Новосибирск: ГЕО, 2007. – 232 с.
2. Кабиев О., Балмуханов С.Б. Природные фенолы – перспективный класс противоопухолевых и радиопотенциирующих соединений. М.: Медицина, 1975. – 188 с.
3. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. М.: Медицина,1988. – 247 с.
4. Бендыршев А.А., Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Шпигун О.А.// Вестник Московского университета. Серия 2, химия. – 2010. – Т. 50. – № 4. – С. 315–324.
5. N.F. Santagati // JournalofChromatographicScience. – 2008. – V. 46. – P. 150–156.
6. Дмитриенко С.Г., Степанова А.В., Кудринская В.А., Апяри В.В. // Вестник Московского университета. Серия 2, химия. – 2012. – Т. 53. – № 6. – С. 369–373.

СИНТЕЗ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

П.С. Постников, к.х.н., инж. исследователь,
П.В. Петунин, студент гр. 4ГМ31,
О.А. Гусельникова, студент гр. 4ГМ31,
Б.М. Прохоренко, студент гр. 4Д21
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,
тел.(3822)-563-861
E-mail: petuninpavel@tpu.ru

Несмотря на успехи в создании новых конструкционных материалов, изготовление деталей машин является трудоемким процессом. Различают несколько

основных методов: отливка, методом удаления материала, штампование, прокат. Все они отличаются высокой трудоемкостью при изготовлении штучных деталей и характеризуются высокой добавочной стоимостью и низкой рентабельностью.

В случае штучного производства наиболее целесообразно применять аддитивные технологии, то есть технологии послойного создания готового изделия без образования отходов и необходимости создания литейных форм и другого вспомогательного оборудования.

Однако в настоящее время развитие аддитивных технологий, в частности 3d-печати, сдерживается прочностными характеристиками получаемых изделий [1]. Причиной низких характеристик является низкая межслоевая адгезия, а значит и низкая прочность [2]. В связи с этим, использование 3D-печати в настоящее время ограничивается лишь задачами быстрого прототипирования, то есть созданием нерабочих деталей с последующим изготовлением литейных или прессовальных форм.

Другим ограничением метода являются низкие прочностные характеристики самих материалов, применяемых при печати (ABS, PLA и т.д.), что еще более ограничивает применение аддитивных технологий [3].

Данные ограничения можно снять при использовании композитных материалов, обеспечивающих хорошие прочностные характеристики, а связанная трехмерная структура обеспечивает межслоевую адгезию, а значит и прочность детали. Важным преимуществом композитов на основе полимерных материалов является низкий удельный вес, а значит, обеспечивает заменяемость деталей, имеющих жесткое ограничение по массе.

Наиболее распространенными материалами для наполнения являются угленить, стеклонить и нанотрубки. Все они при высоких прочностных характеристиках имеют низкую адгезию к полимерам, что препятствует образования жесткого трехмерного каркаса.

Добиться увеличения адгезии возможно при проведении модификации поверхности, приводящей к увеличению сродства наполнителя и полимерного материала. Хотя модификация поверхностей волокон и нанотрубок в значительной мере влияет на улучшение механических свойства высокоэффективных полимерных композитов, контроль свойств поверхностей раздела фаз между поверхностью волокон или нанотрубок и полимерной матрицы остается основной проблемной задачей в получении структурированных композитов [4].

Первоначально методы активации поверхности угле- и стекловолокон включают в себя «мокрые», «сухие» (обработка плазмой, термообработка и высокоактивная облучение) и мультиразмерные (с использованием наноразмерных объектов) [5]. «Мокрые» методы модификации подразумевают под собой использование различных аппретов (крахмал, клей, синтетические смолы и др.) [6], химической модификации с использованием концентрированных кислот (с последующей вторичной модификацией активными функциональными группами) и других высокоактивных агентов [7], а так же электрохимическую модификацию (анодное окисление с использованием различных электролитов, катодное осаждение) [8]. Изначально «мокрые» методы обладают рядом преимуществ, такими как повышенная селективность, простота аппаратурного оформления и широкий спектр варьирования параметров модификации [9, 10].

Методы модификации нанотрубок формально можно подразделить на нековалентные и ковалентные. Под нековалентными методами чаще всего подразумевают π-π взаимодействия с полиядерными молекулами, ионные

взаимодействия и аффинные взаимодействия с биомолекулами [11]. Однако ковалентные связи между поверхностью нанотрубок и органических молекул обеспечивают большую прочность получаемых материалов. Для обеспечения ковалентного связывания используют первоначальную активацию поверхности «мокрыми» методами и с дальнейшей обработкой активными молекулами либо используют электрохимические методы [12, 13].

Для обеспечения прочной адгезионной связи между волокном и полимерной матрицей было предложено ковалентно прививать органические молекулы сходные по строению с матрицей. Так как изначально сами волокна являются химическими инертными, для первичной функционализации необходимо их активировать, чтобы внести на поверхность карбоксильные и гидроксильные группы.

В случае модификации углеродного волокна (CF) нами был апробированы химический метод окисления с использованием концентрированных неорганических кислот и метод анодного окисления в присутствии электролитов (схема 1). В результате окислительной обработки нами были получены углеволокна с гидроксильными и карбоксильными группами на поверхности. Количество активных функциональных групп определялось сорбцией метиленового синего (индекс сорбции метиленового голубого 2,6 ммоль/г).

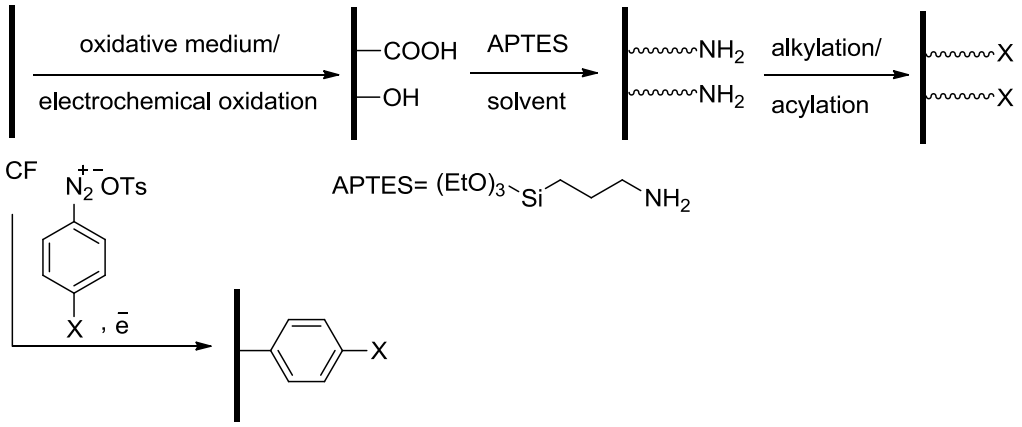


Схема 1. Схема модификации углеродных волокон для увеличения адгезии к полимерной матрице.

Следующим этапом модификации являлась вторичная ковалентная функционализация поверхности углеродного волокна с помощью (3-аминопропил)триэтоксисилана. Карбоксильные и гидроксильные группы являются связующими линкерами между поверхностью волокна и целевого модификатора. Стоит отметить, что после обработки APTES углеродные волокна показали увеличение адгезионных свойств к полиамиду на 10%. На следующей стадии может осуществляться алкилирование или ацилирование аминогрупп на поверхности волокон с целью обеспечения большей адгезии к требуемой матрице.

Однако стоит отметить, что окислительные процессы оказывают деструктивное влияние на поверхность волокон, поэтому альтернативным методом является электрохимическая модификация с использованием арендиазоний тозилатов. Преимуществом данного метода является широкий выбор различных функциональных групп, способных обеспечивать адгезию с матрицами разной природы.

Для активации поверхности стекловолокна (GF) нами были использованы химический метод протравливания поверхности с помощью плавиковой кислоты и

термическая обработка стекловолокна с целью получения гидроксильных групп на поверхности (схема 2). На следующей стадии так же была проведена обработка APTES для ковалентной пришивки пропиламина. После осуществления данного процесса адгезия волокна к полиамиду значительно возросла. Аналогично углеволокну такая поверхность может быть подвержена алкилированию или ацилированию для увеличения сродства между полимерной матрицей и стекловолокном, что позволит получить высокопрочные композитные материалы.

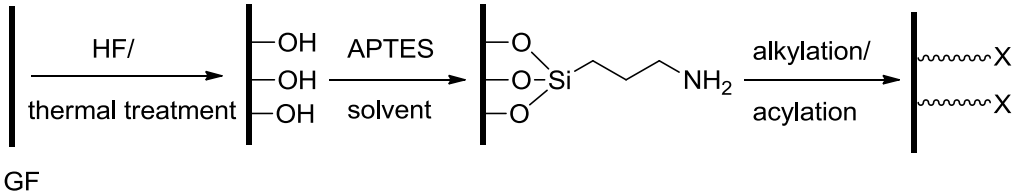


Схема 2. Схема модификации стекловолокон для увеличения адгезии к полимерной матрице.

Для модификации углеродных нанотрубок (CNTs) нами был выбран наименее деструктивных метод их обработки с использованием арендиазоний тозилатов (Схема 3). Использование ароматических диазониевых солей позволяет проводить модификацию быстро, в наиболее мягких условиях, а так же прививать широкий спектр функциональных групп, позволяющих легко осуществлять последующую функционализацию поверхности. После осуществления описанной модификации адгезия нанотрубок к полимерной матрице значительно возросла.

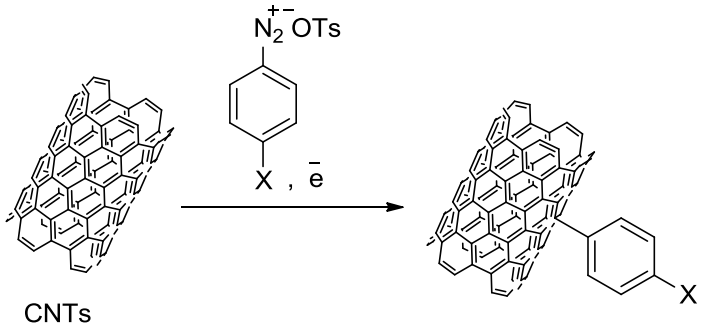


Схема 3. Схема модификации углеродных нанотрубок для увеличения адгезии к полимерной матрице.

Таким образом, нами были разработаны методы поверхностной модификации углеволокон, стекловолокон и углеродных нанотрубок для увеличения адгезии к полимерной матрицы для создания конструкционных материалов с повышенными прочностными характеристиками. Предложенные подходы могут использоваться в аддитивном методе производства деталей, что позволит решить задачу штучного и мелкосерийного производства деталей, имеющих повышенные механические требования и имеющие сложную структуру.

Список литературы:

1. Leigh S.J., Bradley R. J., Purssell Ch. P., Billson D. R., Hutchins D. A., A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors // PLoS ONE. – 2012. – №7. – 11. – P. 365.

2. Chua C.K., Leong K.F., Lim CS in Rapid Prototyping: Principles and Applications 3rd Edition, World Scientific, 2010.
3. http://www.rec3d.ru/products/filament/.
4. Mallick PK. Fiber reinforced composites: material, manufacturing and design.3rd ed. New York: CRC Press; 2008.
5. Sharmaa M., Gao Sh., Mäder E., Sharma H., Wei L. Y., Bijwe Ya., Carbon fiber surfaces and composite interphases // Advanced Materials Research. – 2014. – № 102. – P. 35–50.
6. Dai Z., Zhang B., Shi F., Li M., Zhang Z., Gu Y. Chemical interaction between carbon fibers and surface sizing // J. App. Polym. Sci. – 2012. – № 124 – P. 2127–2132.
7. Shim J.W., Park S.J., Ryu S.K., Effect of modification with HNO3and NaOH on metaladsorption by pitch-based activated carbon fibers // Carbon. – 2001. – № 39. – P. 1635–1642.
8. Ma Y.J., Wang J.L., Cai X.P., The effect of electrolyte on surface composite and microstructure of carbon fiber by electrochemical treatment // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – № 8. – P. 2806–2815.
9. Pittman C.U., Jiang W., Yue Z.R., Gardner S., Wang L., Toghiani H., Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers// Carbon. – 1999. – №37. – P.1797–1807.
10. Cao H, Huang Y., Zhang Z., Sun J., Uniform modification of carbon fibers surface in 3-D fabrics using intermittent electrochemical treatment // Compos. Sci. Technol. – 2005. – № 65. – P.1655–1662.
11. Surface Modification of Nanotube Fillers, First Edition. Edited by Vikas Mittal. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2011 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2011. – P. 1–23.
12. Geng H.Z., Rosen R., Zheng B., Shimoda H., Fleming L., Liu J., Zhou O. Fabrication and Properties of Composites of Poly(ethylene oxide) and Functionalized Carbon Nanotubes // Adv. Mater. – 2002. – № 14. – P. 1387–1390.
13. Xu P., Cui D., Pan B., Gao F., He R., Li Q., Huang T., Bao C., Yang H., A facile strategy for covalent binding of nanoparticles onto carbon nanotubes // Appl. Surf. Sci. – 2008. – № 254 – P. 5236–5240.

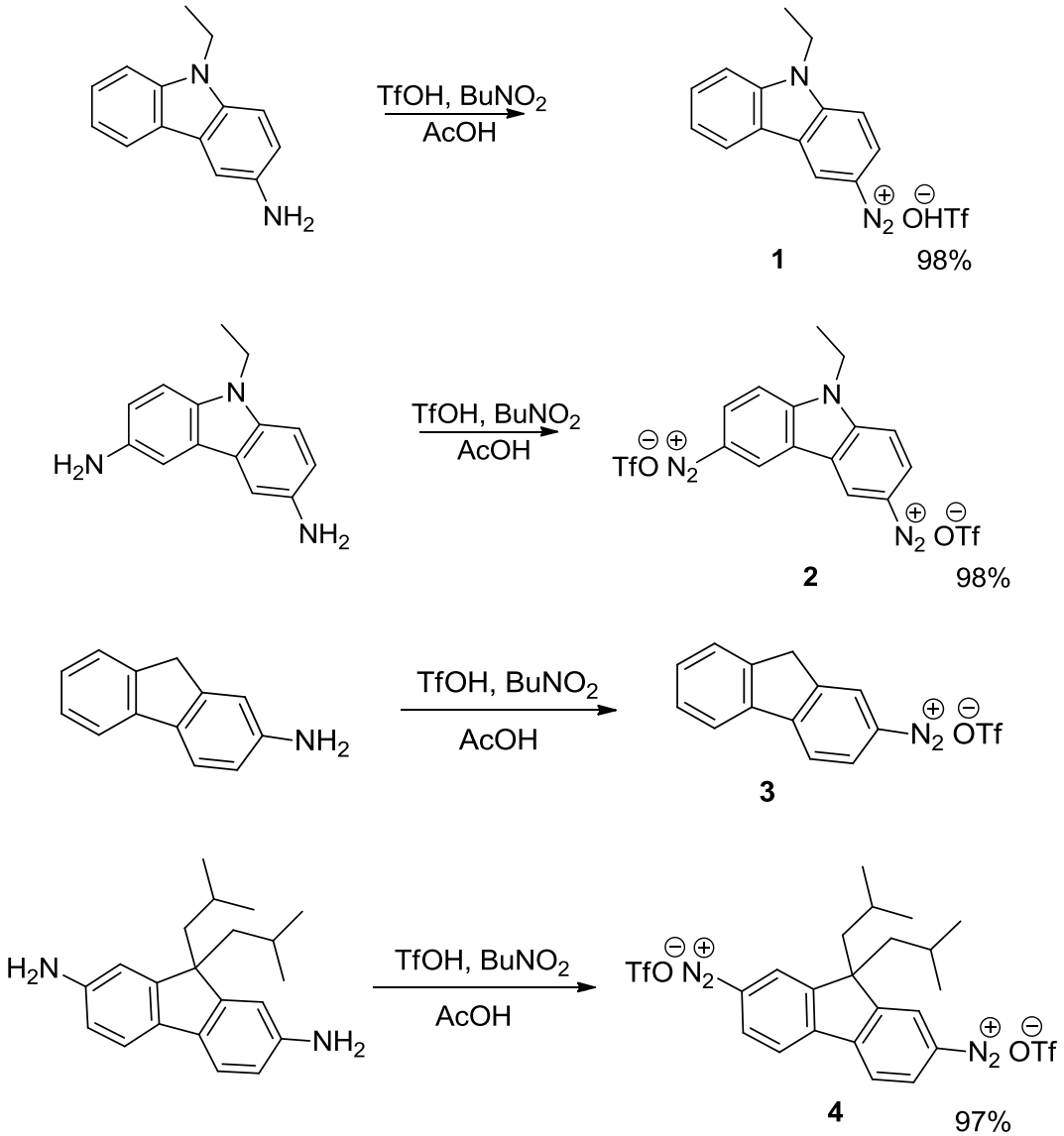
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБАЗОЛА И ФЛУОРЕНА

А.С. Лекерова, студент
В.Д. Филимонов, д.х.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30
E-mail: lekerova.aydana@gmail.com

Производные карбазола и флуорена, благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая термическая и химическая стабильность, высокий квантовый выход люминесценции, голубое свечение при использовании в органических светодиодах, являются одними из интереснейших представителей класса проводящих материалов [1]. Поэтому получение новых карбазол- и

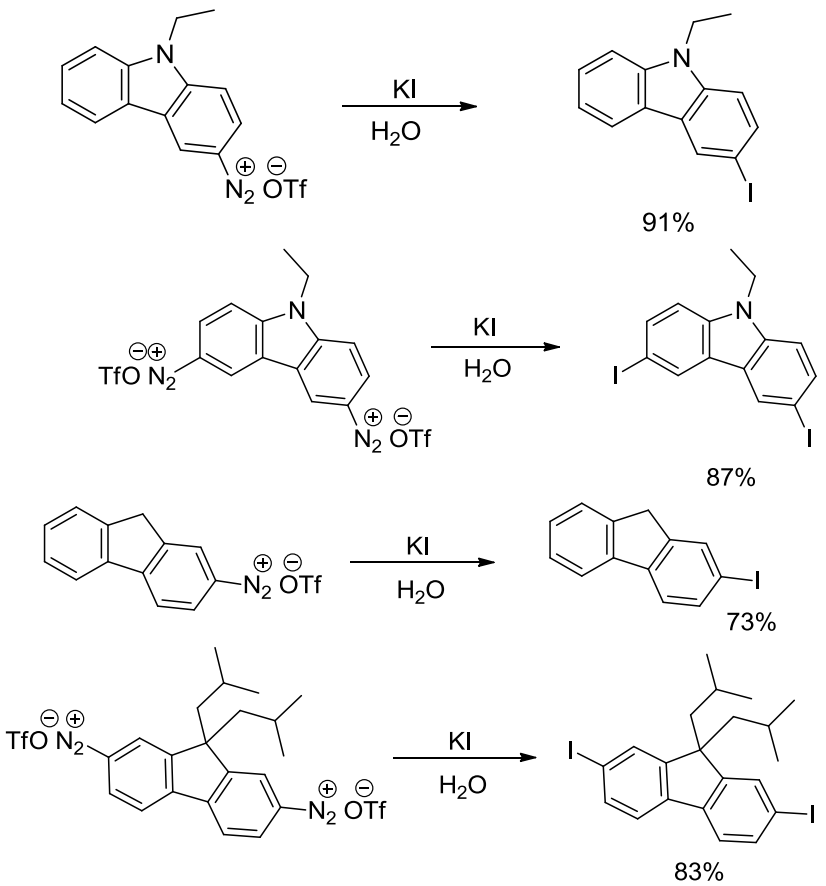
флуоренсодержащих материалов и исследование их свойств, является важной и перспективной задачей, в том числе для получения новых люминофорных материалов.

Целью работы является получение и исследование ранее неизвестных диазоний трифлатов на основе карбазола и флуорена (1-4). Данные соединения получены путем нитрования, восстановления и диазотирования.



Строение соединений **1-4** было доказано методами ИК и ЯМР спектроскопии. В спектре ИК полосы поглощения в областях 2250-2282 см$^{-1}$ доказывает наличие диазониевой группы. Данные ТГ/ДТА говорят о том, что диазониевые соли карбазола не являются взрывоопасными. Важно отметить, что в отличие от диазониевых солей флуорена, диазониевые соли карбазола хорошо растворимы в воде, а также в органических растворителях, таких как ацетон, диметилсульфоксид.

Определены некоторые химические свойства солей **1-4**. Показано, что диазониевые группы легко замещаются на иод действием KI в воде при 70 ^{o}C. При этом показано, что помимо иодирования происходит частичное восстановление диазониевых солей **1-4**.



Таким образом, впервые получены 9-этилкарбазолдиазоний и 9,9'-диизобутилфлуорендиазоний трифлаты, и исследованы их термическая стабильность, химические свойства.

Список литературы:

1. Usluer O., Demic S., Kus M., Ozel F., Sariciftci N.S. // J. Luminescence. – 2014. – V. 146. – P. 6–10.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Э.К. Гаджиева, магистрант гр. 4ГМ32,
В.В. Климова, аспирант,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-563-169
E-mail: snegu_rochka@mail.ru

Исследования, проводимые при разработке окрашенных стеклокристаллических покрытий стоматологических коронок, выявили зависимость химических и

теплофизических свойств этих материалов от небольшого количества вводимых окрашивающих добавок [1]. Стеклообразные покрытия для металлических (сплав КХС, титан и др.) и керамических (оксиды циркония и алюминия) коронок должны обладать целым комплексом свойств, в числе которых удовлетворительная адгезия, определенный коэффициент термического расширения и химическая стойкость. Логично предположить, что большинство свойств стеклообразных материалов зависит не только от химического состава, но и от фазового состояния, меняющегося в процессе термообработки [1, 2]. По нашим наблюдениям покрытия, нанесенные суспензией фритты закаленного стекла, т.е. полностью аморфной структуры, несмотря на близость величины теплового расширения с металлом, часто имеют дефекты в виде трещин и сколов. Это особенно заметно при локальном увеличении толщины покрытия, а последнее всегда необходимо при формировании коронки. Наиболее вероятная причина этого явления – частичная кристаллизация стекла при нагревании на подложке и изменение коэффициента температурного расширения вследствие этого.

Исходя их этого, одним из эффективных способов повышения прочностных характеристик покрытий является частичная кристаллизация стекла до нанесения его на подложку [3]. Поэтому целью проводимых исследований было изучение особенностей кристаллизации силикатных стекол для стоматологических покрытий в зависимости от содержания и вида оксидов щелочных металлов (K, Na, Li) и добавок красящих оксидов (Ce, Tb, Pr). Варка стекла проводилась при температуре 1250-1300 ^{o}C. Кристаллизация проводилась в температурном интервале 600-800°C. Перед отжигом стекольная фритта измельчалась до порошкообразного состояния с размером частиц 50-200 мкм. Мелкий размер частиц позволяет получить при отжиге и последующей термообработке (спекании) ситалл с равномерным распределением кристаллов в аморфной фазе.

Анализ рентгеновских спектров порошков отожженной фритты показал, что резкое увеличение количества кристаллической фазы происходит в диапазоне 700-800°C. Дальнейшее нагревание нецелесообразно, т.к. приводит к спеканию порошка. Увеличение интенсивности рентгеновских рефлексов состава, условно названного по назначению – «дентин А4», показано на рисунке 1. Основной кристаллической фазой этого и других составов является лейцит.

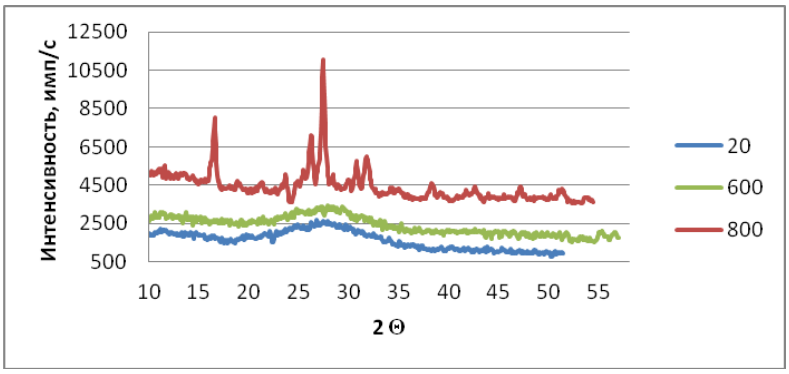


Рис. 1. Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов стекла «дентин А4» от температуры отжига.

Влияние добавок красящих оксидов (состав 4 –суммарно 2,4 масс. %, состав 18 – 3,5 масс. %) в сочетании с щелочным компонентом основного состава проявляется

по-разному. Если в состав вводятся только натриевый и калиевый компонент, то в условиях эксперимента в составах окрашенных эмалей регистрируется больше аморфной фазы, чем в неокрашенном составе (рис. 2 –первый ряд). При замене натрия на литий интенсивность рефлексов лейцита в этих составах значительно увеличивается, и они становятся близкими по значению (рис. 2 – второй ряд). Этот факт можно объяснить уменьшением при этой замене вязкости расплава, что облегчает перемещение ионов стекла для формирования энергетически более выгодной кристаллической структуры.

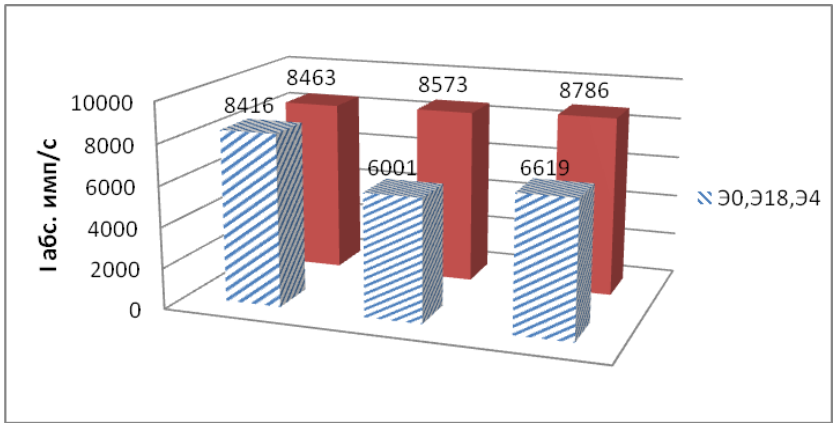


Рис. 2. Изменение интенсивности основного пика лейцита эмали при замене натриевого и калиевого компонента шихты на литиевый (второй ряд).

Более тщательный анализ рентгеновской интенсивности показывает, что и в составах с большим количеством литиевого компонента наблюдается некоторая однотипная в температурном отношении зависимость интенсивности рефлексов лейцита от состава красящей композиции (рис. 3).

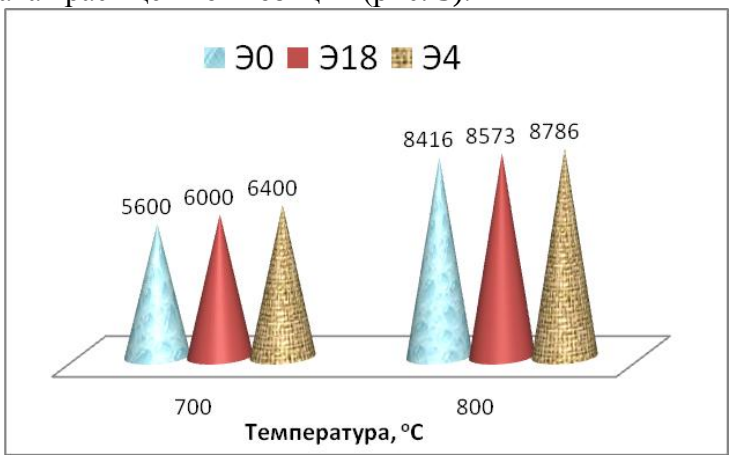


Рис. 3. Зависимость интенсивности основного пика лейцита (имп/с) от температуры отжига (^{o}C) и состава эмали.

Можно сделать вывод, что сочетание в одной окрашивающей композиции оксидов церия, празеодима, железа и марганца (Э4) в условиях проведения данного эксперимента в большей степени способствует формированию кристаллической фазы стеклокерамики, чем добавки оксидов церия и тербия (Э18). При этом получена однородная мелкозернистая структура с большим количеством остаточной

стеклофазы. Спекание ситаллизованных составов сопровождается меньшей усадкой, а это, следовательно, сохраняет форму изделия и уменьшает количество отколов и трещин.

Список литературы:

1. Хабас Т.А., Николаева О.О., Старосветский С.И., Климова В.В. Влияние окрашивающих добавок соединений редкоземельных элементов на основные свойства стоматологического стеклокристаллического материала // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы III Межд. научно-практич. конференции, Томск, 2013. – Томск: ТПУ, 2013. – С. 170–179.

2. Белоусов Ю.Л., Проскурин С.А., Матвеева Т.А. Зависимость скорости кристаллизации ситалловых стекол от температуры и химического состава // Известия ВУЗов. Строительство. – 1999. – № 5. – С. 68–72.

3. Шалухо Н.М., Кузьменков М.И., Бобкова Н.М.,. Сушкевич А.В. Влияние технологических приемов термообработки на структуру и свойства продуктов кристаллизации четырехкомпонентных стекол для металлокерамическихзубных протезов // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы III Международной научно-практической конференции; Томск: ТПУ, 2013. – С. 200–204.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ

Т.Ю. Шевякова, магистрант гр. 4ГМ32,
Е.Ю. Лебедева, аспирант гр. А453,
О.В. Казьмина, д.т.н., профессор,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
тел. (952)-884-49-18
E-mail: shev_ty@sibmail.com

Современные требования к лакокрасочным материалам включают экологичность, пожаробезопасность, долговечность, широкую палитру цветов, высокую стойкость, удобо-применяемость и экономичность. В этом плане преимуществом обладают краски с низким содержанием органических веществ, поэтому разработка составов красок неорганической природы является актуальной.

Значительный практический интерес представляют силикатные краски, являющиеся одним из самых экологически чистых лакокрасочных материалов, которые широко применяются для отделки фасадов и интерьеров при строительстве новых и ремонте старых зданий. Силикатные краски представляют собой суспензию пигментов, отвердителей и наполнителей в растворе жидкого стекла. Покрытия на их основе обладают не только пожаробезопасностью и экологичностью, но и хорошими декоративными и технологическими свойствами, доступной ценой. Они не гниют, не имеют запаха, не поддерживают горение, устойчивы к действию УФ-лучей и

атмосферных воздействий, обладают высокой паропроницаемостью. Важным преимуществом красок является то, что они не поддерживают развитие микроорганизмов и поэтому не требуют специальных добавок [1].

Основными недостатками силикатной краски являются малая эластичность и ограниченная жизнеспособность, связанная с высокой химической активностью между жидким стеклом и прочими компонентами с образованием плотного нерастворимого осадка. В связи с этим краски на основе жидкого стекла изготавливают двухупаковочными, что снижает их эффективность и делает неудобным в применении. Основные эксплуатационные характеристики во многом зависят от состава и вида наполнителя. Наибольшее предпочтение отдается кремнеземистым наполнителям, которые активнее участвуют в процессе силикатизации вследствие химического сродства к жидкому стеклу, по сравнению с другими наполнителями [2].

Цель исследования – провести сравнительный анализ влияния кремнеземистого наполнителя различного вида на такие свойства краски как, степень меления, укрывистость и жизнеспособность краски.

По способности взаимодействовать с жидким стеклом различают активные и неактивные наполнители. В качестве неактивного наполнителя использовались мел, тальк, аэросил, в качестве активного – кварцевый песок, маршалит и перлит.

Исследованы различные жидкостекольные композиции с отличающимся соотношением компонентов, составы которых приведены в таблице 1. Сравнительный анализ полученных красок и покрытий на их основе (табл. 2) показал, что степень меления (ГОСТ 16976-71) состава без кремнеземистого наполнителя имеет более высокие значения. По результатам укрывистости наиболее оптимальное значение имеют составы без кремнеземистого наполнителя, с маршалитом, перлитом и аэросилом в количестве 10%. Краски, полученные с наполнителем в виде песка и аэросила в количестве 15% имеют высокие значения, что не соответствует требованиям ГОСТ 18958-73, согласно которому укрывистость краски не должна превышать 400 г/м^2.

Таблица 1. Составы силикатных красок.

Компоненты	Содержание компонентов, мас. %					
Обозначение краски	$К_с$	$К_п$	$К_м$	$К_а$-1	$К_а$-2	$К_{пт}$
ZnO	15	5	5	5	15	7
Тальк	15	5	5	5	5	5
$CaCO_3$	20	10	10	10	5	15
Песок	-	-	15	-	-	-
Маршалит	-	15	-	-	-	-
Аэросил	-	-	-	15	10	-
Перлит	-	-	-	-	-	8
Жидкое стекло	50	60	60	60	60	65
Акриловая дисперсия	-	5	5	5	5	-

Жизнеспособность красок с наполнителем в виде песка, маршалита, перлита и аэросила ($К_а$-2) выше по сравнению с красками без кремнеземистого наполнителя и аэросила ($К_а$-1).

Таблица 2. Характеристика покрытия.

Обозначение краски	Степень меления, баллы	Укрывистость, г/м^2	Жизнеспособность краски, сут
$К_с$	1	297	48
$К_п$	2	416	140
$К_м$	2	333	130
$К_а$-1	2	412	120
$К_а$-2	2	318	130
$К_{пт}$	2	245	120

Установлено, что введение в жидкостекольные композиции кремнеземистого наполнителя увеличивает жизнеспособность краски почти в 3 раза. Силикатная краска полученная на основе кремнеземистого наполнителя в виде кварцевого песка имеет максимальное значение жизнеспособности (140 сут), но не соответствует требованиям ГОСТа 18958-73 по укрывистости. Краска, полученная с добавлением аэросила в количестве 15%, так же не отвечает данным требованиям. Для практического применения можно рекомендовать составы силикатных красок с кремнеземистым наполнителем в виде маршалита, перлита и аэросила в количестве 15, 8 и 10% соответственно.

Для разработанных составов красок требуется проведение дополнительных исследований на определение водостойкости краски и адгезии покрытия.

Список литературы:

1. Китайчик Ф. Силикатные фасадные краски. Состав и строение // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 3. – С. 18–24.

2. Шинкарева Е.В. Однокомпонентная фасадная краска на основе жидкого калиевого стекла производства ОАО «Домановский ПТК» // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013. – № 6. – С. 23–25.

ДИСПЕРСИОННОЕ ТОПЛИВО В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРАХ

А.В. Чуйкина, студент группы 0АМ41
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: flipped2010@mail.ru

В связи с развитием научно-технических и производственных мощностей, современный мир нуждается в увеличении производства электрической энергии. Из множества существующих технологий, ядерная энергетика – наиболее перспективный способ увеличения выработки электроэнергии. Однако существующие тепловыделяющие элементы с керамическим топливом обладают существенным недостатком – низкой теплопроводностью.

Решением этой проблемы может стать использование дисперсионного топлива. Вид топлива, в котором микрочастицы делящегося материала распределены по объему неделящегося материала (матрицы), называется дисперсионным топливом.

Преимуществом дисперсионного топлива является высокая радиационная стойкость вследствие способности удерживать продукты деления в самом топливе, небольшими не перекрывающимися областями зон радиационных повреждений. Материалами топлива могут являться сплавы, интерметаллиды или соединения урана и плутония, а также оксиды, карбиды и нитриды урана и плутония. В качестве элементов матрицы могут использоваться металлы, сплавы, интерметаллиды, а также неметаллы, например, графит [1]. Существует множество проектов высокотемпературных реакторов, однако еще не выбраны материалы, которые будут в них использоваться. Для использования дисперсионного топлива в таком реакторе, необходимо найти подходящий конструкционный материал для матрицы дисперсионного топлива.

Требования к материалам дисперсионного топлива. В основном, требования к материалам дисперсионного топлива являются такими же, как и для материалов обычного топлива, такие как малое сечение поглощения нейтронов, высокая температура плавления, прочность и пластичность при рабочих температурах и потоках, радиационная стойкость и стойкость в теплоносителе, достаточная прочность при низких и сопротивление ползучести при высоких температурах, технологичность, сопротивление коррозии, высокое сопротивление формоизменению. Таким образом, все предъявляемые требования зависят от конкретного типа реактора, материалов, которые там используются и рабочих температур и потоков [1]. Конкретно для дисперсионного топлива очень важна совместимость материала матрицы и топлива, так как при определенных условиях эти материалы могут вступать в химические реакции, что может отразиться на свойствах этих материалов. Поэтому важным критерием для выбора конкретного материала топлива и матрицы является отсутствие физико-химического взаимодействия матрицы и топлива (и при стационарных и при превышениях стационарных температур).

В таблице 1 представлены основные конструкционные материалы, которые могут использоваться в качестве матрицы дисперсионного топлива и их физико-механические свойства. В качестве второго значения выбраны данные для температуры примерно 1000 °С, что является приблизительной рабочей температурой высокотемпературного реактора.

Таблица 1. Конструкционные материалы, которые могут использоваться в качестве матрицы дисперсионного топлива (данные для и P=1 атм. и t=20/1000 °С) [2-5].

Материал	Температура плавления, °С	Удельная теплоемкость, Дж/(кг*К)	Коэффициент теплового расширения, 10^{-6} 1/К	Модуль упругости, ГПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м*К)
Металлы					
Al	660	871/1145*	23,1/34	76	235/282
Zr	1855	278/335	5,7	94/101	23/20
Fe	1538	449/592	11,8/13,2	170/109	80/39
Ni	1455	455/580	13,4/18,2	180/147	91/56
Nb	2477	265/316	7,3/8,4	304/295	54/70
Ta	3017	140/156	6,3/8,2	200/154	57/71
Mo	2623	251/280	4,8/5,3	331/221	162/159
W	3422	132/152	4,5/5,1	448/310	130/115

Примечание: * – Данные для температуры 650 °С.

В таблице 2 представлены возможные материалы топлива для проектируемых тепловыделяющих элементов и их физико-механические свойства. В качестве возможного топлива были выбраны самые распространенные и перспективные делящиеся материалы. Для некоторых материалов данные для рабочей температуры реактора не были представлены в связи с незначительностью изменения при повышении температуры.

Таблица 2. Делящиеся материалы, которые могут использоваться в качестве топлива в дисперсионных тепловыделяющих элементах (данные для и P=1 атм. и t=20/1000 °С) [4, 6].

Материал	Температура плавления, °С	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	Коэффициент термического расширения, 10^{-6} 1/К	Модуль упругости, ГПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
U	1132	133/250	13,0/22,6	147/96	22,1/19,6
U+10%Mo	1150	118	12,3	-	23,1
UO_2	2865	262/322	10,1/12,9	170/140	8,7/3,9
UC	2507	141/184	11,6/16,5	165/149	25,1/26,5
UN	2762	250	7,4/9,9	210	17/21

Рассмотрена физико-химическая совместимость некоторых материалов металлической матрицы и ядерного топлива. Были выбраны наиболее перспективные комбинации матрицы и топлива для рассмотрения. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3. Физико-химическая совместимость материала матрицы и топлива [4, 7].

Топливо	Матрица	Температура, °С	Характер взаимодействия
UO_2	Ni	1400	Медленное взаимодействие
UO_2	Fe	600	Совместимы, при повышении температуры реагируют
UO_2	Al	500	Совместимы, при повышении температуры реагируют
UO_2	Nb	1000	Совместимы, при превышении температуры реагируют
UO_2	Zr	800	Совместимы, при превышении температуры реагируют
UC	Fe	1100	Образуется эвтектика
UC	Al	620	Образуется UAl_2 и UAl_4 после 24 часов
UC	Ni	1000	Реакция с образованием U_6Ni и других фаз системы U-Ni
UC	Nb	527	Полная растворимость NbC в UC

UC	Mo	1000	Реакция UC+Mo→Mo_2C
UC	W	293	UC растворяет ~10 моль. % W; W не растворяет UC
UC	Ta	293	Декарбонизация: UC+Ta→TaC+U; Полная растворимость TaC в UC
UC	Zr	293	Образуются непрерывные твердые растворы между UC и ZrC; Температура плавления увеличивается до 3150 °C
U	Ni	500	Совместимы, при превышении температуры реагируют
U	Fe	500	Совместимы, при превышении температуры реагируют
U	Al	300	Реагируют
U	Mo	600	Совместимы, при превышении температуры реагируют
U	Nb	600	Совместимы, при превышении температуры реагируют
U	Ta	900	Совместимы, при превышении температуры реагируют
U	Zr	700	Совместимы, при превышении температуры реагируют
UN	Zr	862	Полиморфное превращение

Выводы. Из проведенного анализа следует, что при использовании в качестве топлива оксида урана оптимальным материалом матрицы для высокотемпературного реактора являются никель и ниобий. Для карбида урана – железо, ниобий и никель. Металлический уран нецелесообразно использовать в высокотемпературных реакторах, так как он начинает реагировать со всеми материалами металлических матриц. В дальнейшем планируется исследовать возможность использования в качестве материалов матрицы интерметаллических соединений, так как они обладают уникальной совокупностью свойств входящих в них металлов.

Список литературы:

1. Самойлов А.Г., Каштанов А.И., Волков В.С. Дисперсионные тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. – М.: Атомиздат, 1969. – С. 5–15.
2. Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. Интерметаллиды Ni3Al: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург, 2002. – С. 10.
3. Miracle D.B. NiAl and its Alloys // Intermetallic Compounds. – 1995. – V. 2. – P. 55–74.
4. Б.А. Калин, П.А. Платонов, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. – М.: МИФИ, 2008. – Т. 6. – Ч. 1. – С. 15, 17–45, 529–600.

5. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – Т. 1. – С. 220–224, 410, 475–476.

6. Кожевников И.Г., Новицкий Л.А. Теплофизические свойства материалов при низких температурах: Справочник. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1982. – 328 с.

7. Годин Ю.Г., Тенишев А.В. Карбидное ядерное топливо: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2007. – 68 с.

СЕКЦИЯ 5

ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ МАШИНОСТРОЕНИЯ И МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МАШИНОСТРОЕНИИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА ЦИФРОВОЙ ШИРОГРАФИИ НА ОСНОВЕ ЦИФРОВОГО ЗЕРКАЛЬНОГО ФОТОАППАРАТА

М.В. Бурков, к.т.н., доцент ММС ИФВТ
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30
E-mail: burkov@tpu.ru

Введение. Авиастроение является одной из самых высокотехнологичных отраслей промышленности, требующих применения прочных и легких материалов. На сегодняшний день, конструкции серийно выпускающихся самолетов на 80 % (по массе) состоят из металлических сплавов, в то время как всего 20 % приходится на композиты. Модернизация технологий обработки, применения различных упрочняющих покрытий позволяет незначительно снизить массу конструкций новых самолетов, сохраняя исходный уровень прочности. «Качественно новый» переход к более легким конструкциям возможен при значительном расширении области применения композитов. Так, новые самолеты Boeing 787 и Airbus A350XWB уже на 50 % состоят из углепластиков, которые применяются в ответственных высоконагруженных узлах: лонжеронах крыла, обшивке фюзеляжа, оперении.

Однако, в отличие от металлов, композиты обладают сложной гетерогенной структурой, что приводит к появлению значительного количества дефектов, как производственного, так и эксплуатационного характера. Большой проблемой являются, так называемые, слабозаметные ударные повреждения углепластиковых конструкций (Barely visible impact damage – BVID), причиной появления которых является отсутствие у данного материала пластических свойств. Так, например, на дюралевой обшивке удар привел бы к появлению вмятины, благодаря пластическим свойствам, в то время как на углепластике образуется практически незаметное с наружной стороны ударное повреждение, характеризующееся разрывом волокон и расслоением внутри. Такие повреждения, особенно находящиеся в зонах перепада жесткости, развиваясь в процессе эксплуатации, могут стать причиной разрушения конструкции.

На сегодня одним из самых распространенных методов контроля является ультразвуковой, однако из-за необходимости поточечного ручного сканирования и использования контактной жидкости данный метод является непроизводительным, приводя к длительному простою авиационной техники и финансовым потерям. Значительный интерес представляют оптические методы НК, благодаря полномасштабности и бесконтактности. Сдвиговая спекл-интерферометрия или ширография - это разновидность интерферометрических методов НК, с помощью которой регистрируется производная (что делает метод нечувствительным к перемещению исследуемого объекта как жёсткого целого, в частности, при вибрации) от компонент вектора перемещений на поверхности объекта [1]. Таким образом, измеряя и анализируя поверхностные деформации, можно обнаруживать дефекты в исследуемом материале. Метод обладает следующими преимуществами:

- бесконтакность измерений, что существенно упрощает процесс контроля;
- метод является широкомасштабным и позволяет исследовать большие области, что делает его весьма производительным.

Метод использует спекл-эффект, а принцип работы заключается в следующем: контролируемый объект освещается расходящимся лазерным лучом, а изображение его поверхности регистрируется оптической системой, представляющей собой

интерферометр Майкельсона с видеосенсором. Для получения информации о наличии дефектов необходимо снять два изображения: в свободном состоянии и в слегка нагруженном, в результате обработки которых получается картина полос, представляющая собой визуализацию дефектной области.

Материал и методика исследования. В работе была поставлена задача разработать устройство на основе зеркальной цифровой камеры Canon EOS 550D с объективом EF-S 55-250 мм для диагностики материалов методом цифровой ширографии. В качестве приспособления для создания оптического сдвига использовался интерферометр Майкельсона, размещенный перед камерой. Такая схема, при которой камера работает в паре со стандартным объективом, а сдвиговое устройство располагается перед камерой, позволяет получать изображения высокого качества. Схема является более простой, что на начальном этапе освоения метода ширографии позволяет избежать ошибок, связанных с неправильной компоновкой приспособления, а вопросы компактности интерферометра не имеют решающего значения. Для освещения использован твердотельный лазер с диодной накачкой (DPSS), работающий в видимом спектре излучения с длиной волны 532 нм и плавной регулировки мощности излучения до 500 мВт.

Для получения широграммы необходимо произвести цифровое вычитание двух спекл-картин исследуемого объекта: в начальном состоянии и в нагруженном. Интерферометр с камерой всегда располагали перпендикулярно поверхности исследуемого объекта, поэтому в зависимости от положения лазера в пространстве устройство будет чувствительно, либо к деформациям в плоскости, либо к внеплоскостным (направленным по нормали к поверхности). Так, если ось лазера расположена перпендикулярно поверхности исследуемого объекта, то на широграмме будет зафиксирована производная внеплоскостных деформаций $\partial w/\partial x$. Если же расположить ось лазера практически параллельно поверхности исследуемого объекта, то широграмма будет отражать производную плоскостных деформаций $\partial v/\partial x$.

На рисунке представлена схема лабораторного стенда и фотография приспособления.

а) б)

Рис. 1. Схема лабораторного стенда (а) и интерферометр с цифровой камерой (б).

Для получения широграммы необходимо произвести цифровое вычитание двух спекл-картин исследуемого объекта. На широграмме при этом наблюдается интерференционная полосная картина, определяющаяся уравнением (1) [1]:

$$\Delta_x = \frac{2\pi\delta x}{\lambda}\left[\sin\Theta_{yz}\frac{\partial v}{\partial x} + \left(1+\cos\Theta_{yz}\frac{\partial w}{\partial x}\right)\right], \qquad (1)$$

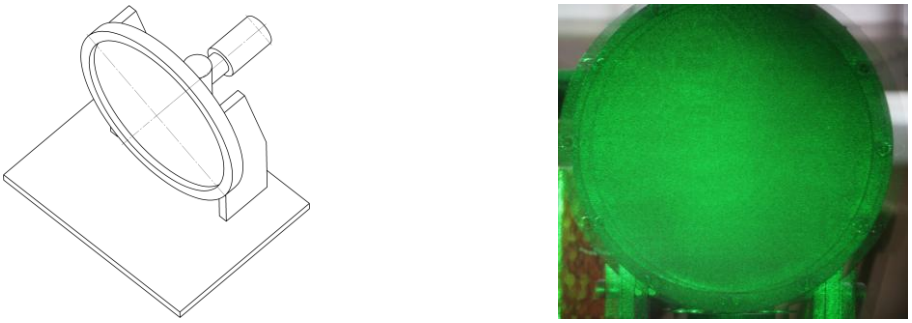
где Δ_x относительная разность фаз в направлении оси x; δx величина сдвига одного изображения относительно другого за счет поворота зеркала; λ длина волны освещения; θ_{yz} угол между осью лазера и осью оптической системы в плоскости yz; $\partial v/\partial x$ и $\partial w/\partial x$ производные деформаций в направлении осей y и x соответственно по x. Данное уравнение справедливо, если ось оптической системы расположена перпендикулярно поверхности объекта. В соответствие со схемой на Рис. 1,а, интерферометр с камерой всегда располагали перпендикулярно поверхности, таким образом в зависимости от положения лазера (т.е. угла θ_{yz}) в пространстве устройство будет чувствительно, либо к деформациям в плоскости, либо к внеплоскостным (по нормали к поверхности).

Так, если ось лазера расположена перпендикулярно поверхности исследуемого объекта, т.е. угол $\theta_{yz} = 0$, то уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\Delta_x = \frac{4\pi\delta x}{\lambda}\frac{\partial w}{\partial x}. \qquad (2)$$

При этом на широграмме будет зафиксирована производная внеплоскостных деформаций $\partial w/\partial x$. Если же расположить ось лазера практически параллельно поверхности исследуемого объекта, то широграмма будет отражать производную плоскостных деформаций $\partial v/\partial x$.

Тестирование лабораторного стенда проводили на образце типа тонкой круглой мембраны, нагружаемой точечной нагрузкой по нормали к поверхности. Нагрузка прикладывается точно в центре с помощью микрометра, по показаниям которого контролируется величина внеплоскостной деформации. Эскиз приспособления для нагружения мембраны изображен на рисунке 2 *а*.



а) б)

Рис. 2. Приспособление для нагружения мембраны (а) и спекл-картина (б).

В качестве мембран выступали два образца: один из алюминиевого сплава Д16Т, другой из волокнистого композиционного материала. Оба они были покрыты серой краской для создания равномерной шероховатой поверхности, на которой в результате освещения когерентным лазерным светом будет формироваться спекл. Для каждого образца было сделано 20 изображений с постепенно увеличивающейся нагрузкой, прикладываемой в центре, при этом для обоих образцов шаг поворота микрометра был одинаков и равнялся 2,5 мкм.

Также, для двух экспериментов идентичны были параметры мощности лазерного освещения, положение оптической системы, а также параметры фотографирования. Положение лазера также оставалось постоянным в пространстве, при этом угол θ_{yz} был примерно нулевым. Расположить источник света точно по нормали к поверхности исследуемого образца невозможно, в связи с

тем, что это положение занимает оптическая система. Однако, согласно уравнению (1)**Ошибка! Источник ссылки не найден.**, синус малого угла примерно равен нулю, поэтому плоскостные деформации в итоговой широграмме будут настолько малы, что ими можно пренебречь.

После получения серий спекл-изображений (рис. 2 *б*), производили цифровое вычитание изображений, получая широграммы. При этом сравнивали первое изображение (недеформированное состояние образца) и последующее (после приращения деформации). Далее, отбрасывая цветовую информацию, конвертировали широграммы в градации серого (от 0 до 255).

Результаты экспериментов и обсуждение. На рисунке 3 представлены 6 широграмм из 19, рассчитанных для эксперимента с нагружением алюминиевой мембраны. Видно, что при смещении микрометра выше 32,5 мкм, в центре образца (точке с максимальным значением внеплоскостной деформации) наблюдается декорреляция спекла и интерференционная картина пропадает. Данное устройство пока позволяет проводить только качественные измерения – обнаружение дефектов. Дальнейшая направление исследований будет связано с разработкой устройства, использующего фазосдвиговый принцип измерения деформаций. Одной из главных технических характеристик разрабатываемого устройства, является видеосенсор высокого разрешения. Производители оборудования для контроля методом цифровой ширографии (Dantec, Steinbichler) обычно используют сенсоры с разрешением не более 3 Мп, что обусловлено, прежде всего, ростом необходимых вычислительных мощностей, снижающим скорость обработки данных и, соответственно, процесса контроля, основным критерием которого является возможность работы в режиме реального времени.

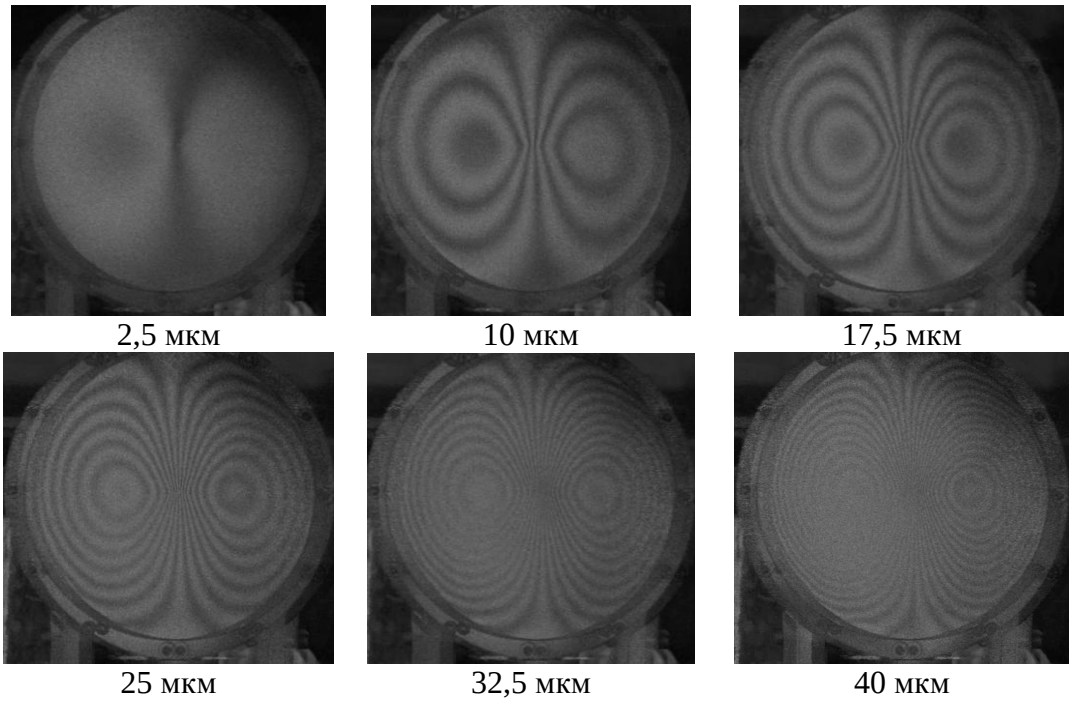


Рис. 3. Широграммы тонкой мембраны нагруженной в центре, в подрисуночной надписи указано значение смещения микрометра.

Использование матрицы высокого разрешения, в нашем случае, обусловлено требованиями высокой точности для решения задач исследования процессов деформации и разрушения композиционных материалов на кафедре «Материаловедение в машиностроении» и в лаборатории МПКМ ИФПМ СО РАН. При этом проблема роста времени обработки первичных данных является решаемой, например, с использованием расчетных графических карт.

Таким образом, разработанное устройство позволит повысить скорость проведения неразрушающего контроля в режиме реальном времени (с частотой регистрации видеоизображения), за счет возможности за один проход исследовать большие площади с сохранением одинакового пространственного разрешения. С другой стороны, с использованием специализированных объективов (универсальная конструкция прибора позволяет использовать широкую номенклатуру объективов), устройство позволит решать и исследовательские задачи, требующие высоких значений точности и разрешающей способности.

Другим характерным преимуществом разрабатываемого устройства является возможность гибкой адаптации оптической схемы и программного обеспечения для нужд конкретного заказчика, что невозможно при покупке готового комплекса зарубежных производителей.

Работа выполнена в рамках проектов УМНИК и РФФИ № 14-08-31747 мол_а.

Список литературы:

1. Steinchen, W. Digital Sherarography. Theory and application of digital speckle pattern shearing interferometry. – Washington: SPIE press, 2003 – 312 p.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ВОЛНОВОЙ ПЕРЕДАЧЕ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ТЕЛАМИ

Ан И-Кан, д.т.н., профессор,
Д.В. Беляев, ст. преподавтель
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-606-375
E-mail: dvb@tpu.ru

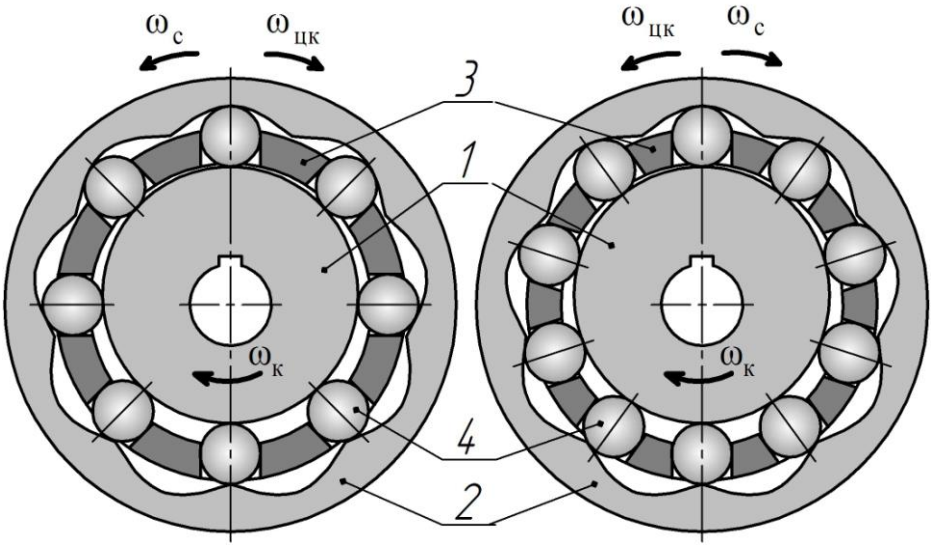
В настоящее время достаточно широкое распространение в разных отраслях промышленности (нефтегазовой, авиакосмической, подъемно-транспортной и т.п.) получают волновые передачи с промежуточными телами качения (ВПТ). Благодаря широкому диапазону передаточных отношений, конструктивной гибкости и многопарности зацепления введение их в конструкции позволяет создавать механизмы с улучшенными характеристиками. Однако недостаточная изученность создает препятствия к их производству и более широкому распространению.

Конструкции ВПТ достаточно разнообразны, в данной статье, рассмотрена передача, основу которой составляет механизм, представленный на рисунке 1.

Механизм работает следующим образом: при сообщении движения кулачку 1, промежуточные тела 4, волнообразно перекатываются по профилям зубьев центрального колеса 2 и поступательно двигаясь внутри гнезд сепаратора 3, могут передавать движение и центральному колесу и сепаратору.

Поскольку геометрические оси промежуточных тел перемещаются в пространстве и выходным звеном может быть центральное колесо или сепаратор, то такую передачу можно отнести к так называемым дифференциально – планетарным механизмам, имеющим две степени свободы.

Возможны два варианта такой передачи, когда количество промежуточных тел больше чем число зубьев или впадин центрального колеса и когда промежуточных тел меньше. На рисунке 1 *а* и *б* представлены оба варианта такого механизма.



а) б)

Рис. 1. Два варианта ВПТ.

Рассмотрим отдельно взятое промежуточное тело и элементы деталей, с которыми оно контактирует. Составим расчетную схему, которая представлена на рисунке 2. На промежуточное тело в узле действуют три силы, со стороны кулачка *P*, сепаратора *N* и центрального колеса *F*.

Введем глобальную систему координат *Oxy*, с началом, совпадающим с центром передачи. Линии действия указанных сил относительно принятой системы координат расположены следующим образом: вектор силы *F* образует с осью *Oy* угол γ, линия действия силы *N* параллельна *Ox* и находится на расстоянии *S* от нее, вектор силы *P* находится на прямой, проходящей через геометрические центры кулачка и промежуточного тела. Таким образом, данные усилия представляют собой систему сходящихся сил, линии действия которых, пересекаются в геометрическом центре промежуточного тела. Для этой системы можно записать уравнение:

$$\overline{F}+\overline{N}+\overline{P}=0.$$

Исходя из этого уравнения, при известной геометрии и крутящем моменте *T* на входном звене, можно определить все усилия из следующих соотношений:

$$P=\frac{T_1}{S\cdot\sin\psi},$$

где ψ – угол между линией действия силы *P* и осью *Oy* (рис. 2);

$$N=\frac{T_1}{S\ tg\psi\ cos\gamma},$$

$$F=\frac{tg\gamma}{S\ tg\psi}+\frac{T_1}{S}.$$

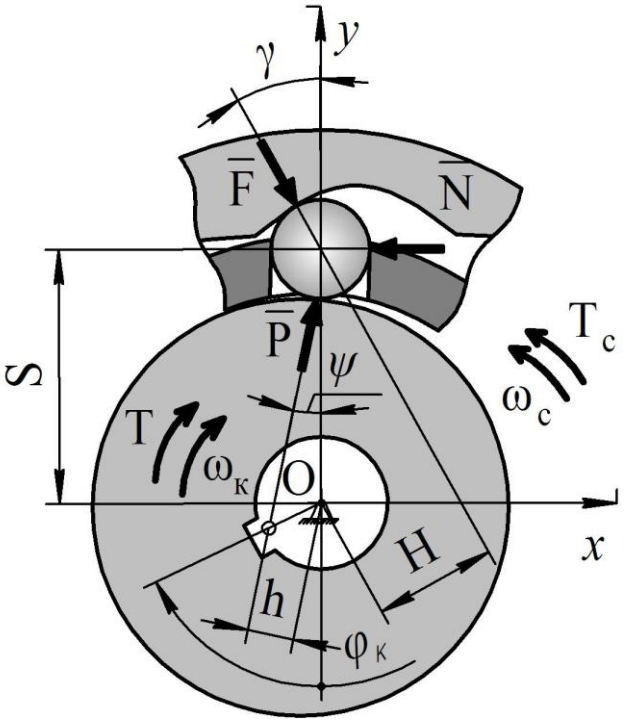


Рис. 2. Расчетная схема.

Поскольку выходным звеном может являться центральное колесо или сепаратор то, при зафиксированном сепараторе, выходной крутящий момент

$$T_2=\frac{tg\gamma}{tg\psi}T_1,$$

а при зафиксированном центральном колесе

$$T_3=\left(\frac{tg\gamma}{tg\psi}+1\right)T_1,\ \text{т.е.}\ T_3=(T_2+1)T_1.$$

Полученные выражения также показывают, что при прочих равных условиях, наиболее выгодной с точки зрения передаваемого крутящего момента, является конструкция, когда выходным звеном является сепаратор, а центральное колесо неподвижно закреплено в корпусе передачи.

Список литературы:

1. В.Н. Кудрявцев. Планетарные передачи. – М., Л.: Машиностроение, 1966. – 307 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРЕСС-КОРРОЗИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДА ОЦЕНКИ НАДЕЖНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ГАЗОПРОВОДА, ПОДВЕРЖЕННОГО КРН

А.В. Афанасьев[1], аспирант каф. материаловедения,
М.И. Васьков[2], инженер неразрушающего контроля ИТЦ «Газпром трансгаз Самара»
[1]Самарский государственный аэрокосмический университет
им. академика С.П. Королева, г.Самара
[2]Инженерно-технический центр филиал «Газпром трансгаз Самара», г. Самара
E-mail: AV.Afanasev@samaratransgaz.gazprom.ru

Трубопроводы, входящие в состав Единой системы газоснабжения (ЕСГ) ОАО «Газпром», представляют собой сложную территориально-распределённую сеть. Несмотря на то, что, по сравнению с другими видами транспорта, трубопроводный транспорт является одним из наиболее надёжных, на газо- и продуктопроводах Общества ежегодно происходит до 17–20 отказов или от 0,11 до 0,13 отказов на 1000 км в год. Анализ аварийности ЕСГ показывает, что значительная доля отказов связана с наружной коррозией металла трубопроводов, причем существенная часть (до 40%) обусловлена проявлением стресс-коррозии или, в отечественной терминологии, коррозии под напряжением (КРН) [1].

КРН это колонии трещин в стенке трубы, появляющихся на внешней поверхности металлического изделия, работающего под нагрузкой в коррозионной среде.

В дочерних обществах и организациях ОАО «Газпром» накоплено достаточно большое количество сведений о случаях выявления дефектов КРН. Как показывает практика диагностики, наиболее подвержены стресс-коррозионному растрескиванию подключающие трубопроводы (входные/выходные шлейфы и узлы подключения) магистральных компрессорных станций (КС) и участки линейной части магистральных газопроводов (МГ) в непосредственной близости от КС.

На этих участках было обнаружено до 92% от общего числа зон с дефектами. Эти же места характеризуются отказами оборудования по причине полного разрушения стенки трубы Отказы, происходившие по причине КРН на линейной части МГ в дочерних обществах ОАО «Газпром» в зависимости от удаления от КС, показаны на рисунке 1 [2].

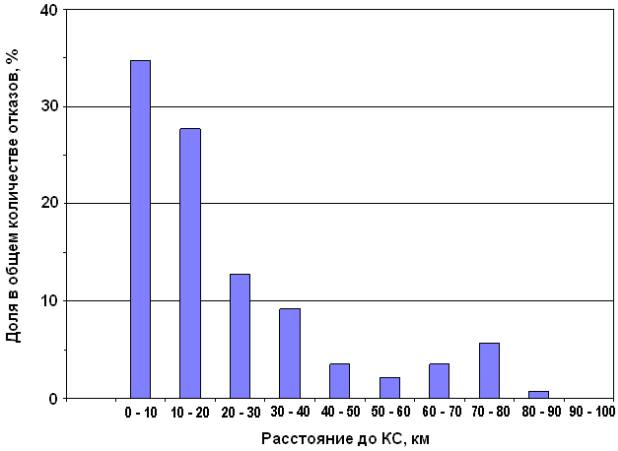


Рис. 1. Статистика отказов по причине КРН на линейной части магистральных

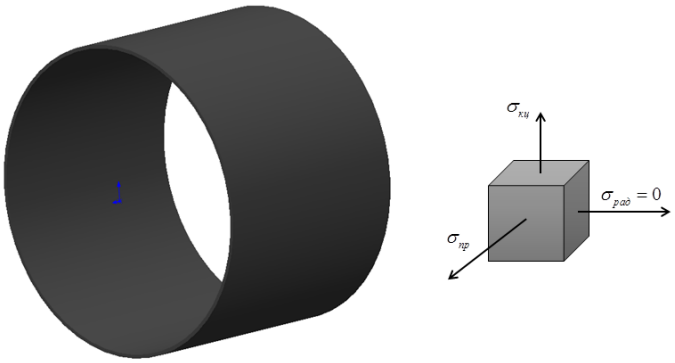
газопроводов в зависимости от расстояния до компрессорных станций.

Очевидно, что в условиях работы подключающих трубопроводов КС и первых километров линейной части МГ особенно сильно реализуется сочетание факторов, приводящих к появлению стресс-коррозии.

Диагностику стресс-коррозионных дефектов на газотранспортных предприятиях ведут согласно долгосрочным планам работ. Обычно участки под обследования выводят поочередно в количестве и протяженности, соответствующем выделенным на работы финансовым лимитам. Основными методами диагностики КРН являются внутритрубная дефектоскопия (ВТД) специальными роботизированными дефектоскопами-снарядами и комплексные обследования 100% наружной поверхности трубопровода в протяженных шурфах ручными приборами различными методами неразрушающего контроля (НК).

Наиболее технологичным и экономичным способом диагностики КРН является ВТД, но с приемлемой точностью этим методом возможно выявлять дефекты глубиной от 15% толщины стенки трубы. Обследования в шурфах позволяют выявить даже мелкие трещины (с глубиной до 0,5 мм). Исходя из практики диагностики, большинство обнаруженных при всех видах НК дефектов КРН (до 90%) имеют глубину менее 10% от толщины стенки. Поэтому не обнаруженные дефекты КРН в начальной стадии так или иначе могут присутствовать во многих трубопроводах единой системы газоснабжения (ЕСГ) [3].

При теоретических расчетах напряжений в стенке трубопровода, каждую трубу рассматривают как тонкостенный цилиндр, в котором реализуется плоское (двухосное) напряжённое состояние (ПНС). Тензор напряжений при ПНС представлен на рисунке 2:



$$T_{\sigma}^{ПНС} = \begin{pmatrix} \sigma_{кц} & 0 \\ 0 & \sigma_{пр} \end{pmatrix}$$

Рис. 2. Напряженное состояние материала в точке при ПНС.

По мнению многих авторов, напряжённое состояние, которое испытывает материал трубопровода, определяется в соответствии с критерием пластичности Мизеса [4].

Обычно шлейфы магистральной компрессорной станции эксплуатируются в диапазоне давления 5,5–7,5 МПа. Как в процессе нормальной эксплуатации, так и при изменении рабочего режима, сброс и набор давления в трубопроводе стараются осуществлять плавно, поэтому считается, что выходные шлейфы испытывают нагрузки, по условиям близкие к статическим [5].

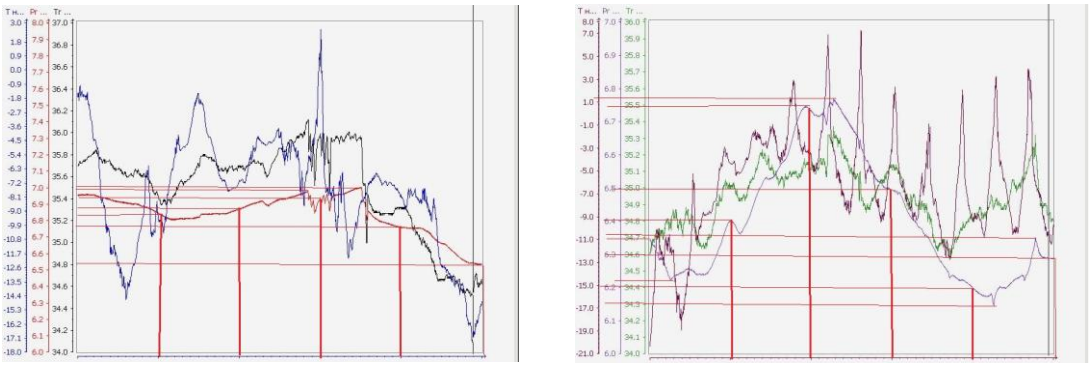
Но насколько же реальные условия работы стенки трубы соответствуют условиям статической нагрузки, особенно в трубопроводах подключающих

шлейфов компрессорной станции и на первых километрах линейной части магистральных газопроводов?

Нами была поставлена задача оценить условия работы трубопровода, подверженного КРН. Был зафиксирован и проанализирован режим работы компрессорной станции, на шлейфах которой некоторое время назад были обнаружены стресс-коррозионные трещины. В период измерения составлены графики изменения основных параметров работы и проведены исследования дефектов КРН, вырезанных с дефектного трубопровода.

Через штатную систему управления стацией непрерывно в течении 10 суток фиксировались параметры температуры окружающей среды, значения температуры и давление транспортируемого газа в выходном шлейфе. Естественный перепад температуры окружающей среды (день/ночь) в течении одних суток составлял около 20 градусов. Графики изменения значений температуры и давления газа выходном шлейфе вслед за температурой окружающей среды (рис. 3), позволяют сделать вывод о том, что постоянные колебания температуры транспортируемого газа являются причиной неконтролируемых колебаний давления в выходных шлейфах.

Температура транспортируемого газа меняется в пределах 34,4-36,2 ^{o}C. При этом значения давления меняются постоянно. За 10 наблюдаемых дней абсолютны перепад давления составил почти 1 МПа (7,12-6,15 МПа); при этом ежедневно значение давления менялось в среднем на 0,221 МПа. Также наблюдались и более резкие перепады за менее продолжительный временной отрезок (перепад до 0,45 МПа менее чем за 12 часов в четвертый день наблюдения).



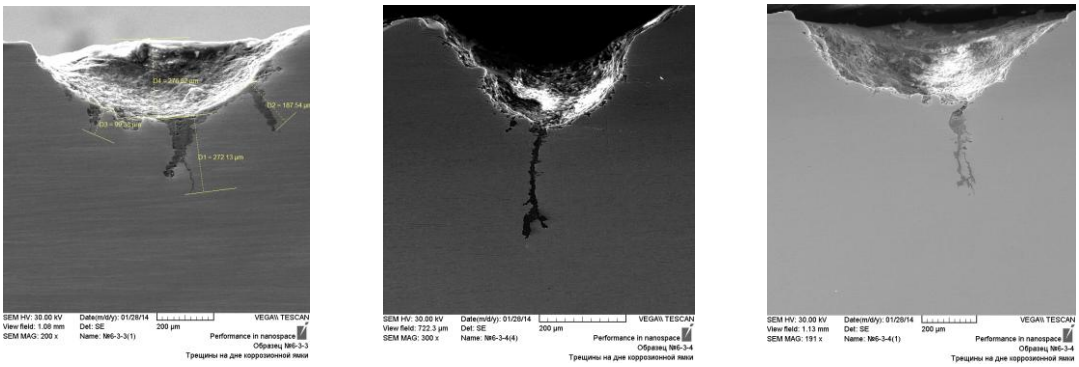
а) б)

Рис. 3. График основных параметров работы КС за 10 дней.

Давление перекачиваемой среды (6,5-7,5 МПа) в сочетании с постоянной пульсацией (порядка 0,2-0,3 МПа в день) создают постоянный высокий уровень механических напряжений с переменной составляющей в стенке трубы. Станция эксплуатируется уже более 30 лет. Такой режим работы на протяжении продолжительного времени является фактором развития усталостных трещин в выходном трубопроводе.

На выходных шлейфах этой станции ранее были обнаружены дефекты КРН. При их микроскопическом исследовании использовался растровый электронный микроскоп TESCAN Vega S. Было вырезано поперек оси трубопровода более 100 образцов и в них обнаружены трещины на дне коррозионных язв. Разрушение

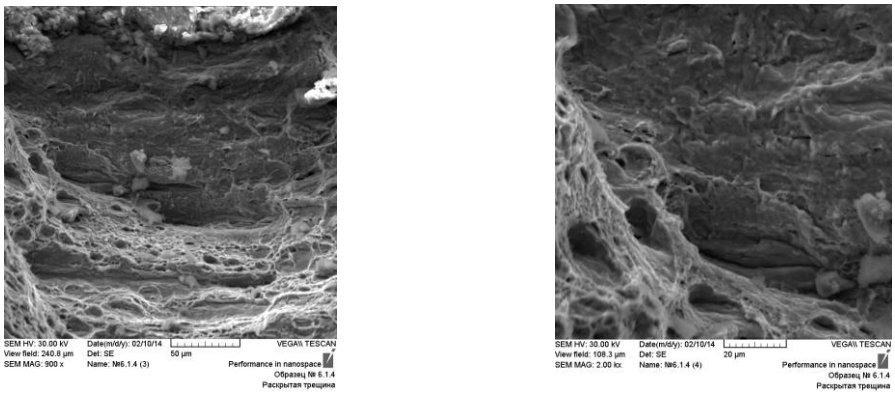
развивается в генеральном направлении перпендикулярно наружной поверхности трубы (рис. 4).



а) б) в)

Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения трещин на дне коррозионных язв: а) увеличение х200; б) увеличение х300; б) увеличение х191.

Вершины трещин исследовались под большим увеличением после принудительного раскрытия избыточным усилием. На границе перехода с окисленного излома коррозионной трещины к вязкому долому были обнаружены усталостные бороздки (рис. 5 а, б). Подобная картина в полной мере соответствует схеме типичного излома на стадии стабильного роста усталостной трещины [6].



а) б)

Рис. 5. Электронно-микроскопические раскрытых вершин трещин: а) увеличение х900; б) увеличение х2000.

Основная задача, которую инженеры решают при диагностики стресс-коррозии – определение степени опасности конкретного дефекта. Точной методики прочностного и ресурсного расчета трубопровода с дефектами КРН пока нет, но ее появление станет важным практически значимым результатом. Это позволит повысить надежность ЕСГ и экономить значительные ресурсы при планировании ремонтов оборудования.

Выявленные признаки и факторы усталостного развития стресс-коррозионного разрушения говорят о том, что при описании роста трещин КРН, во многих случаях необходимо учитывать колебания внутреннего давления в трубопроводах. Чтобы адекватно оценить остаточный ресурс и допустимый режим работы трубопровода,

помимо расчета на статическую прочность нужно проводить оценку его усталостной прочности.

Список литературы:

1. Велиюлин И.И., Лубенский С.А. Велиюлин Э.И., Решетников А.Д. Анализ причин разрушения газопроводных труб большого диаметра в различных регионах России. – М.: МАКС Пресс, 2012. – 232 с.
2. ОАО «Газпром», ООО «Газпром центрремонт», ДОАО «Оргэенергогаз», ИТЦ «Оргтехдиагностика» Коррозионное растрескивание под напряжением подземных технологических трубопроводов компрессорных станций. Атлас.– М: 2010.
3. Богданов Р.И., Ряховских И.В. Прогнозирование и ремонт потенциально опасных в отношении растрескивания под напряжением участков линейной части на основе данных диагностических обследований и эксплуатационных параметров магистральных газопроводов // Конференция молодых специалистов и новаторов производства ООО «Газпром трансгаз Югорск» : Сб. тр. участников конференции молодых специалистов и новаторов производства ООО «Газпром трансгаз Югорск». – Югорск, 2014. – С. 53.
4. Александров А.В., Потапов В.Д., Державин Б.П. Сопротивление материалов. – М.: Высшая школа, 2003 – 560 с.
5. Chen W., Kania R., Worthingham R., Van Boven G. Transgranular crack growth in the pipeline steels exposed to near-neutral pH soil aqueous solutions: the role of hydrogen. // Acta Materialia. – 2009. – V. 57. – № 20. – P. 6200–6214.
6. Терентьев В.Ф Усталостная прочность металлов и сплавов: монография. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 288с.

МЕТОДОЛОГИЯ И ПРИНЦИПЫ САПР ЦИФРОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО 3D МИКРОТОМОГРАФА ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ И ИЗУЧЕНИЯ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.И. Сырямкин, д.т.н., профессор,
С.А. Клестов, аспирант,
С.С. Баус, студеньт
Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
E-mail: stas.baus@yandex.ru

Актуальность работы обусловлена представлением разработанного алгоритма проектирования рентгеновских микротомографов, принципов функционирования, критериев САПР, метрики программного продукта, а также логистической структуры системы автоматического проектирования для нужд неразрушающего контроля, в частности изучения органических и неорганических соединений методом рентгенографии.

Ключевые слова: САПР, РМТ, алгоритм САПР, критерии САПР, принципы и методология построения, метрики ПО.

Цель: Ознакомление с теоретическими основами САПР для рентгеновских томографов, их логистической структурой и принципами построения. А также представлена методология написания программного продукта (структура, метрики, методика) для данных нужд с примерами расчетов различных составляющих рентгеновской микромографии.

В наш век информационных технологий и всеобщей глобализации, когда каждая минута в жесткой конкурентной борьбе играет решающую роль в успешности разработки, необходимо разрабатывать и осваивать новые способы всестороннего ускорения технологической подготовки производства новых изделий. Эта задача в современных условиях решается путем разработки типовых технологических процессов, использования автоматизированных систем проектирования, а также их техническая и программная реализация, стандартной и обратимой оснастки, которая значительно ускорит и облегчит работу конструкторского отдела по разработке нового продукта.

Поэтому данная статья посвящена разработке и формированию методологической основы проектирования, а также структуры самих элементов САПР для рентгеновского 3D микротомографа.

Подобранные параметры системы РМТ должны обеспечивать достаточную высокую разрешающую способность, позволять качественно исследовать органические и неорганические объекты, иметь достаточное высокое быстродействие, а также определение характеристик и геометрических параметров исследуемого объекта. Разработка программного и методического продукта для проектирования рентгеновских томографов значительно ускорит и облегчит работу конструкторского отдела по разработке рентгеновского аппарата под конкретные требования и цели.

Таким образом, *смысл процесса проектирования* в любой САПР независимо от объекта проектирования один и тот же: получить в соответствии с замыслом такую информационную модель, которая позволяет создать систему – оригинал, полностью соответствующую замыслу.

САПР для рентгеновского 3D микротомографа должен базироваться на следующих принципах: принцип системного единства, принцип совместимости, принцип типизации, принцип развития [4].

САПР должен иметь ряд признаков:

1. Объектно – ориентированное взаимодействие человека и ЭВМ.
2. Сквозная информационная поддержка на всех этапах обработки информации на основе интегрированной базы данных.
3. Безбумажный процесс обработки информации.
4. Интерактивный режим решения задач, выполняемый в режиме диалога пользователя и ЭВМ.

Комплекс средств автоматизации проектирования современных САПР включает семь видов обеспечения: техническое, математическое, программное, информационное, лингвистическое, методическое, организационное.

Так как САПР для рентгеновского микротомографа имеет вид программного продукта, то перед разработкой необходимо разработать и оценить основные метрики данного ПО. Метрики качества ПО, а также ее логистической структуры регламентируются и оцениваются в соответствии со стандартом ISO/IEC 9126 [5].

Внешние метрики продукта:

- надежности продукта, которые служат для определения числа дефектов (отсутствие логистических и программных ошибок; точные и соответствующая информация во время проектирования);
- функциональности, с помощью которых устанавливаются наличие и правильность реализации функций в продукте (возможность проектирования различными способами: по виду материала, по показателям рентгеновской трубки, детектора, мощности, а также исследуемой толщины исследуемого материала, в том числе реализован проектирование по нескольким критериям);
- сопровождения, с помощью которых измеряются ресурсы продукта (скорость, память, среда); (легкая иерархическая структура, не требующая высокопроизводительных компьютеров, высокая совместимость с системами, высокий показатели скорости – до нескольких секунд на формирование ответа на запрос);
- стоимости, которыми определяется стоимость созданного продукта.

Внутренние метрики продукта включают:

- метрики размера, необходимые для измерения продукта с помощью его внутренних характеристик; (размер программного продукта должен иметь соответствующий размер под технические возможности);
- метрики сложности, необходимые для определения сложности продукта (легкая иерархическая структура, высокая совместимость с системами);
- метрики стиля, которые служат для определения подходов и технологий создания отдельных компонентов продукта и его документов (простой и понятный интерфейс программы, не требующий дополнительного обучения, крупные окна для ввода и вывода информации).

Для облегчения выбора конструктивных параметров рентгеновского микротомографа был разработан элемент методики реализации САПР, применение которой не зависит от области дальнейшего применения РМТ.

1. Выбрать тип РМТ в соответствии с техническим заданием.
2. Определить виды материалов, а также их возможные максимальные и возможные размеры, которые будут исследоваться на данном РМТ.
3. Определить допустимые погрешности рентгенооптической системы.
4. Выбрать приемник (рентгеновский детектор) и источник (рентгеновская трубка) излучения, исходя из требований по разрешению, точности, цветовым и яркостным характеристикам восстановленного изображения.
5. Рассчитать потребляемую мощность и максимальный потребляемый ток для составляющих РМТ.
6. Определить компоновку составляющих РМТ, спроектировать корпус и рассчитать параметры высоковольтного источника питания
7. Разработать и рассчитать корпус РМТ в соответствии со строжайшими международными стандартами безопасности. Они соответствуют ROV от 18.6.2002 (<1 мкЗв/ч) для механизмов полной защиты, американским стандартам безопасности и защиты от радиации [3].

В разрабатываемом РМТ предполагается использовать рентгеновскую трубку мощностью 10 Вт. На основе расчета интенсивности рентгеновского излучения и в зависимости от объекта рассчитывается толщина просвечиваемого материала:

$$I = I_0 \exp(-\mu x),$$

где I и I_0 – конечная и начальная интенсивности излучения соответственно; μ – полный линейный коэффициент ослабления; x – толщина слоя вещества [1].

Выбрав фиксированный ток на аноде и зная мощность рентгеновской трубки, с помощью несложных расчетов, на основании выше представленной формулы интенсивности, можно получить зависимость необходимого напряжения на рентгеновской трубке от вида материала и его толщины [2]. В таблице 1 приведены данные о материалах и их толщинам, которые могут быть исследованы с помощью данной рентгеновской трубки, разработанные и рассчитаны в соответствии ГОСТ 20426-82.

Таблица 1. Зависимость напряжения рентгеновской трубки от вида и толщины исследуемого материала при постоянном значении тока на аноде 80 мкА.

Толщина просвечиваемого сплава, мм, на основе				Напр.рентгеновской трубке, не выше, кВ
Железа	титана	алюминия	магния	
0,04	0,1	0,5	1,8	20
0,4	1	5	14	40
0,7	2	12	22	50
1	3	20	35	60
2	6	38	57	80
5	10	54	80	100
7	18	59	105	120

Таким образом, в данной статье были представлены основные понятия САПРа для рентгеновских способов исследования материала, логистическая структура, представлены основные метрики ПО, а также основные признаки и критерии разработки и реализации для данных систем. Представлена методика написания элемента САПР, выраженная в пошаговом выполнении действий для проектирования данных систем.

Работа выполнена по программе повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского государственного университета.

Список литературы:

1. Кулешов В.К., Сертаков Ю.И., Ефимов П.В., Шумихин В.Ф. Практика радиографического контроля: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2011. – 288 с.
2. Богомолов Е.Н., Бубенчиков М. А., Гафуров А. О., Глушков Г. С., Горбачев С. В., Жданов Д. С., Осипов А. В., Сырямкин В. И., Шидловский С. В., Юрченко А. В. Современные методы исследования материалов и нанотехнологий: лабораторный практикум. Томск : Изд-во ТГУ, 2013. – 410 с.
3. Назипов Р.А., Храмов А.С., Зарипова Л.Д. Основы радиационного неразрушающего контроля: учеб.-метод. пособие для студентов физического факультета. Казань: Изд-во КГУ, 2008. – 66 с.

4. Корсаков В.С. Автоматизация проектирования технологических процессов в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1985. – 304 с.
5. Ройс У. Управление проектами по созданию программного обеспечения: – .М.: Изд-во ЛОРИ, 2007.
6. Соснин Ф.Р. Радиационный контроль: справочник. – М: Машиностроение, 2008.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА НА ЕГО УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ

М.Ю. Грошева[1], студент гр.4БМ31,
Т.Ф. Елсукова[1], д.ф.-м.н., вед.н.с.,
Ю.Ф. Попкова[2], м.н.с.
[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, г.Томск, пр. Академический 2/4
тел. (3822)-531-569
E-mail: vip.january@mail.ru

Введение. Одной из основных задач современного материаловедения является изучение природы усталостного разрушения, так как от сопротивления усталости во многом зависит рабочий потенциал конструкций и изделий в машиностроении. В связи с этим проблема усталостного разрушения является исключительно актуальной. С точки зрения ее решения наиболее важными и сложными являются вопросы, связанные с механизмами процессов, происходящих в твердом теле при циклическом нагружении.

В новом перспективном подходе физической мезомеханики в деформируемом твердом теле необходимо рассматривать две самостоятельные подсистемы: 3D-кристаллическую и 2D-планарную (поверхностные слои и все внутренние границы раздела) [1]. Причем ведущую функциональную роль в пластической деформации играет планарная подсистема, т.к. с ней связаны первичные пластические сдвиги и генерация всех деформационных дефектов. Поэтому для решения проблемы усталостной долговечности твердых тел необходимо, прежде всего, анализировать процессы, происходящие в их планарной подсистеме.

В этой связи настоящая работа посвящена исследованию влияния состояния поверхностного слоя титана на его циклическую долговечность при знакопеременном изгибе.

2. Материалы и методы исследования. В качестве материала исследования использовали технический титан марки ВТ1-0 с разным состоянием поверхностного слоя: исходный, наводороженный и обработанный ультразвуком. Вследствие полиморфности титана при высоких прочностных характеристиках объема в его поверхностных слоях при нагружении можно ожидать облегченное развитие процессов структурных перестроений из одной кристаллической решетки в другую.

Испытания на усталость проводили знакопеременным изгибом при комнатной температуре в режиме многоцикловой усталости. Трехмерную поверхностную

картину мезоскопической субструктуры получали с использованием микроскопа Axiovert 25CA, снабженного устройством DIC для получения дифференциально – интерференционного контраста. Для трехмерного анализа структуры поверхности использовали сканирующий интерференционный микроскоп New View 6200.

3. Результаты исследования. На рисунке 1 *а* показано, что раскрытие магистральной усталостной трещины MN при циклическом нагружении титана сопровождается развитием аккомодационных поворотных мод деформации в прилегающем материале. На поверхности видны три зерна A, B и C. Все они испытали аккомодационные повороты в виде сложного гофрирования (рис. 1 *б, в*).

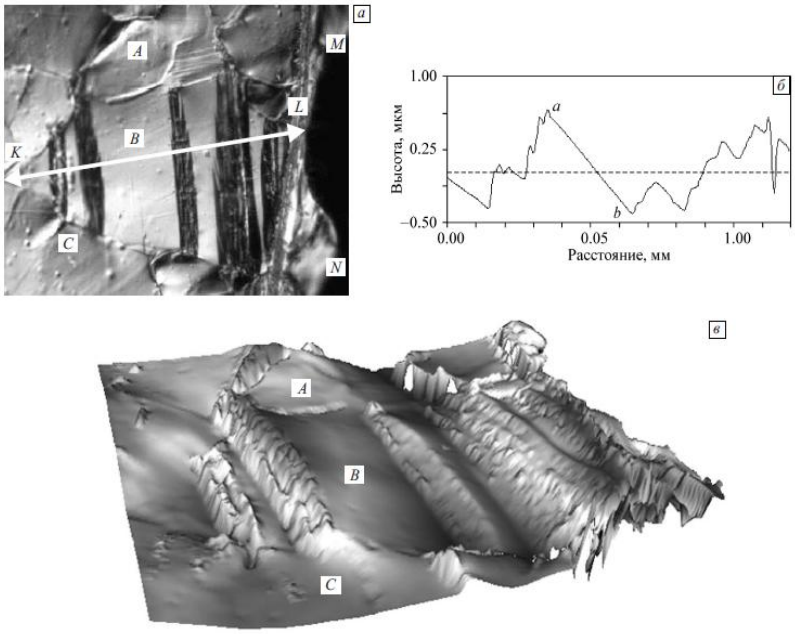


Рис. 1. Ti ВТ1-0. Характер гофрирования зерна B поверхностного слоя при раскрытии магистральной трещины MN: оптическое изображение ×700 (*а*), профиль гофрирования вдоль KL (*б*), объемное изображение гофрированного зерна B ×1300 *(в)*, New View.

При этом отдельные зоны зерна B (*a b* на рис. 1 *б*) сохранили исходный плоский характер и испытали поворот по часовой стрелке. А смежные зоны сильной кривизны подверглись фрагментации и испытали поворот против часовой стрелки. Зерно B получило зигзагообразный профиль (рис. 1 *б*).

На рисунке 2 приведена фрактограмма усталостного разрушения титана. Видно, что при разрушении распространялась магистральная трещина поперечных сдвигов, которые в отдельных зонах (указаны стрелками) сопровождались локальным расслоением материала. При усталостном разрушении титана с наводороженным поверхностным слоем также распространяется трещина поперечных сдвигов (рис. 3). Однако эффекты расслоения материала в зонах поперечных сдвигов выражены значительно сильнее, чем в исходном титане. Расслоение материала на ламели сопровождается их фрагментацией.

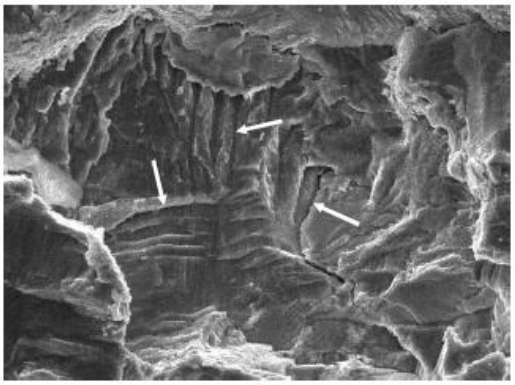


Рис. 2. Ti ВТ1-0. Фрактограмма усталостного разрушения при распространении магистральной трещины поперечных сдвигов, РЭМ, ×1300.

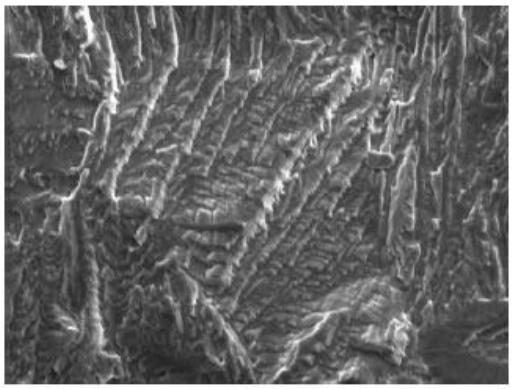


Рис. 3. Ti-H_2. Фрактограмма усталостного разрушения, РЭМ, ×800.

Аккомодационные повороты в наводороженном поверхностном слое титана, обусловленные распространением магистральной трещины, проявляются в виде сильного гофрирования и локального расслоения материала (рис. 4). Плоские участки поверхности исходных зерен в приграничной с трещиной зоне не наблюдаются.

Наводороживание поверхностных слоев титана приводит к существенному снижению его усталостной долговечности (табл. 1).

Таблица 1. Усталостная долговечность титана при различном структурном состоянии поверхностного слоя.

Состояние поверхностного слоя	Исходное	Наводороженное	Ударная обработка ультразвуком
Число циклов до разрушения	$4{,}4\times10^5$	$1{,}2\times10^5$	19×10^5

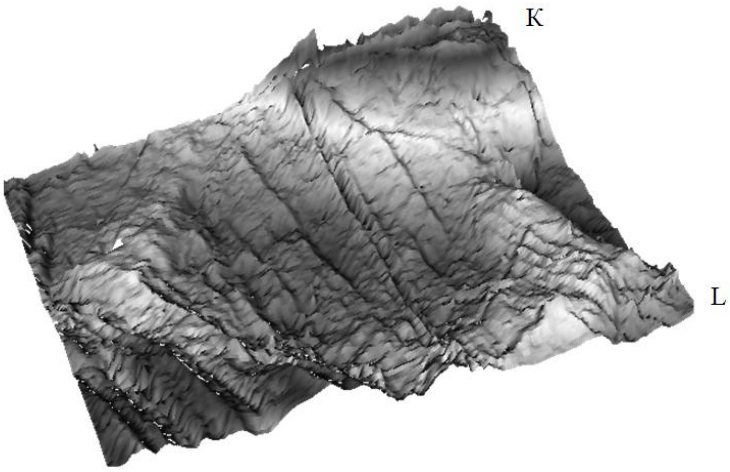


Рис.4. Ti-H_2. Объемное изображение поверхностного слоя вблизи магистральной трещины KL, New View, ×1300.

На рисунке 5 показана гофрированная ударной обработкой ультразвуком поверхность титана после его усталостного разрушения. Никаких следов пластической деформации на этой поверхности не обнаруживается, хотя образец испытал $N=2\times10^6$ циклов знакопеременного изгиба. В отличие от исходного и наводороженного титана разрушение происходило при распространении трещины нормального отрыва, а поверхность разрушения представляет собой типичный ямочный излом (рис. 6). Локальное расслоение материала не наблюдается. Обработка титана ультразвуком проявилась в существенном повышении его твердости. При этом его усталостная долговечность возросла в четыре раза (табл. 1).

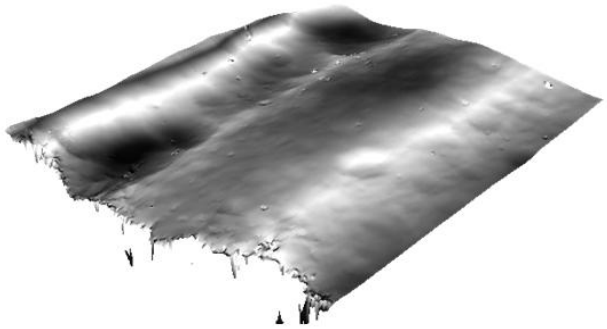


Рис. 5. Фрагмент поверхности титана, предварительно обработанного ультразвуком; New View, N_p~2×10^6 циклов, ×600.

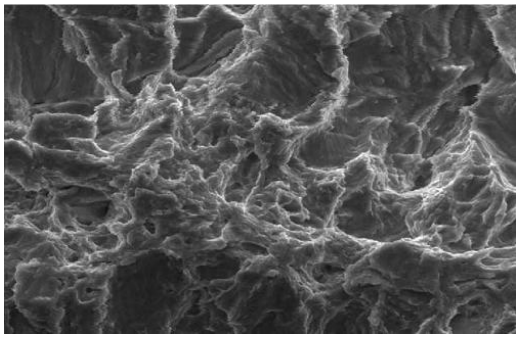


Рис. 6. Фрактограмма усталостного разрушения титана, обработанного ультразвуком, N_p~2×10^6ц., ×1300.

Заключение. Проведенный в настоящей работе анализ показал, что раскрытие магистральной усталостной трещины, как поворотной моды деформации, происходит в условиях развития аккомодационных поворотных мод пластической деформации в прилегающих к ней зонах материала. Циклическая долговечность материала определяется характером и степенью механизма аккомодационной деформации.

При знакопеременном изгибе исходного титана его усталостное разрушение реализуется механизмом распространения трещины поперечных сдвигов, в которых происходит расслоение материала. При этом в поверхностных слоях развивается зигзагообразное гофрирование: плоские недеформированные участки поверхности испытывают поворот одного знака, они чередуются с пластически деформированными участками, имеющими наклон противоположного знака.

Наводороживание поверхностных слоев титана обусловливает при циклическом нагружении интенсификацию процесса их гофрирования с гораздо более широким спектром масштабов пластических сдвигов. Усталостное разрушение происходит, как и в исходном титане, распространением трещины поперечных сдвигов, но с гораздо более выраженным их расслоением. Усталостная долговечность при этом снижается в 3 раза.

Обработка ультразвуком поверхностных слоев титана фактически блокирует их пластическую деформацию при циклическом нагружении, усталостное разрушение происходит уже распространением трещины нормального отрыва без следов расслоения материала. Усталостная долговечность титана при этом увеличивается в 4 раза.

Список литературы:

1. Панин В.Е., Панин А.В., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф. Фундаментальная роль кривизны кристаллической структуры в пластичности и прочности твердых тел. // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17. – № 6. – С. 7–18.

ПРОБЛЕМЫ ДИНАМИКИ ЛАЗЕРНЫХ СТАНКОВ

А.В. Жуков, студент гр. 8НМ41
А.С. Базаров, студент гр. 8НМ41
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: aviguk@tpu.ru

Высокая точность, многофункциональность, производительность, экономичность. Все эти свойства характерны для лазерного оборудования, которое вследствие стремительного развития науки и техники заняло достойное место среди наиболее эффективных образов технологического оснащения, используемого в промышленности, мелкосерийном производстве и сфере услуг [1].

В данный момент на отечественном рынке можно купить лазерное оборудование нескольких типов. В зависимости от степени производительности, оно классифицируется на несколько больших групп:

Компактные лазерные установки мощностью до 80 Ватт. Они нашли широкое применение в легкой промышленности, достаточно успешно используются предприятиями, выпускающими рекламную продукцию, небольшими мастерскими, оказывающими услуги гравировки.

Лазерное оборудование средней мощности, применяемое для обработки древесины, ткани и прочих материалов. Его мощность варьируется в пределах 80–195 Ватт.

Высокопроизводительные лазерные машины, мощность которых может достигать 5 кВт и более. Основные их потребители крупные промышленные предприятия, выпускающие продукцию большими партиями.

В зависимости от прямого назначения, всё лазерное оборудование можно разделить на две большие группы:

1. Граверы. Такая лазерная установка дает возможность максимально точно наносить изображения на поверхность разнообразных материалов, среди которых стекло, дерево, металл, пластик, пенопласт. Выгравированное изображение практически не подвержено истиранию, отличается долговечностью.
2. Оборудование для лазерной резки. Для устройств этой группы характерна высокая точность реза. Кроме того, благодаря его применению, удается добиться абсолютно гладкой поверхности кромки. Данный факт обусловлен тем, что использование оборудования для лазерной резки не предполагает механического воздействия на заготовку. Обработка материалов происходит быстро и с минимальными затратами.

По способу генерации луча происходит деление на три основных типа:

1. **Углекислотные лазеры**. Активной средой является газообразная смесь углекислого газа (CO_2), азота (N_2), гелия (He). Иногда добавляется водород (H_2), ксенон (Xe). Фокусировка лазерного луча осуществляется за счёт отражающих зеркал и фокусирующих линз, устанавливаемых непосредственно на элементах станка [2].

Достоинства: отличное качество обработки; низкие энергозатраты; простота конструкции – лёгкий монтаж и обслуживание оптической системы; взаимозаменяемость лазерных трубок; широкий диапазон режимов излучения – возможность качественной обработки различных материалов.

Недостатки: сравнительно невысокий ресурс лазерной трубки (≈ 10000-15000 часов); хрупкая конструкция лазерной трубки; повышенное тепловыделение – невозможность работы лазерной трубки без надёжного охлаждения; сильная зависимость ресурса от температуры охлаждающей жидкости (необходим её тщательный контроль, что затрудняет процесс эксплуатации станка); нестабильность работы при низкой мощности (ниже 15-20% от максимума); необходимость замены питающего трансформатора вместе с лазерной трубкой (они должны соответствовать друг другу по мощности); зависимость толщины обрабатываемых заготовок от мощностной характеристики лазерной трубки; необходимость расположения источника излучения в непосредственной близости от зоны обработки; увеличение габаритов трубки при увеличении мощности.

2. **Твердотельные лазеры**. В основе активной среды могут быть диэлектрические кристаллы с собственными точечными дефектами или активированные диэлектрические кристаллы и стёкла. В качестве активаторов кристаллов и стёкол обычно служат ионы группы железа или ионы редкоземельных элементов [2].

Достоинства: высокая удельная мощность; высокое качество при большой мощности; высокий кпд; широкий диапазон длин волн; широкий диапазон длительностей импульсов; совместимость длин волн с оптическим волокном - возможность доставки излучения по оптоволокну; широкий диапазон длительностей импульсов (от 10-2 до 10-14 с);

Недостатки: необходимость накачки; двойное преобразование энергии (электричество – свет – лазерное излучение); невозможность получение высокого КПД; низкая долговечность лазера.

3. **Оптоволоконные лазеры**, представляют собой оптический квантовый генератор, в котором активная среда и резонатор построены на базе оптического волокна. Существует два варианта реализации данного лазера: Цельноволоконный (полностью волоконная реализация), волоконно – дискретный (комбинированное использование волоконных и других элементов в конструкции). Фокусировка осуществляется внутри оптоволокна [5].

Достоинства: небольшие размеры; высокое качество пучка; надёжность и простота в эксплуатации; термостойкость.

Недостатки: возможность возникновения нелинейных эффектов; сравнительно небольшая выходная энергия в импульсе, обусловленная малым объёмом активного вещества; не высокая стабильность поляризации; небольшой потенциал для наращивания выходной мощности импульса.

Что касается механики станка, то при использовании как углекислотных, твердотельных и оптоволоконных лазеров она существенно не отличается. В основе

механической части находятся шаговые двигатели, которые совершают поворот на определённый угол, за счёт получаемых импульсов с преобразователя. В свою очередь вращение с шагового двигателя передаётся на зубчатый ремень или червячную передачу, преобразующие вращательное движение в поступательное, за счёт чего происходит движение по осям. Зубчатые ремни отвечают за перемещение каретки по направляющим в координатах X,Y. Червячная передача отвечает за перемещение рабочего стола в координате Z. Упрощённая схема представлена на рисунке 1.

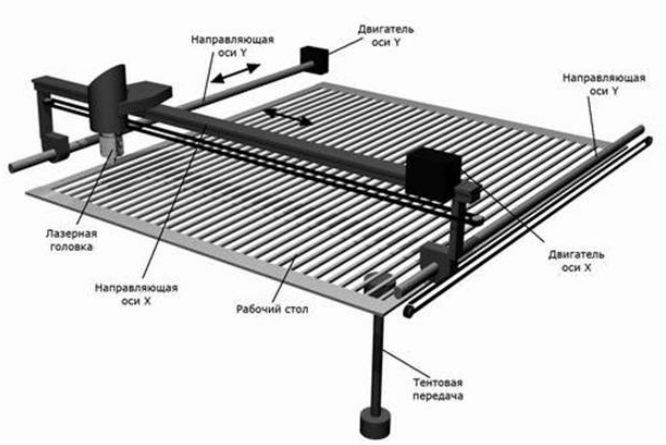


Рис. 1. Упрощённая схема механической части лазерного станка.

Производительность, лёгкость в эксплуатации, дешевизна вот одни из достоинств лазерного оборудования. Но при всех положительных моментах никогда не стоит забывать и про существующие недостатки. Речь пойдёт об одном важном недостатке не только лазерного оборудования, но и остального обрабатывающего оборудования в целом. Таким недостатком является динамика оборудования. Рассмотренный выше и исследованный теоретически механический узел с точки зрения динамики не является идеальным, и имеет ряд нареканий, которые влияют на точность позиционирования и жёсткость данного оборудования.

Начать стоит с шагового двигателя [3] – элемента, от которого поступает изначальное движение к приводам станка. Данный двигатель имеет наибольшее применение в лазерном оборудовании. Наряду с его многочисленными достоинствами не стоит забывать про значимые недостатки, которые влияют на динамику станка. К таким недостаткам стоит отнести возникающий эффект резонанса, который приводит к пропуску шагов и потери синхронности. За счёт резонанса возникают вибрации двигателя, которые оказывают влияние на всю систему лазерной резки. Со временем от вибрации сбивается настройки положения отражающих стекал, которые отвечают за точность позиционирования лазерного луча. Так же данный двигатель не имеет обратной связи для контроля шагов, что не даёт возможности следить за точностью перемещений. Не возможность точного позиционирования, да и в целом перемещения с высокой стартовой скоростью, данные двигатели склонны к медленному разгону. После получения перегруза на валу, не способен к быстрому возобновлению работы. Все эти недостатки в целом дают определённые погрешности в динамике данного станка.

Второй элемент которому стоит уделить не малое внимание – это ремённая передача (зубчатый ремень) [4]. На ряду с его достоинствами, бесшумность ,

плавность работы, компенсация перегрузок и т.д., существуют не маловажные недостатки, оказывающие влияние на динамику. Во-первых, растяжение ремня, происходящее с течением времени эксплуатации. Во-вторых, существующие зазоры между зубьями ремня и зубчатым колесом. Приведённые недостатки суммарно предают определённую погрешность точности позиционирования лазерной головки. Совершая круговое движение лазер не возвращается в исходную точку с максимальной точностью. При обработке больших деталей данный недостаток скрадывается, но при обработке маленьких деталей становится видным не вооружённым глазом.

Сказать опредёлённо, какого типа лазерный станок лучше или хуже очень тяжело так как каждый из них эффективно используется при обработке таких материалов, обработка которых не приемлема для другого. Но конструкция не имеет принципиальной разницы, что позволило объективно исследовать её и отметить ряд недостатков. Теоретическое выявление данных недостатков, влияющих на динамику лазерных станков, является важным моментом в изучении данного оборудования. Ведь на данный момент проблема динамики, не только лазерных станков, но и обрабатывающих станков в целом является актуальной. Проблема требует практических исследований, расчётов и возможных конструктивных вариантов её минимизации.

Список литературы:

1. О. Звелто. Принципы лазеров. – М.: «Мир», 1990. – 558 с.
2. Байбародин Ю.В. Основы лазерной техники: учебник для студентов высших технических учебных заведений. – Киев: Головное издательство издательского объединения «Выща школа», 1988. – 192 с.
3. Емельянов А.В., Шилин А.Н., Шаговые двигатели. – Волгоград, 2005. – 46 с.
4. Гулина Н.В., Клоков В.Г., Юрков С.А. Детали машин: учебник. – Санкт-Петербург, Москва, Краснодар, 2010. – 416 с.
5. Бабин С.А. Волоконные лазеры: достижения и перспективы. – ИЯФ СО РАН, 2011. 40 с.

НЕДОСТАТКИ ШАГОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

А.С. Базаров, студент гр. 8НМ41,
А.В. Жуков, студент гр. 8НМ41
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: asb5@tpu.ru

Шаговые двигатели нашли широкое применение в различных станках это обосновано их небольшой стоимостью, широким спектром задач, которые можно выполнять при их применении. В системах, где требуется точное позиционирование исполнительного механизма, шаговый двигатель является хорошей альтернативой

серводвигателям, пневмо и гидроприводам и с успехом заменяют их во многих приложениях. К сожалению, при всех достоинствах шаговый двигатель обладает существенными недостатками, основные из которых:

1. Повышенная вибрация. Повышенная вибрация возникает из-за бесконтрольного перехода вала ротора в новую позицию, определяемую состоянием обмоток. В результате чего вал ротора совершает затухающие колебания в новой позиции до поступления нового импульса в обмотки.

2. Наличие резонансных зон в рабочем диапазоне скоростей. У шаговых двигателей имеется нежелательный эффект - резонанс. Он проявляется на некоторых скоростях в виде резкого падения момента, что в свою очередь может привести к потере синхронности и пропуску шагов. Этот эффект проявляется при совпадении частоты шагов с собственной резонансной частотой ротора двигателя. В то время как двигатель совершает шаг, ротор не может сразу перейти в новую позицию, а совершает затухающие колебания. Эффект резонанса создает определенные трудности при работе на частоте, приближенной к резонансной. Момент на резонансной частоте равен нулю и двигатель при разгоне не может пройти резонансную частоту, что требует принятия специальных мер. Явление резонанса существенно ухудшает точностные характеристики привода. В системах с низким демпфированием при работе двигателя на частоте приближенной к резонансной существует опасность потери шагов или повышения шума.

3. Наличие стоп-момента. В то время, когда зубья ротора приближаются к полюсу статора возникает резкое притяжение полюса ротора к полюсу статора, что непосредственно приводит к рывку, а при отдалении возникает обратный эффект, который приводит к уменьшению скорости. Данная особенность при вращении вала двигателя приводит к высокочастотной вибрации.

4. Низкий КПД и высокая рабочая температура привода. Для того чтобы избежать прокручивание вала под действием внешних сил, на обмотки двигателя постоянно подается ток, который не зависит от того имеется на валу нагрузка или нет. Поэтому, энергия двигателем потребляется постоянно, даже при нулевом моменте, это и приводит к высокой рабочей температуре и низкому КПД.

5. Низкая точность позиционирования. Несмотря на то, что шаговые двигатели выполняют задачу позиционирования без датчиков обратной связи, точность заданной обработки не высока. Например, у гибридного ШД с 50 эквивалентными полюсами погрешность позиционирования колеблется от -0,9 до +0,9 градусов, в зависимости от статической нагрузки.

Пути решения проблем. Выше перечисленные недостатки ограничивают область применения шаговых двигателей. В то время, как потенциальный рынок достаточно велик и, по прогнозам экспертов, ситуация в ближайшие годы не изменится. Поэтому компании – разработчики заняты поиском новых решений существующих проблем. Это:

1. Улучшение электромеханических свойств гибридного шагового двигателя. В последнее время на рынке появились ШД с новыми конструктивными особенностями. К ним относятся двигатели с измененным воздушным зазором, измененной формой зуба и т.д. Одной из наиболее перспективных конструкций является пятифазный ШД, обеспечивающий достаточно высокую плавность хода. Однако привод на базе такого ШД существенно увеличивается в стоимости, как за счет стоимости самого двигателя, так и в связи с усложнением системы управления. При этом изменение механики не решает проблем, связанных с пропуском шагов и

невысокой скоростью разгона, так как по-прежнему не контролируется текущая позиция вала двигателя.

2. Применение векторного управления. Самым перспективным решением перечисленных недостатков шагового двигателя является модернизация методов его управления. Наиболее эффективно проблему пропуска шагов можно решить благодаря внедрению в привод датчика позиции и использованию высокопроизводительному сигнальному процессору. Во избежание значительного увеличения стоимости привода возможно разработать мехатронный привод на базе шагового двигателя, который представляет собой интегрированное устройство состоящее из самого двигателя, системы управления и датчика позиции вала.

При объединение сигнального процессора и датчика позиции в одно устройство можно построить систему управления, основанную на алгоритме векторного управления. Данный метод в основном используется в серводвигателях.

Сущность метода алгоритма векторного управления заключается в том, что между текущей позицией ротора в рамках одного полюса и вектором токов в обмотках двигателя поддерживается угол 90 градусов. Данный способ способен обеспечить высокие динамические показатели, так же исключается колебание момента, развиваемого двигателем и пропуск шагов.

3. Борьба с резонансом. В борьбе с резонансом можно использовать различные методы. Например, при выполнении механических муфт применять эластичные материалы, которые способствуют поглощению энергии в резонансной системе, что в свою очередь введет к затуханию паразитных колебаний. Следующий метод связан с применением вязкого трения, для этого используются специальные демпферы, где в полом цилиндре заполненным кремнийорганической смазкой вращается металлический диск. Этот диск испытывает вязкое трение при вращении системы с ускорением, что хорошо демпфирует систему.

Существуют методы борьбы с резонансом связанные с электричеством. В обмотках статора колеблющийся ротор создает ЭДС, нужно закоротить обмотки, которые не используются на данном шаге, что приведет к демпфированию резонанса.

Также с резонансом борются методами на уровне алгоритма работы драйвера. Зная факт, что резонансная частота примерно на 20% выше при работе с двумя включенными фазами, чем с одной. Раз точно известна резонансная частота, то меняя режим работы, можно ее проходить.

По возможности старт и остановку привода необходимо осуществлять на частотах выше резонансной.

Наиболее эффективной мерой для борьбы с резонансом является применение микрошагового режима, снижение вибрации шагового двигателя и повышения плавности хода передачи. Достигается это благодаря тому, что при использовании микрошагового режима на вал мотора действуют более кратковременные усилия разгона-торможения, сам вал совершает шаги меньшей амплитуды, в результате инерционные явления проявлены слабее.

Список литературы:

1. Деккер И. Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2014. – Т. 2. – № 3.

2. Емельянов А.В., Шилин А.Н. Шаговые двигатели: учебное пособие. – Волгоград: ВолгГТУ. – 2005. – 48 с.
3. Журнал РИТМ. 20.10.2009. www.ritm-magazine.ru.
4. Ридико Л. // Основы схемотехники. – 2001. – № 6-7.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ НАПЛАВКЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «КАРБИД ТИТАНА – ВЫСОКОХРОМИСТЫЙ ЧУГУН»

Е.Н. Коростелева[1,2], к.т.н., доцент каф. ФВТМ ИФВТ, с.н.с.
Г.А. Прибытков[2], д.т.н., гл.н.с.
С.С. Каламбаева[1], магистрант гр. 4АМ31,
В.Г. Дураков[2], с.н.с.
В.В. Коржова[2], н.с.
[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, г.Томск, пр. Академический 2/4
тел. (3822)-606-392
E-mail: elenak@ispms.tsc.ru

Введение. Известно, что высокохромистые чугуны обладают высокой стойкостью к абразивному износу и широко применяются для порошковой наплавки покрытий на рабочие поверхности деталей, подвергающихся воздействию абразива. Повышение износостойкости чугунов обеспечивают твердые карбиды, присутствующие в структуре наряду с легированной металлической связкой на основе феррита, аустенита или мартенсита. В работе [1] на основе термографических исследований процессов плавления и кристаллизации высокохромистых чугунов до-, эвтектического и заэвтектического составов показано, что вариацией степени перегрева расплава перед разливкой и температуры литейной формы можно от игольчатой структуры карбидов перейти к равноосной. Подобный эффект модификации структуры может быть достигнут также легированием. Среди металлических легирующих элементов для чугунов особый интерес представляет титан. Из-за большого сродства титана к углероду в структуре чугунов образуются равноосные частицы кубического карбида титана [2] с рекордной для металлических карбидов твердостью до 33 ГПа. Благодаря высокой твердости и благоприятной геометрической форме TiC частиц их присутствие обеспечивает существенное повышение износостойкости титановых чугунов и сталей [3-5]. Однако при введении титана в расплав и последующей кристаллизации объемная доля выпадающих частиц титана ограничена, а их дисперсность и морфологию трудно контролировать. Другая проблема заключается в том, что карбид титана TiC_X имеет широкую область гомогенности со стехиометрическим коэффициентом X изменящимся от 0,5 до 1. При распределении углерода между карбидом титана неопределенной стехиометрии и чугунной связкой содержание углерода в чугунной связке также становится неопределенным. Эти проблемы можно решить применением при наплавке композиционных порошков «карбид –

титана – чугунная связка» с заранее заданной объемной долей карбида титана, химическим и фазовым составом чугунной связки. Для получения композиционных порошков для наплавки целесообразно использовать простой и экономичный способ, основанный на технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Материалы и методика исследования. Композиционные порошки «TiC-высокохромистый чугун» для электронно-лучевых покрытий готовили методом СВС. Синтез композиционных порошков проводили на воздухе без предварительного подогрева реакционных смесей и с последующей закалкой в воду. Реакцию послойного горения инициировали поджигающей таблеткой из порошковой смеси титана и кремния состава Ti_5Si_3, нагреваемой молибденовой спиралью. Сразу после прохождения фронта горения полученный СВС-спек опускали в воду для предотвращения окисления продуктов синтеза в процессе остывания на воздухе. При этом измеряли максимальную температуру горения термопарным методом, а скорость горения рассчитывали по времени прохождения фронта по высоте образца. Покрытия на подложку из стали марки Ст3 наплавляли низкоэнергетическим пучком в вакууме (ЭЛН) с подачей синтезированного композиционного присадочного порошка непосредственно в жидкометаллическую ванну [6]. Структурный анализ порошковых СВС-спеков и наплавленных покрытий проводили на оборудовании Центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН.

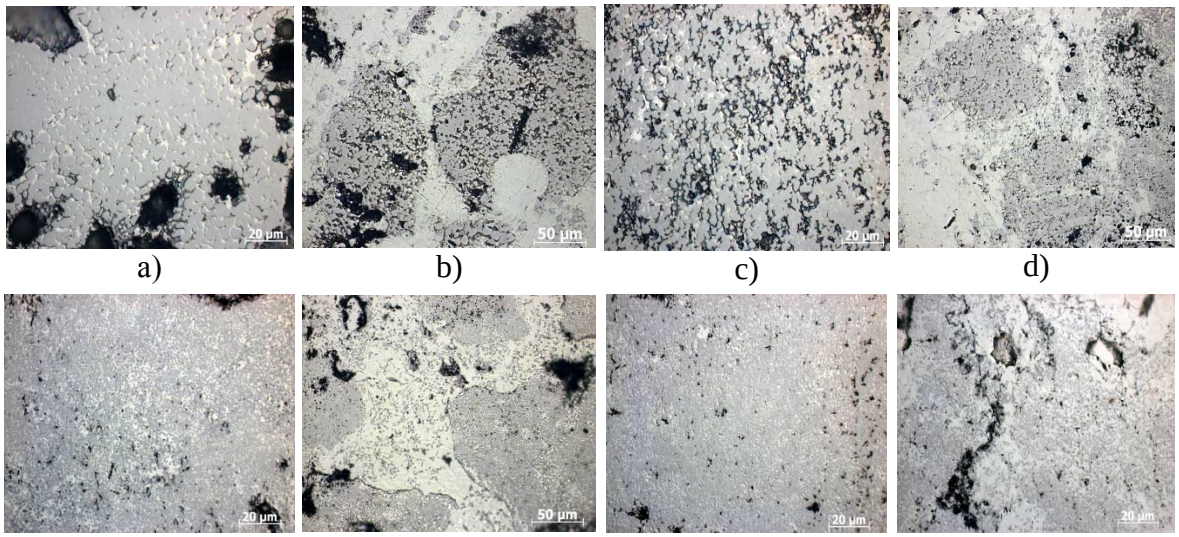
Результаты исследований. При проведении рентгеноструктурного анализа продуктов синтеза обнаружено, что вне зависимости от содержания чугунного порошка в реакционных смесях продукты синтеза содержат карбид титана и три фазы, принадлежащие чугунной связке: карбид Cr_7C_3, хромистый феррит и аустенит (рентгенограммы не приводятся). Линий оксидов или нитридов на рентгенограммах не обнаружено. Расчетное объемное содержание карбида титана в продуктах СВС оказалось во всех случаях ниже, чем рассчитанное по сумме интенсивностей линий (табл. 1). Относительное содержание фаз в чугунной связке СВС композитов также значительно отличается от их содержания в исходном чугунном порошке. Карбид Cr_7C_3 не выявляется в композитах с расчетным содержанием связки 22 и 30 об. %, а относительное содержание α- и γ- фаз в СВС композитах мало отличается, в то время как в исходном чугунном порошке содержание α-фазы в 3 раза больше, чем содержание γ фазы. Описанное изменение относительного содержания принадлежащих чугунной связке фаз может быть следствием перераспределения углерода и хрома между СВС карбидом титана и чугунной связкой.

Таблица 1. Содержание фаз в продуктах СВС (оценено по сумме интенсивностей линий).

Состав порошка	TiC	γ-(Fe,C)	α-(Fe-Cr)	TiH	Cr_7C_3
ПГ-С27		64,9	21,1	-	14,0
TiC+22об.% ПГ-С27	92,6	2,4	3,2	1,8	-
TiC+30об.% ПГ-С27	83,7	5,8	6,0	4.5	-
TiC+40об.% ПГ-С27	72,6	8,9	8,7	6,1	3,7
TiC+50об.% ПГ-С27	61,8	14,3	10,7	4.2	8,9

На рисунке 1 *a, c, e, g* приведена микроструктура фрагментов композиционного порошка. Порошок имеет типичную структуру матричного композита: серые карбидные зерна округлой формы на фоне более светлой чугунной матрицы и

темных пор различного размера. Средний размер карбидных включений сильно зависит от содержания чугунного порошка в реакционных смесях: при увеличении расчетного объемного содержания связки с 22 до 50 об % средний размер частиц карбида титана уменьшается в 5 раз (рис. 2).



a) b) c) d)

e) f) g) h)

Рис.1. Микроструктура композиционных порошков (a, c, e, g) и электроннолучевых покрытий (b, d, f, h).

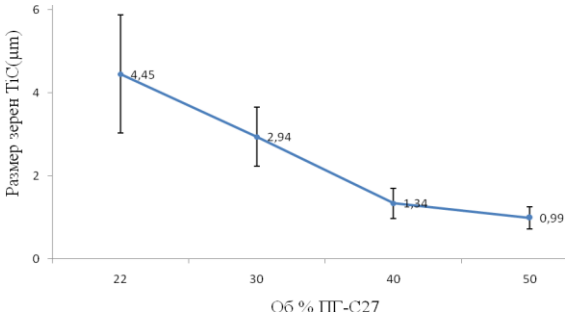


Рис. 2. Средний размер зерен в СВС порошках с различным содержанием чугунной связки.

Вероятной причиной такой зависимости является влияние инертной в тепловом отношении чугунной связки (инерта) на термокинетические условия формирования карбидной фазы. Измеренные нами значения максимальной температуры на фронте реакции (температура горения) и скорость движения фронта (скорость горения) монотонно уменьшаются при увеличения содержания связки в реакционных смесях (табл. 2). Такая зависимость температуры и скорости горения от содержания инерта является типичной для реакционных смесей, содержащих порошковые компоненты, не участвующие в реакции синтеза и не дающие тепловой вклад в основную реакцию [7]. При понижении температуры горения скорость диффузионного роста

зародышей карбида, экспоненциально зависящая от температуры, уменьшается. Соответственно, уменьшается их средний размер.

Таблица 2. Зависимость максимальной температуры ($T_г$) и скорости горения ($V_г$) от содержания чугуна в реакционных смесях.

Измеренная характеристика	Содержание чугуна (об. %)			
	22	30	40	50
$T_г$, ^{0}C	2320±141	2070±141	1715±148	1410
$V_г$, см /сек	1,04±0,09	0,71±0,14	0,52±0,13	0,19±0,007

Для улучшения наплавляемости к композиционным порошкам с различным содержанием чугунной связки добавляли порошок чугуна в количестве, необходимом для получения порошковых смесей с интегральным содержанием чугунной связки 75 %. Структура покрытий представляет собой гранулы композиционного порошка, окруженные чугунной связкой с включениями отдельных частиц карбида титана (рис. 1 *b, d, f, h*). Концентрация отдельных частиц карбида титана в связке, окружающей гранулы, тем больше, чем больше содержание связки в композиционном порошке, а границы гранул с чугуном становятся все более размытыми. В покрытиях, наплавленных смесью с композиционным порошком, имеющим максимальное (50 об%) содержание чугунной связки, гранулы практически отсутствуют, а карбидные частицы более или менее равномерно распределены в чугунной связке (рис. 1 *h*). Описанная эволюция структуры наплавок по мере увеличения содержания связки в композиционных порошках объясняется процессом диссоциации гранул в расплаве наплавочной ванны. При минимальном (22 об. %) содержании чугунной связки гранулы композиционного порошка, состоящие преимущественно из тугоплавкого карбида, не успевают прогреться до температуры плавления чугунной связки, скрепляющей карбидные частицы и остаются практически в неизменном виде в объеме чугунной связки. При максимальном (50 об. %) содержании связки в гранулах большая часть гранул прогревается до температур плавления чугунной связки и освободившиеся карбидные частицы разносятся по объему наплавочной ванны конвективными потоками, возникающими в поле градиентов температуры. При этом визуально размер карбидных частиц не изменяется по сравнению с их размером в гранулах. На основе этого факта можно утверждать, что в условиях электронно-лучевой наплавки не происходит частичного или полного растворения карбидных частиц в расплаве чугунной связки.

Зависимость микротвердости гранул и окружающей гранулы чугунной матрицы от содержания связки в синтезированном порошке (рис. 3) объясняется указанными выше закономерностями изменения структуры. Рост микротвердости гранул в интервале 22-40 об. % происходит благодаря уменьшению среднего размера карбидных частиц в гранулах (рис. 2), а слабое повышение твердости связки в том же интервале – влиянием карбидных частиц, упрочняющих связку. В наплавках смесей, содержащих композиционный порошок с 50 об% связки, микротвердость гранул и окружающей их связки равны в пределах разброса по причине малого размера недиссоциированных гранул, в которых концентрация карбидной фазы мало отличается от ее концентрации в окружающей связке.

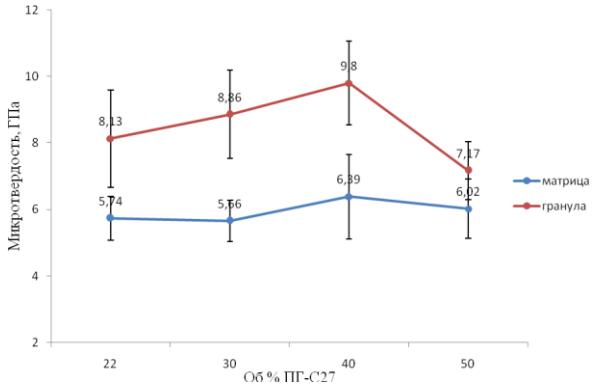


Рис. 3. Зависимость микротвердости гранул композиционного порошка и чугунной связки в ЭЛН покрытиях смесями СВС композиционных порошков с разным содержанием связки, разбавленных порошком чугуна до 75 об. % чугунной связки.

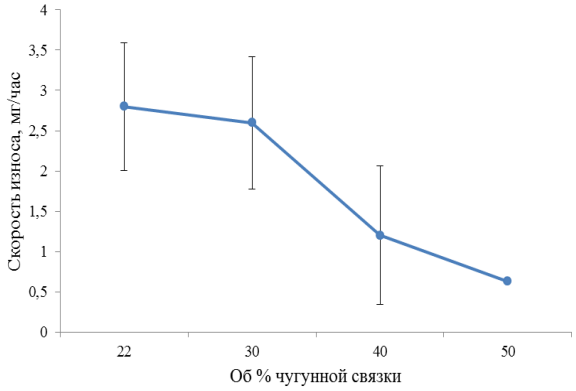


Рис. 4. Зависимость скорости абразивного износа композиционных покрытий от расчетного содержания чугунной связки в СВС порошках.

По результатам испытаний покрытий на абразивный износ (рис. 4) выявлена четкая корреляция структуры наплавленных покрытий с их износостойкостью. При одинаковом интегральном содержании чугунной связки в покрытиях наибольшую износостойкость имеет покрытие с дисперсными частицами карбида титана, равномерно распределенными в чугунной матрице (рис. 1 *h*). Минимальную износостойкость при изнашивании кварцевым песком имеет покрытие, состоящее из гранул композиционного порошка, окруженных чугунной связкой (рис. 1 *b*). Для определения областей эффективного применения наплавленных покрытий с различной структурой необходимо определение износостойкости при других видах испытаний на абразивный износ, а также триботехнические испытания в контактных парах с различными материалами.

Список литературы:

1. O.N. Dogan. Columnar to equiaxed transition in high Cr white iron castings // Scripta Materialia. – 1996. – V. 35. – № 2. – P. 163–168.

2. H. Berns, A. Fisher. Microstructure of Fe-Cr-C hardfacing alloys with additions of Nb, Ti, and B // Materials characterization. – 1997. – V. 39. P. 499–527.

3. O.N. Dogan, J.A Hawk, J.H. Tylczak, R.D. Wilson, R.D/ Govier. Wear of titanium carbide reinforced metal matrix composites // Wear. – 1999. V. 225-229. P. 758-769.

4. M.M. Arican, H. Cimenoglu, E.S. Kayali // Wear. – 2001. – V. 247. – P. 231–235.

5. O.N. Dogan, J.A Hawk, J.H. Tylczak. Wear of cast chromium steels with TiC reinforcement // Wear. – 2001. – V. 250. – P. 462–469.

6. G.A. Pribytkov, M.N. Khramogin, V.G. Durakov, V.V. Korzhova. Coatings produced by electron beam surfacing of composite materials consisting of titanium carbide and a binder of high-speed R6M5 tool steel // Welding international. – 2008. V. 22. – № 7. – P. 465–467.

7. A.S. Rogachev, V.M. Shkiro, I.D. Chausskaya, M.V. Shvetsov. Gasless combustion, in the system titanium-carbon-nickel // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1988. – V. 24. – № 6. P. 720–724.

АНАЛИЗ АЛМАЗНОГО ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

А.А. Черепанов, студент гр. 4Е21,
Р.Э. Лушников, студент гр. 4Е21,
А.В. Лушников, студент гр. 4Е31
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,
тел.(961)-891-63-39
E-mail: lushnikov0705@bk.ru

Бурение – процесс разрушения горных пород с помощью специальной техники – бурового оборудования. Одним из видов данного оборудования является алмазный породоразрушающий инструмент. В данной статье будут приведены области применения данного инструмента, его особенности, а также подведены итоги его эффективности относительно самого процесса бурения в целом.

В комплект породоразрушающего инструмента при бурении скважин алмазным способом входят алмазные коронки и расширители.

Алмазная коронка при бурении является породоразрушающим наконечником. Алмазный калибровочный расширитель предназначен для сохранения диаметра скважины в процессе ее проходки, а также для стабилизации работы коронки на забое скважины.

Алмазные коронки классифицируются по следующим характеристикам:

- крупность объемных и подрезных алмазов;
- свойства матрицы;
- схема раскладки алмазов и насыщенность коронки алмазами;
- характер промывочной системы;
- форма торца матрицы;
- конструкция корпуса [1].

Крупность алмазов, закладываемых в коронку, определяется твердостью породы и ее структурой.

Матрица алмазной коронки для колонкового бурения скважин выполняется в виде кольца из металлокерамического сплава, в котором расположены алмазы. В процессе изготовления матрица коронки припаивается к стальному корпусу. Внешний вид матрицы коронок определяется, в основном, конструкцией промывочной системы, формой торца и расположением алмазов. Форма торца определяется назначением инструмента в условиях его эксплуатации.

Матрица алмазных коронок необходима для закрепления алмазов в коронке. От свойств матрицы значительно зависит работоспособность коронки в целом. Матрицы должны удовлетворять следующим требованиям:

- надежно удерживать алмазы во время работы коронки;
- обладать достаточно высокой прочностью, обеспечивающей отсутствие ее поломок при оптимальных и специальных режимах эксплуатации коронки;
- соответствовать по износостойкости абразивности разбуриваемой породы.

Практика алмазного бурения показывает, что не может быть создана одна универсальная матрица, обеспечивающая получение высоких результатов при бурении в породах с различными физико-механическими свойствами. При нормальной работе коронки матрицы должны изнашиваться несколько быстрее алмазов. Если матрица перестанет изнашиваться или будет изнашиваться слишком медленно, то бурение замедлится или даже прекратится после незначительного износа алмазов. Если при бурении матрица будет изнашиваться слишком быстро, то алмазы обнажатся и выпадут из матрицы, не успев износиться.

Поскольку разные горные породы обладают различной способностью изнашивать короночную матрицу, нормальная работа коронки будет обеспечена только при правильно подобранной матрице. Поэтому специализированные матрицы коронок разработаны применительно к группам пород, близких по способности изнашивать матрицы.

Износостойкость матрицы определяется на специальных испытательных машинах и характеризуется величиной потери массы при абразивном износе испытываемого образца за единицу времени. Ориентировочное представление об износостойкости различных матриц дает их линейный износ по высоте при бурении одной и той же породы.

Твердость матрицы, обычно выражаемая в HRC, не является показателем, идентичным износостойкости данной матрицы. Коронки с одной и той же твердостью матрицы могут иметь различную износостойкость, если они изготовлены из различного материала. Кроме того, твердость весьма неоднородных по составу металлокерамических матриц вообще не может быть выражена однозначно. Однако вследствие того, что измерить твердость проще, чем износостойкость, в настоящее время принято для сугубо ориентировочной оценки износостойкости матрицы указывать ее твердость. Эта величина представляет среднеарифметическое число, полученное по 8-10 измерениям в каждом секторе матрицы.

Свойства матрицы характеризуется абразивностью разбуриваемой породы и ее шлама. Схема раскладки алмазов в матрице и насыщенность коронки алмазами – упруго-пластичными свойствами породы и характером ее разрушения алмазным наконечником.

Конструкция промывочной системы – видом промывочного агента, а также количеством и величиной частиц шлама.

Каждый тип алмазной коронки предназначен для бурения определенного комплекса пород. Алмазная коронка состоит из твердосплавной матрицы, армированной алмазами, и стального корпуса. Матрицу и корпус соединяют в процессе изготовления коронки. В матрице имеются промывочные каналы, которые разделяют ее на сектора. Материалом для изготовления корпуса коронки служит сталь марки 20-30 по ГОСТ 1050–60.

Профиль внутренней части корпуса коронки выполнен конусным для кернорвательного кольца. На наружной поверхности корпуса коронки имеется ряд цилиндрических сверлений, используемых при отвинчивании или навинчивании коронки с помощью штифтовых ключей. Кристаллы алмазов, выполняющие в алмазной коронке роль породоразрушающих резцов, располагаются в матрице в определенном порядке. По своему назначению и расположению в матрице алмазы подразделяются на объемные (торцевые) и подрезные.

Объемными называются алмазы, размещенные внутри матрицы или на ее торцевой поверхности, подрезными – алмазы, расположенные по наружной и внутренней боковым поверхностям матрицы. Объемные алмазы предназначены для выполнения основного объема работы по разрушению породы. Подрезные алмазы предохраняют коронку от износа по боковым поверхностям.

Алмазные коронки по конструкции подразделяются на три группы: однослойные, многослойные и импрегнированные.

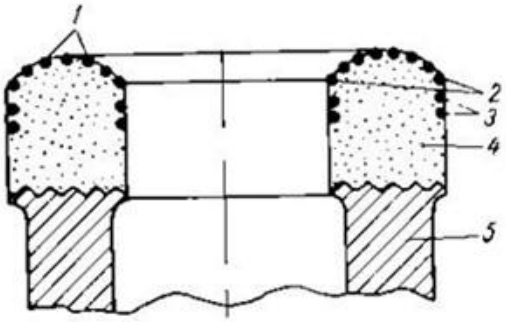


Рис. 1. Устройство однослойной алмазной коронки

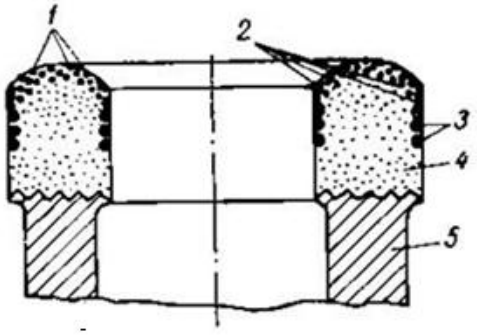


Рис.2. Устройство многослойной алмазной коронки

Однослойная: 1 и 2 – объемные алмазы; 3 – подрезные алмазы, 4– матрица коронки, 5 – корпус коронки. Многослойная: 1 – объемные алмазы первого слоя; 2 – алмазы; 3 – коронки; 4 – матрица коронки; 5 – корпус объемные алмазы последующих слоев. Однослойные коронки армируются алмазами крупностью от 2–5 до 40–60 шт./карат, которые располагаются в одном, поверхностном, слое матрицы [2]. По боковым поверхностям (внутренней и наружной) однослойные коронки армируются подрезными алмазами. Схема однослойной алмазной коронки показана на рисунке 1. При бурении однослойными коронками алмазы, расположенные в поверхностном слое матрицы, постепенно изнашиваются, вследствие чего скорость бурения снижается. Однослойные коронки предназначены для бурения в горных породах VI–X категорий по буримости. Применение однослойных коронок в породах более высоких категорий нерационально, так как приводит к интенсивному сколу и выкрашиванию алмазов из матрицы и преждевременному износу коронки.

В **однослойных коронках** алмазы по торцу матрицы располагаются в один слой по определенной схеме. Кроме торцевых алмазов, выполняющих основную работу по разрушению породы на забое, матрица армируется двумя-тремя слоями, так называемых подрезных алмазов. Подрезные алмазы в коронках всех типов предохраняют их от быстрого износа по наружному и внутреннему диаметрам.

Однослойные коронки имеют наибольшее число разновидностей типов и марок.

В импрегнированных коронках в качестве основных рабочих камней используются алмазы мелких фракций или алмазы, полученные после дробления более крупных фракций. Размер применяемых алмазов обычно составляет 400-120 шт/карат и мельче (до 1200-600 шт/карат). Мелкие алмазы равномерно распределены в импрегнированных коронках по всему объему рабочего слоя матрицы и называются объемными алмазами. Работа импрегнированных коронок основывается на принципе самозатачиваемости. Такие коронки снабжаются более крупными подрезными алмазами. По внутренней и наружной боковым поверхностям матрицы коронки армируются подрезными алмазами более крупных размеров, чем объемные. Это алмазы крупностью 30-20, 50-30 и 60 - 40 шт/карат.

Схема размещения торцевых алмазов в однослойных коронках выбирается в зависимости от размеров используемых алмазов, конфигурации промывочных окон и выбранной насыщенности. В целом выбор той или иной схемы размещения алмазов определяется физико-механическими свойствами горных пород, для бурения которых предназначается данная коронка. На **рис.3** приведены схемы размещения алмазов в некоторых коронках.

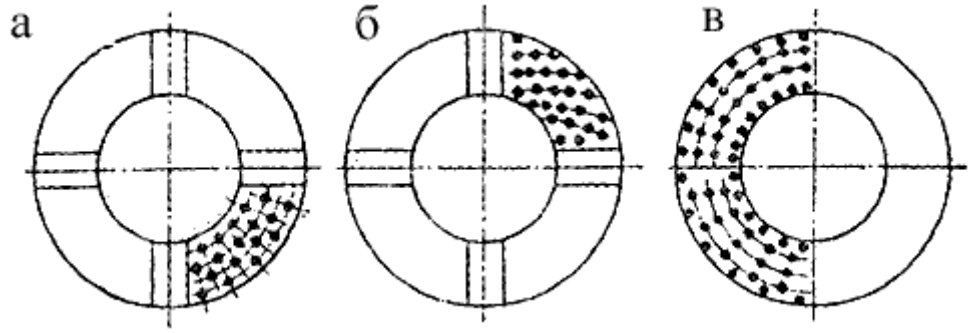


Рис. 3. Типовые схемы размещения алмазов в матрице однослойных коронок:
а) радиальная; б) спиральная; в) концентрическая.

Многослойные алмазные коронки (рис. 2) армируются более мелкими зернами объемных алмазов (60–90 и 90–120 шт./карат), расположенными в матрице несколькими слоями в порядке, обеспечивающем по мере износа алмазов первого слоя обнажение и вступление в работу зерен 2-го слоя и затем – 3-го.

Такое расположение алмазов в матрице обеспечивает «самозатачивание» алмазной коронки в процессе бурения. По внутренней и наружной боковым поверхностям матрицы многослойные коронки армируются подрезными алмазами более крупных размеров, чем объемные (обычно 30–40 или 40–60 шт./карат).

Многослойные коронки предназначены для бурения в горных породах IX—XI категорий по буримости. Применение их в более мягких породах нерационально, так как матрица коронок, армированная мелкими алмазами, в этом случае быстро

заполняются шламом, вследствие чего механическая скорость бурения такой коронкой резко падает.

Импрегнированные алмазные коронки армируются объемными алмазами крупностью 120–1200 шт./карат.

Импрегнированные коронки предназначены для бурения твердых и весьма твердых горных пород IX—XII категории по буримости.

По свойствам матрицы (твердости и износостойкости) все алмазные коронки подразделяются на три категории:

- с нормальной матрицей, твердость 20–25 HRC;
- с твердой матрицей, твердость 30–35 HRC;
- с очень твердой матрицей, твердость 55–60 HRC.

При бурении пород, различающихся по абразивным свойствам, следует применять коронки с матрицами соответствующей твердости и износостойкости.

Коронки с нормальной матрицей следует применять для бурения малоабразивных пород, с твердой – абразивных и с очень твердой – высокоабразивных пород.

Тип коронки определяется ее конструкцией и твердостью матрицы. Каждый тип коронок делится на марки в зависимости от зернистости алмазов, закладываемых в них; марка наносится на корпус коронки [3].

В настоящее время велика потребность в бурении скважин малолго диаметра (40–70 мм). Область их применения включает геологоразведочные и технические скважины различного назначения.

При проходке таких скважин в породах средней твердости и выше часто применяют машины вращательно- ударного действия. Прогрессивным направлением в развитии машин и механизмов вращательно – ударного действия является создание силовых импульсных систем с гидравлическим приводом. В настоящее время, в связи с тем, что не существует буровых машин, предназначенных только для проходки скважин по породам средней крепости, в ТПУ будет разработан гидроимпульсный силовой механизм, который может использоваться вместо ударных узлов бурильных машин вращательно-ударного действия, либо в качестве источника высокоэнергетических направленных упругих колебаний для бурильных машин вращательного действия. Целью данной установки является повышение эффективности виброзащиты, снижение износа и энергозатрат, тем самым повышение производительности бурения в целом [4-6] .

Список литературы:

1. Г.А. Блинов, В.И. Васильев, М.Г. Глазов. Алмазосберегающая технология бурения. – Л.: Недра, 1989. – 184 с.

2. Б.И. Воздвиженский, Г.А. Воробьев, Л.К. Горшков. Повышение эффективности колонкового алмазного бурения. – М.: Недра, 1990. – 208 с.

3. Н.И.Корнилов, Г.А. Блинов, П.Н. Курочкин. Технология бурения скважин алмазным инструментом при высоких скоростях вращения. – М.: Недра, 1978. – 237 с.

4. Пашков Е.Н. Применение силового гидроимпульскного механизма для интенсификации разрушения горных пород // Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. – 2014. – №5.

5. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Юровский П.Г. Повышение эффективности бурения шпуров применением безбойковой гидроимпульсной системы // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2013. – Вып. S4 (1). – С. 521–527.

6. Пашков Е.Н., Зиякаев Г.Р., Юровский П.Г. Одноконтурный гидроимпульсный механизм бурильных машин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013. – Вып. S4 (1). – С. 560–563.

АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИЙ ЭЛЕВАТОРОВ С ЦЕЛЬЮ АВТОМАТИЗАЦИИ ИХ РАБОТ

Е.А. Ефременков, к.т.н.,
И.Е. Магзумов, гр.4АМ31
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: ephrea@mail.ru

В нефтегазодобывающей промышленности при бурении и капитальном ремонте скважин используются специальные устройства для спускоподъёмных операций с трубами. Элеватор (трубный элеватор) – служит инструментом, осуществляющим захват трубы и удержание на весу в процессе спускоподъемных операций. Основным элементом конструкции элеватора является затвор, который должен обеспечивать надежное соединение захватного устройства в период спускоподъемных работ. Элеватор – грузоподъемное устройство, воспринимающее вес колонны труб и дополнительные нагрузки. Существуют различные конструкции элеваторов и каждая из них имеет свои достоинства и недостатки. Работа с элеватором это тяжелая работа, которую выполняет человек. Для создания более комфортных условий работы человека с элеватором необходимо применять методы автоматизации его работы. Поэтому анализ существующих конструкции элеваторов с целью нахождения наиболее подходящего для автоматизации является актуальным.

Рассмотрим конструкции элеваторов с целью определения наиболее подходящей для автоматизации его работы.

Конструктивное исполнение элеватора зависит от диаметра захватываемых труб, от способа захватывания, массы трубы, технологии ремонтных работ. Этим объясняется многообразие конструкций трубных элеваторов, применяемых при ремонте скважин. К настоящему времени широкое применение получили три принципиальных типа трубных элеваторов [1]:

– элеватор, выполненный по балочной схеме, удерживающий трубу путем опоры ее торца на корпус элеватора, используется для муфтовых труб и для безмуфтовых с высадкой наружу (рис. 1 *а, б*).

– элеватор, выполненный по балочной схеме, удерживающий трубу за ее гладкую часть клиньями, встроенными в корпус элеватора, используется для безмуфтовых труб с высадкой внутрь (рис.1 *в*).

– элеватор, выполненный по втулочной схеме, удерживающий трубу путем опоры торца муфты трубы на опорный бурт внутри элеватора, используется для муфтовых труб (рис. 1 *г*).

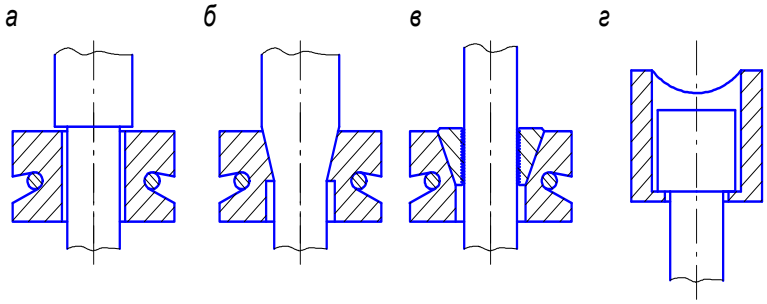


Рис. 1. Схемы трубных элеваторов: а) балочный для труб с муфтами; б) балочный для безмуфтовых труб с наружной высадкой; в) балочный для безмуфтовых гладких труб; г) втулочный.

Рассмотрим конструкцию элеватора по принципиальной схеме балочного элеватора (рис. 1 *а*), как наиболее распространенную. Такие элеваторы могут быть одноштропные и двухштропные.

Одноштропный элеватор (рис. 2) является грузоподъёмным приспособлением, предназначенным для захвата трубы под муфту или замки и удержания на весу ее колонны в процессе спуска-подъемных работ, а так же при освоении и ремонте нефтяных и газовых скважин. Данный элеватор предназначен для эксплуатации в холодных и умеренно-холодных микроклиматических районах ГОСТ 15150-SS при температуре от −50 до +40 °С [1]. Корпус элеватора выполнен из высоколегированной стали методом штамповки, что значительно повышает прочность изделия по сравнению с традиционным литьем.

Одноштропный элеватор работает следующим образом: при раскрытии элеватора для зажима трубы необходимо ручку 4 (рис.2) оттянуть на себя до упора. При этом ручка выходит из фиксирующего выступа, получая возможность поворота по часовой стрелке.

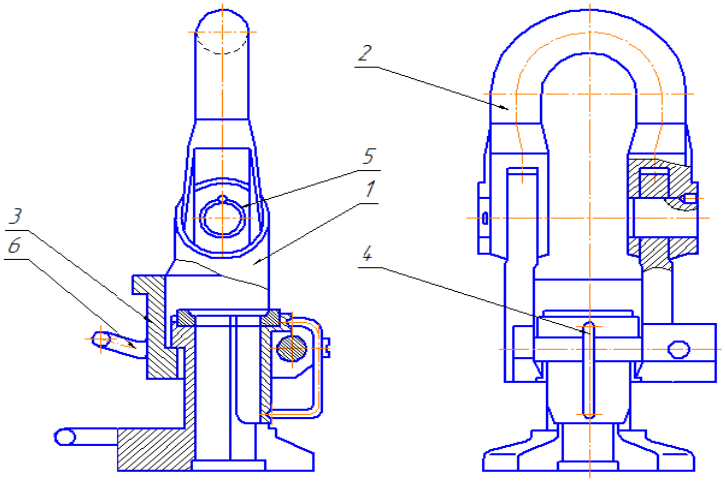


Рис. 2. Одноштропный элеватор: 1 – корпус; 2 – серьга; 3 – рукоятка; 4 – ручка; 5 – палец; 6 – рычаг.

После проделанной операции, зажим открывается, что дает возможность войти трубе в исходное положение для работы на буровой вышке. После фиксации трубы на зажиме, ручка поворачивается против часовой стрелки дожимается до упора корпуса элеватора.

Недостатком данного элеватора является, зажим трубы с одного конца. При этом управлять перемещением трубы затруднительно, из-за возникающих больших сил инерции при движении (перемещении) [1].

Двухштропный элеватор типа ЭК. Двухштропный элеватор (рис. 3) предназначен для захвата и удержания на весу насосно-компрессорных труб в процессе спуско-подъемных операций при текущем и капитальном ремонте скважин. Также элеваторы применяются в умеренном и холодном макроклиматических районах. Обеспечение безопасной работы с элеваторами достигается введением в конструкцию штропа двухстороннего, за счет чего создается опрокидывающий момент необходимого направления [2].

Двухштропный элеватор (рис. 3) работает следующим образом: для того, чтобы открыть затвор элеватора нужно ручку 3 повернуть направо, при этом затвор откроется. После открытия затвора труба помещается внутрь элеватора и ручка возвращается в исходное положение. Труба зафиксирована и элеватор готов к работе. Палец 4 служит для подвешивания на серьги, а также для перемещения элеватора.

Недостатком данного элеватора (рис. 3) являются сложность запирающего устройства, его низкая надежность, обусловленная возможным самопроизвольным открытием элеватора [3].

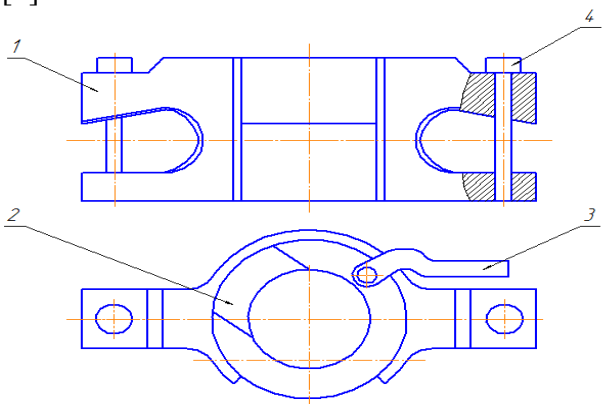


Рис. 3. Двухштропный элеватор для труб типа ЭК: 1 – корпус, 2 – затвор, 3 – ручка, 4 – палец.

Двухштропный элеватор ЭХЛ 60-15. Двухштропный элеватор ЭХЛ 60-15 (рис. 4) предназначен для аналогичных работ и условий эксплуатации.

Этот трубный элеватор состоит из двух блоков:

– корпуса с захватывающей рамкой 1;

– створки с механизмом закрывания 2.

Створка крепится к корпусу шарнирным соединением в виде оси 3. Запирающее устройство, состоящее из захватывающего устройства, выполненного в виде рамки с вертикальными стойками. Корпус является основным элементом, принимая на себя большую часть нагрузок. Он выполнен в виде скобы (для удержания труб) с проушинами, передающий усилия на штропы. По краям элеватора установлены

предохранители штропов 4, запирающие их в корпусе. В правой части элеватора есть проушины, между которыми вставляется серьга створки 2, запираемая осью 3 [4, 5].

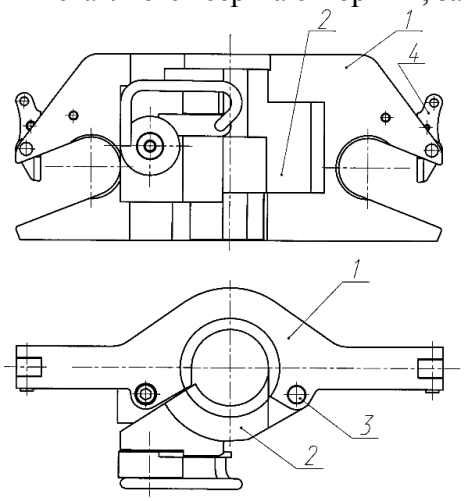


Рис. 4. Элеватор трубный ЭХЛ 60-15: 1 – корпус, 2 – дверь, 3 – ось, 4 – предохранители.

Недостатком данной конструкции является сложность конструкции и большая масса для выполнения ручных работ.

Из анализа конструкций трубных элеваторов можно сделать вывод, что для автоматизации больше всего подходит элеватор ЭХЛ 60-15, т.к. он обеспечивает надежное удержание трубы, но является тяжелым для ручных работ. Автоматизация позволит исключить ручной труд. Конструкция этого элеватора позволяет достаточно просто разместить необходимые датчики для контроля положения запорных механизмов и наличия трубы в рабочем положении. Кроме того, данная конструкция наиболее удобна для применения передаточных механизмов, обеспечивающих автоматическое открывание и закрывание скобы. При автоматизации этого элеватора возможно снизить его массу и немного изменить конструкцию для большего удобства автоматизации.

Заключение. В работе выполнен анализ конструкций основных типов широко применяемых трубных элеваторов, рассмотрены недостатки имеющихся конструкция и на основании анализа определена конструкция элеватора ЭХЛ 60-15, как наиболее подходящая для автоматизации.

Список литературы:

1. Ишмурзин А.А. Оборудование и инструменты для подземного ремонта, освоения и увеличения производительности скважин: учебное пособие. – Уфа: УГНТУ, 2003. – 225 с.

2. Электронный ресурс: http://drillmerk.com.

3. Г.В. Молчанов, А.Г. Молчанов. Машины и оборудование для добычи нефти и газа: учебник для вузов. – М.: Недра, 1984. – 464 с.

4. А.Г. Молчанов, В.Л. Чичеров. Нефтепромысловые машины и механизмы: учебник для техникумов. – М.: Недра, 1983. – 308 с.

5. Патент №. 2128766. Элеватор для насосно – компрессорных труб. С.Ю. Вагапов, Ю.Г. Вагапов, И.Ф. Занилов, В.А. Стрижков.

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТОЧНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПРОФИЛЬНЫХ ЦИКЛОИДАЛЬНЫХ КОЛЕС ПЕРЕДАЧИ С ПТК

Д.А. Покатилов, магистрант гр 4АМ31,
Е.А. Ефременков, доцент кафедры ФВТМ
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
тел. (923)-410-83-37
E-mail: diman.ice@mail.ru

Современные механические, электромеханические и исполнительные механизмы характеризуются качеством, точностью и надежностью применяемых передач в их узлах. Применение тех или иных передач на прямую влияют на эффективность работы механизмов.

С повышением требований к механизмам, возникает потребность в передачах способных наиболее полно удовлетворить требованиям заказчика. Наиболее перспективно, с точки зрения обеспечения необходимых технических характеристик, использовать передачи с промежуточными телами качения (ПТК). Эти передачи получили широкое распространение в промышленности, на их долю приходится основная масса изготовляемых механизмов с ПТК [1, 2]. Основными трудностями при изготовлении передач с ПТК является высокая точность ответственных деталей передачи. Это требует больших затрат времени при изготовлении механизмов на базе данных передач и сказывается на себестоимости изделий. В настоящее время производители заинтересованы в снижении точности ответственных делатели передач с ПТК без ущерба их техническим характеристикам. Таким образом, изучение точности изготовления ответственных деталей этих передач является актуальным.

Постановка задачи

Наиболее перспективной из передач с ПТК является передача с промежуточными телами качения и свободной обоймой (рис. 1).

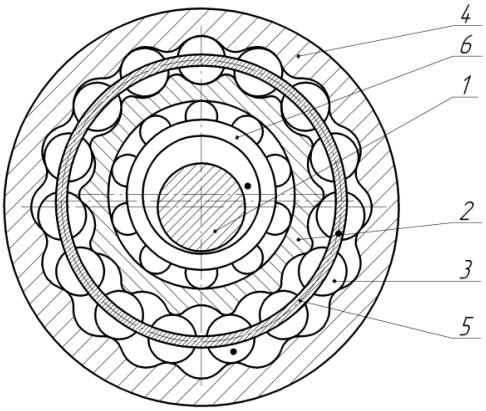


Рис. 1. Передача с промежуточными телами качения и свободной обоймой: 1 – входной вал с эксцентриком (генератор); 2 – кулачок; 3 – промежуточные тела качения; 4 – венец; 5 – сепаратор; 6 – подшипник качения.

Эта передача позволяет наиболее полно обеспечивать требуемый комплекс технических характеристик [3]. Из описания работы этой передачи [4] следует, что ответственными деталями являются колеса с циклоидальным профилем и

цилиндрические тела качения. Профильные колеса и тела качения выполняются с высокой точностью (по 6-7 квалитету), которая может определять временные затраты на производство механизма в целом. Все эти детали являются тяжело нагруженными и выполняются с термообработкой на высокую твердость (максимальную для выбранной стали). Основная сложность в изготовлении профильных колес состоит в получении точного циклоидального профиля наряду с высокой твердостью точной детали.

Таким образом, необходимым является выполнение анализа точностей изготовления ответственных деталей этих передач, с сохранением качества зацепления и, как следствие точности работы механизма. А также определение необходимых и достаточных точностей ответственных деталей, позволяющих снизить себестоимость производственного процесса. Полученные данные могут быть использованы для всего класса передач с ПТК.

Анализ качества зацепления. Рассмотрим контактирующие звенья на примере циклоидальной передачи с ПТК и свободной обоймой с точки зрения точности их изготовления. Здесь под точностью изготовления следует понимать степень приближения действительных размеров к теоретическим [5]. Точность деталей по геометрическим параметрам определяется совокупностью нескольких параметров, однако для нас представляет интерес точность получаемых размеров деталей передачи, непосредственно участвующих в зацеплении.

Анализируя точность изготовления деталей передачи с ПТК и свободной обоймой, необходимо понимать что, погрешности размеров при изготовлении не только неизбежны, но и допустимы в некоторых пределах, при которых детали способны удовлетворить требованиям сборки и работоспособности передачи.

Под погрешностью размеров деталей одного типоразмера понимают такую характеристику как допуск. Так годные детали должны иметь размеры в границах, образуемых предельными отклонениями допуска на соответствующий размер.

Допуск является мерой точности. Чем меньше допуск, тем выше требуемая точность и трудоемкость изготовления деталей, но тем меньше допускается колебание действительных размеров деталей и, следовательно, колебание зазоров и натягов в зацепление. Таким образом, допуск размера непосредственно влияет на трудоемкость изготовления и себестоимость деталей [5], обеспечивающих работоспособность механизма.

Рассмотрим схему зацепления передачи с ПТК и свободной обоймой (рис. 2). Здесь наглядно продемонстрировано относительное положение допусков деталей передачи с ПТК и свободной обоймой.

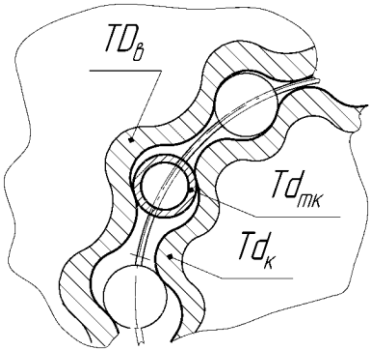


Рис. 2. Схема расположения допусков в зацепление передачи с ПТК и свободной обоймой.

В данной работе исследуется существующая передача с ПТК и свободной обоймой, состоящая из деталей, выполненных в допусках по основным отклонениям системы вала (рис. 2). Согласно этой системы допуск диаметральных размеров венца ($TD_в$) принимают положительные значения как у отверстия, а у тела качения ($Td_{тк}$) и кулачка ($Td_к$) – отрицательные, как у валов.

Согласно существующей технической и конструкторской документации, венец с циклоидальным профилем выполнены по 7 квалитету с допуском по H, тело качения – по h6, а кулачок – по h7. В дальнейшем предлагается применять обозначение точности контактирующих деталей (звеньев) передачи, согласно точности звеньев, расположенных в последовательности: венец-тело качения-кулачек, – H7-h6-h7 (как было указано выше).

Определение максимального зазора в зацеплении

Опираясь на выше представленную схему (рис. 3), определение максимального зазора (Δ_{max}) схематично можно представить, как показано на рисунке 4.

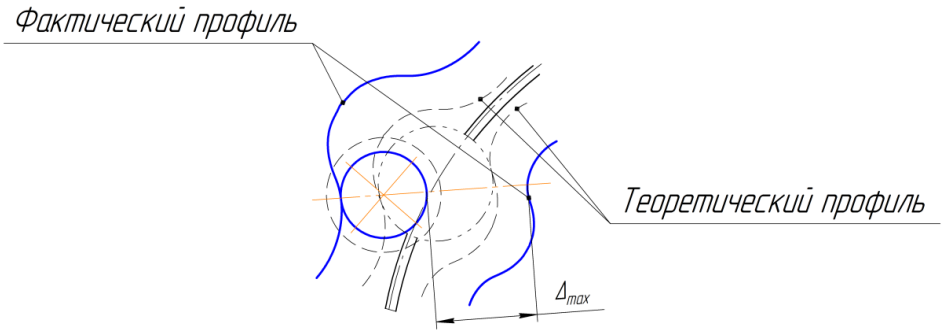


Рис. 3. Схема определения максимального зазора в зацеплении передачи с ПТК и свободной обоймой.

На рисунке 3 изображен один из вариантов предельного расположения звеньев, соответствующий максимальному допуску размера деталей. Когда действительные размеры контактирующих деталей достигнут максимального предельного значения (допуска), тело качения может занять либо крайнее верхнее положение (рис. 3), либо крайнее нижние, образовав между контактирующими деталями зазор Δ_{max}.

Рассмотрим определение Δ_{max} для зацепления в передачи с ПТК и свободной обоймой.

Опираясь на схему (рис. 3) максимально допустимый зазор на сторону, по основным отклонениям H-h, определим по формуле:

$$\Delta_{max} = \frac{TD^{в}}{2} + Td^{тк} + \frac{Td^{к}}{2}, \quad (1)$$

где $TD^{в}$ - допуск отклонения диаметрального размера венца; $Td^{тк}$ - допуск отклонения диаметрального размера тела качения; $Td^{к}$ - допуск отклонения диаметрального размера кулачка.

На ряду с определением максимального зазора, так же необходимым становится определение и предельных зазоров по верхнему значению ($\Delta_{вх}^{пред}$) допуска для всех размеров контактирующих звеньев и по нижнему значению $\Delta_{н}^{пред}$ их допусков.

Тогда для $\Delta_{вх}^{пред}$

$$\Delta_{вх}^{пред} = \frac{TD^{в}}{2} + 0 + \frac{0}{2} \quad (2)$$

для $\Delta_{н}^{пред}$

$$\Delta_{н}^{пред} = 0 + Td^{тк} + \frac{Td^{к}}{2} \quad (3)$$

Пример расчета. Для примера рассмотрим зацепление передачи с ПТК и свободной обоймой, со следующими размерами контактирующих деталей:

$$D_{впадин}^{в} = 69{,}2H7^{(+0.03)} \text{ мм.}; \quad Td^{тк} = 5h6_{(-0.008)} \text{ мм.};$$

$$d_{впадин}^{к} = 56h7_{(-0.03)} \text{ мм.}$$

Здесь допуск на каждую деталь равен соответственно:

$$TD^{в} = +0.03 \text{ мм.} \qquad Td^{тк} = -0.008 \text{ мм.} \quad Td^{к} = -0.03 \text{ мм.}$$

Произведем расчет максимального зазора Δ_{max} и предельных зазоров по отклонениям посадок H7-h6-h7, используя выражения (1) – (3):

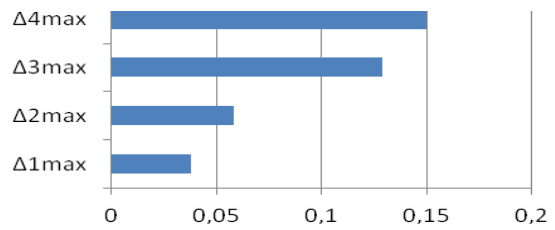
$$\Delta 1_{max}^{H7-h6-h7} = 0.038 \text{ мм.}$$

$$\Delta_{вх}^{пред.} = 0.015 \text{ мм.}$$

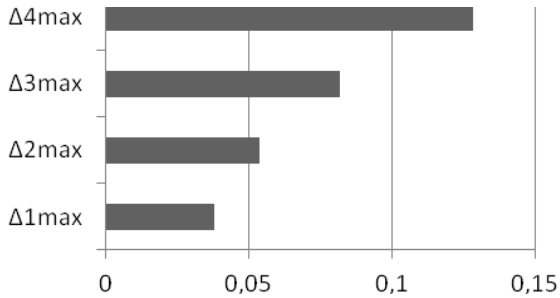
$$\Delta_{верх.}^{пред.} = 0.023 \text{ мм.}$$

Для анализа изменения максимально допустимого зазора выполним аналогичные расчеты для такого же сочетания посадок, но при изменении квалитета на единицу:

$\Delta 2_{max}^{H8-h7-h8}$ =0.058 мм.; $\Delta 3_{max}^{H9-h8-h9}$ =0.129 мм.; $\Delta 4_{max}^{H10-h9-h10}$ =0.15 мм.



а)



б)

Рис. 4. Гистограммы изменения максимально возможного получаемого зазора, в зависимости от сочетания квалитетов основных отклонений (мм): а) при изменении квалитета на единицу; б) при неизменном квалитете тела качения.

Из гистограммы 4 *а*, видно, что при уменьшении точности происходит рост максимального возможного зазора, что является не желательным фактором для работоспособности передачи. Однако в реальных производственных условиях получение максимального зазора маловероятно. Наиболее вероятно получение размеров по середине полей допусков и в пределах значений $\Delta_{вх}^{пред}$ и $\Delta_{н}^{пред}$.

Так же выполнен расчет значений максимально возможных зазоров, при увеличении квалитетов профильных колес с постоянным квалитетом тела качения.

Из гистограммы 4 *б* видно уменьшение максимально возможного зазора в сравнении с предыдущим вариантом. Таким образом, изменяя квалитеты и посадки профильных колес можно подобрать необходимые значения, обеспечивающие зазор в зацеплении на уровне исходного. В настоящее время достаточной точностью профильных колес для производства является 0,1 мм. Поэтому необходимо подбирать квалитеты для обеспечения работоспособности передачи с точностями деталей в этих пределах.

Заключение. Выполнен анализ точностей изготовления контактирующих деталей передачи с ПТК и свободной обоймой, определен максимально возможный зазор в зацеплении исследуемой передачи для точности, обеспечиваемой на производстве в настоящее время $\Delta 1_{max}^{H7-h6-h7} = 0.038$ мм. Также определены необходимые и достаточные точности ответственных деталей, позволяющие снизить себестоимость производственного процесса. Полученные данные могут быть использованы для всего класса передач с ПТК.

Список литературы:

1. Панкратов Э.Н. Проектирование механических систем автоматизированных комплексов для механообрабатывающего производства.: Практикум лидера-проектировщика. – Томск: изд-во Том. Ун-та, 1998.
2. Компания «SIMACO». Электронный ресурс: http://smc.tomsk.ru/.
3. Ефременков Е.А. Разработка методов и средств повышения эффективности передач с промежуточными телами качения: дис. …канд.тех.наук. – Томск, 2002. – 126 с.
4. Ефременков Е.А. Разработка и проектирование передач с промежуточными телами качения нового вида // Известия ТПУ. – 2005. – № 1.
5. Мягков В.Д. Допуски и посадки: Справочник. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1982. – Ч. 1. 543 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПНЕВМАТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА

Е.А. Халабузар, студент гр. 1БМ31
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, ул. Ленина,30, тел.(3822)-417-307
E-mail: halabuzar92@mail.ru

Пневматические механизмы в различных машинах, особенно в машинах, автоматизирующих технологические процессы, находят в настоящие время очень широкое применение. Практика использования пневматических систем автоматизации, как и следовало ожидать, намного определила теоретические разработки по этому вопросу.

Рассмотрим один из случаев зависимости движения поршня, его ускорений, скорости и пути перемещения, а также давлений, возникающих в рабочей полости

цилиндра пневматического механизма, в котором применена жесткая пружина для возвратного движения (рис. 1) [1].

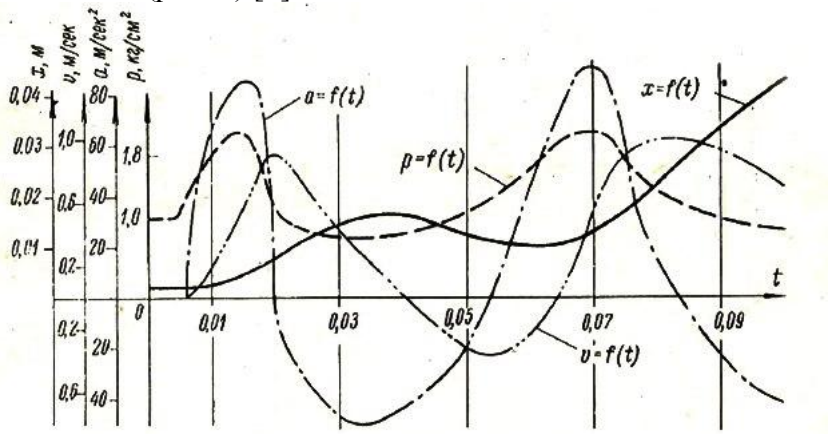


Рис. 1. Графики ускорения, скорости, пути поршня и давлений воздуха для поршневого пневматического механизма с пружиной.

Принципиальная схема механизма приведена на (рис. 2) [2]. Этот механизм подвижного упора работает циклично с другими механизмами машины. Сжатый воздух из воздухосборника *1* через автоматически работающий распределитель *2* поступает в рабочий цилиндр *3* и, воздействуя на поршень и преодолевая действие возвратной пружины *4*, поднимает подвижной упор 5. Опускание упора производится под действием пружины после установки распределителя во второе положение, при котором подпоршневое пространство сообщается с атмосферой.

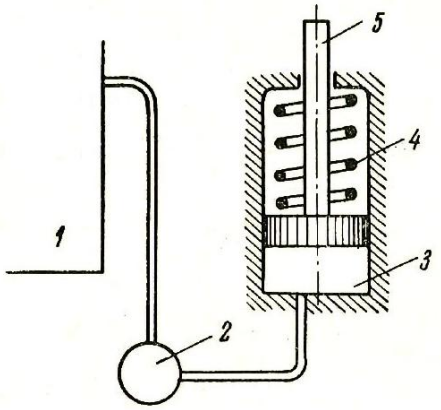


Рис. 2. Схема поршневого пневматического механизма с возвратной пружиной.

Из диаграммы движения видно, что в первый момент после трогания поршня с места происходит, как и в рассмотренных выше случаях, резкое нарастание ускорения. Одновременно с ускорением резко нарастает скорость поршня, который, перемещаясь сначала под действием давления воздуха, а потом по инерции, сжимает возвратную пружину, оказывающую тормозящее действие и накапливающую потенциальную энергию. Резкое увеличение подпоршневого пространства приводит к падению давления в нем ниже атмосферного, в результате чего возникает дополнительное тормозящее усилие; однако, благодаря запасу кинетической энергии, поршень еще продолжает некоторое время перемещаться вверх, постепенно замедляя свое движение. Когда импульс движущей силы

иссякнет, давление в рабочем пространстве цилиндра будет еще недостаточно, чтобы продолжать воздействовать на поршень и перемещать его вверх, и под действием сжатой пружины он начнет перемещаться в обратном направлении. Такое обратное движение будет продолжаться до тех пор, пока под поршнем снова не возрастет давление, достаточное для изменения направления его движения. При известных условиях, если перемещение поршня должно продолжаться дальше вверх, следует ожидать повторения возвратного движения, что для рассматриваемого процесса и имеет место.

Здесь следует отметить, что можно простыми мерами изменить законы движения рассматриваемого поршневого механизма, принудив работать его более спокойно. Этими мерами являются уменьшение жесткости пружины и увеличение проходных сечений воздухопроводов. В результате применения этих мер сократится и время срабатывания пневматического механизма. Противодействие, развиваемое за счет сжатия пружины в рассмотренном механизме, всегда остается пропорциональным перемещению поршня и, таким образом, является заданным аналитически. Усилие пружины, если отнести его к единице площади поршня, можно рассматривать как противодавление, заданное той же функцией по перемещению поршня.

В более общем случае противодавление в поршневых пневматических механизмах, возникает еще и за счет сжатия воздуха, истекающего из нерабочего пространства цилиндра во время перемещения поршня. Являясь более сложной функцией, а именно функциями перемещения поршня и времени, противодавление не может быть задано ни аналитически, ни графически.

Список литературы:

1. Б.Н. Бежанов Пневматические механизмы. М.: 1957.
2. Глазов А.Н. Рабочие процессы пневмоударного механизма перфоратора // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 6. – С. 132–136.
3. Гидравлический и пневматический привод. Электронный ресурс: http://www.bibliotekar.ru/7-gruzopodyyomnye-mashiny/25.htm.

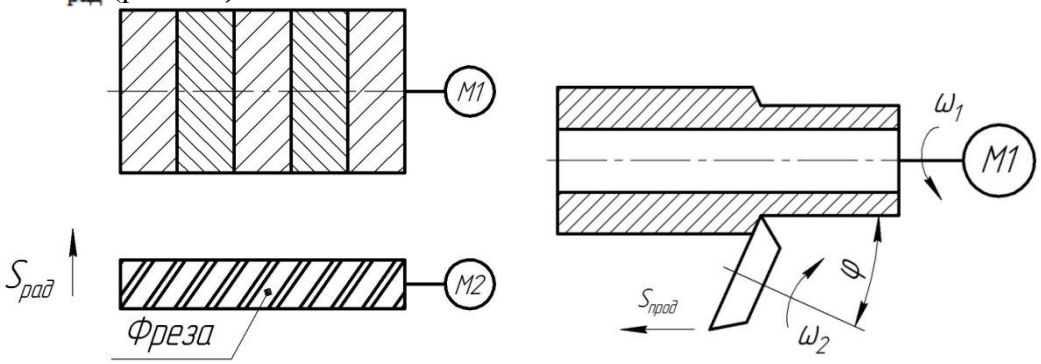
МОДЕЛЬ ЭНЕРГОЭФФЕКИВНОГО ДРОБЛЕНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН ПРИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

И.В. Порохин, студент гр. 8НМ31,
А.В. Петрик, студент гр. 8НМ21,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-931-794
E-mail: sniper@sibmail.com

Большой объем и затрата энергии оправдывают необходимость исследований в поисках энергоэффективной схемы обработки (дробления) шин при их утилизации.

Целью работы является изучение возможностей использования ротационного точения для получения гранул при обработке деталей типа «втулка».

Одной из широко применяемых схем дробления содержит установленные на параллельных осях набор шин взаимодействующие с горизонтальной фрезой, механизмы привода вращательного движения M_1 и M_2 и механизм радиальной подачи $S_{рад}$ (рис. 1 *а*)



а) б)

Рис. 1. Схемы утилизации шин.

К недостаткам описанной схемы можно отнести выделение большого количества тепла в зонах трения и нетехнологичность конструкции фрезы. Так, в условиях для утилизации шин легковых автомобилей специальная фреза имеет размеры: диаметр около 300 мм, длину – не менее 600 мм.

Модель со схемой ротационного точения (рис. 1 *б*) имеет привод вращения M_1 и привод продольной подачи $S_{прод}$.Сравнение этих двух схем позволяет полагать, что схема содержащая ротационный резец работает на более низких температурах, т.к. нивелированными оказались источники трения. Для эксперимента была взята резиновая втулка выполненная в виде полого цилиндра $\varnothing 60$ мм и длинной $L = 150$ мм.

Заготовка была установлена в трехкулачковом патроне токарного станка. Ротационный резец был закреплен в резцедержателе с помощью специального устройства (рис. 2).

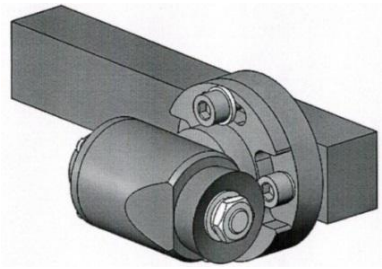


Рис.2. Устройство закрепления ротационного резца.

Эксперимент проводился при частоте вращения заготовки $n = 630$ об/мин, глубине резания $t = 1$ мм и угле поворота оси резца относительно заготовки $\omega = 15°$, при изменении подачи $S = 0{,}1 \ldots 0{,}5$ мм/об .

Полученные данные показали, что ротационный резец достаточно эффективно снимает слой резины с поверхности заготовки, и полученная после обработки стружка имеет приемлемые размеры для последующей переработки и применения. (рис. 3).

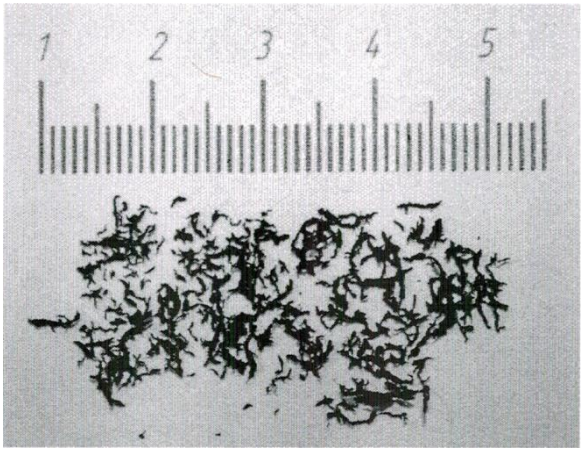


Рис. 3 Стружка полученная в результате эксперимента.

Дальнейшее исследование применимости ротационного точения требует более широкого варьирования параметрами и оценки затрат энергии при различных схемах дробления стружки.

Считаем своим долгом выразить благодарность своим консультантам: доцентам кафедры АРМ Гольдшмидту М.Г. и Гуртякову А.М.

Список литературы:

1. Коновалов Е.Г., Сидоренко В.А., Соусь А.В. Прогрессивные схемы ротационного резания металлов. – Минск.: Наука и техника, 1972. – 272 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУР СТАЛЕЙ 40Х И АЦ40Х ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

А.Н. Хамматов, инженер,
А.С. Бабаев, аспирант,
К.С. Рещиков, студент
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр.Ленина,30,
тел. (3822)-606-389
E-mail: temkams@mail.ru

Введение. Стали повышенной обрабатываемости резанием применяют в автомобильной промышленности при изготовлении, например, форсунок и распылителей [1]. Наиболее широко такие стали представлены кальцийсодержащими сталями марок АЦ40ХГНМ, АЦ20, АЦ40Х и др. [2, 3]. Микролегирование стали кальцием проводят путём введения силикокальция в жидкий металл из расчёта введения 0,03-0,09 % кальция на общую массу расплава. Применение таких сталей объясняется тем, что входящий в их состав кальций способствует повышению стойкости режущих инструментов и улучшенному дроблению стружки в сочетании с относительно высокими показателями усталостной и контактной прочности [4].

Аналогом кальцийсодержащей стали марки АЦ40Х является низколегированная конструкционная сталь марки 40Х. Указанные стали различаются способом раскисления в процессе выплавки и режимами термической обработки [5, 4, 2]. Механические свойства данных сталей после стандартной термической обработки согласно [3, 6] должны совпадать. Такая обработка предполагает простой отжиг при 860ºС, либо высокий отпуск при 500ºС. Однако в литературе встречаются сведения о том, что сталь АЦ40Х проходит термическую обработку и по другим режимам: улучшение с отпуском при 410ºС; изотермический отжиг с нагревом до 940ºС и последующей выдержкой при 640ºС. Данные о поведении стали 40Х при таких обработках в литературе не встречаются. Кроме того, нет данных о влиянии изотермического отжига на структуру стали АЦ40Х.

Цель работы: выявить и сравнить микроструктуры и твёрдости сталей АЦ40Х и 40Х после термической обработки на различных режимах.

Для достижения указанной цели в работе изучено изменение микроструктуры и твёрдости стали АЦ40Х по сравнению со сталью марки 40Х после термической обработки.

Методика и эксперимент. Термическая обработка шести пар образцов из сталей АЦ40Х и 40Х осуществлялась одновременно и включала изотермический отжиг по [2] и полный отжиг по [3, 6]. Режимы термической обработки приведены в табл. 1. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 30 мм и высотой 25 мм. Химический состав образцов определён с помощью спектромера Аргон-5СФ и приведён в табл. 2. Нагрев образцов осуществляли в муфельной печи с автоматическим регулятором температуры РПН-4.

Таблица 1. Режимы термической обработки сталей АЦ40Х и 40Х.

№ режима обработки	$T_{отж}$, *ºС*	Среда охлаждения
1	860±10	с печью
2	940±10/620±10	воздух

**Примечание.* Время нагрева и выдержки согласно [5].

Таблица 2. Химический состав сталей марок АЦ40Х и 40Х.

Сталь	C, %	Mn, %	Si, %	S, %	P, %	Cr, %
40Х	0,39	0,70	0,19	0,012	0,010	0,84
АЦ40Х	0,36	0,70	0,24	0,056	0,013	1,02

Твёрдость образцов измеряли методами Бринелля (*HB*) и Роквелла (*HRC*) на твердомерах, соответственно, мод. ТШ-2 Ивановского ЗИП и мод. *EmcoTest N3A* 001 фирмы *EMCO-TEST* (Австрия). Значение твердости определяли как среднее из трех повторений.

Подготовку поверхностей образцов для исследования микроструктуры проводили следующим образом: шлифование на абразивных шкурках зернистостью по FEPA 180, 240, 400 и на алмазной пасте зернистостью 7/5 по ГОСТ 25593-83; полирование на бархате с применением водной эмульсии окиси хрома; травление в растворе ниталь.

Изучение микроструктуры проводили с помощью оптического микроскопа мод. GX51 фирмы Olympus (Япония) в светлом поле. Количественный фазовый анализ производили методом А. Розиваля [7].

Результаты и обсуждение. Твёрдость сталей марок АЦ40Х и 40Х отличается незначительно (табл. 3). Исключение наблюдаются при изотермическом отжиге, который проводили в течение 6 ч на режимах по данным [2].

Таблица 3. Твёрдость сталей марок АЦ40Х и 40Х

№ режима обработки	HRC		HB	
	АЦ40Х	40Х	АЦ40Х	40Х
1	-	-	179	187
2	-	-	201	231

Микроструктуры сталей после полного отжига (режим 1) приведены на рис. 1. В образцах сталей АЦ40Х и 40Х наблюдается типичная для проката доэвтектоидоной стали полосчатая феррито-перлитная структура. Количество феррита в стали 40Х составляет 23% (σ=3,6), в стали АЦ40Х – 27% (σ=2,9).

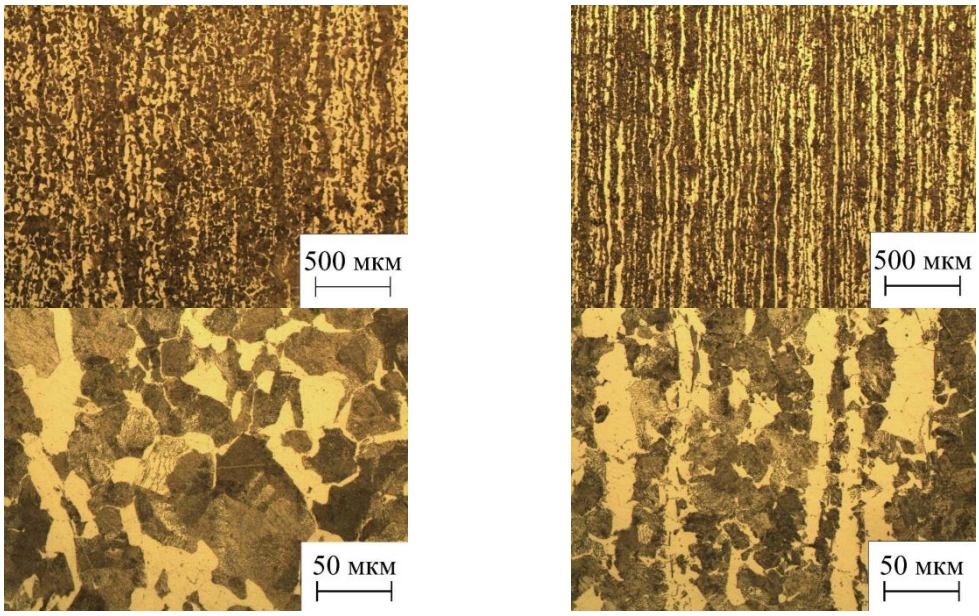


Рис. 3. Микроструктуры сталей 40Х (слева) и АЦ40Х (справа) после полного отжига.

После изотермического отжига сталь 40Х имеет типичную феррито-перлитную структуру доэвтектоидной стали, но уже без выраженной полосчатости (рис. 2). Перлит имеет пластинчатое строение. Феррит располагается преимущественно в виде тонкой сетки по границам бывших аустенитных зёрен. Количество феррита составляет 12,6% (σ=3,2). Средний условный диаметр бывшего аустенитного зерна составляет 57 мкм (σ=9).

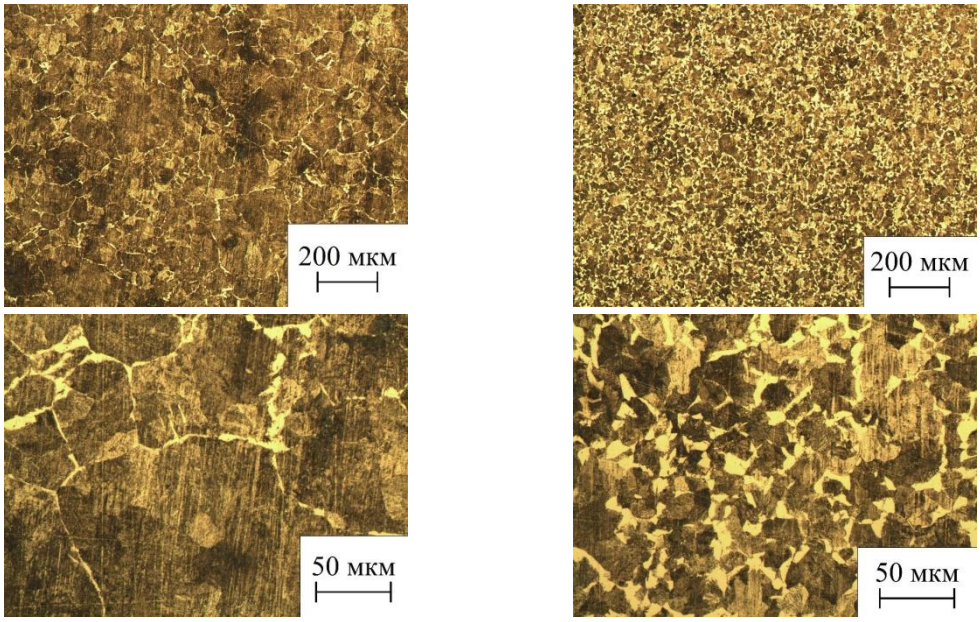


Рис. 4. Микроструктуры сталей 40Х (слева) и АЦ40Х (справа) после изотермического отжига.

В стали АЦ40Х после изотермического отжига, как и в стали 40Х, феррито-перлитная структура без выраженной полосчатости (см. рис. 2). Однако сетка феррита имеет более грубые прерывистые очертания. Сами зерна феррита приобретают утолщенную форму. Количество феррита составляет 32% (σ=4,95). Средний условный диаметр бывшего аустенитного зерна составляет 27 мкм (σ=2,5).

Значительно увеличение аустенитного зерна в стали 40Х по сравнению со сталью АЦ40Х предположительно связанно с тем, что модифицирование последней кальцием обеспечивает наследственно мелкозернистую структуру. Проверка этого предположения требует дополнительных исследований.

Выводы. Изотермический отжиг позволяет практически полностью устранить полосчатость сталей марок 40Х и АЦ40Х. Применение изотермического отжига с нагревом до повышенных температур не рекомендуется для стали 40Х в связи с высокой скоростью роста зерна

Список литературы:

1. Kirsanov S.V., Babaev A.S. The study of deep holes accuracy and surface roughness after gun drilling // Mechanical Engineering, Automation and Control Systems : Proceedings of International Conference. – Tomsk: TPU Publishing House. – 2014. – P. 1–4.
2. Тихонов А.К., Копыл М.Д., Недорезова Н.В. Атлас микроструктур сталей, применяемых в автомобилестроении. – Тольятти: АО «Автоваз», 1999. – 77 с.
3. ТУ 14-1-2252-2007 Прокат горячекатаный и горячекатаный обточенный из конструкционной углеродистой качественной и легированной стали. Технические условия. Вступил в действие: с 01.03.2008. 9 с.
4. Гольдштейн Я.Е., Заславский А.Я. Конструкционные стали повышенной обрабатываемости. – М.: Металлургия, 1971. – 248 с.
5. Марочник сталей и сплавов. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.

6. ГОСТ 4543-71. Прокат из легированной конструкционной стали. Технические условия. Введён в действие 01.01.1974.
7. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. – 270 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ HERMS ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ЗАТИРАНИЯ СУСЛА

Е.В. Столов, студент гр.072А,
Е.А. Тетерин, студент гр.8Т21
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: evs7194@gmail.com, badscrool@gmail.com

Введение. Одна из наиболее популярных технологий, позволяющих обеспечивать необходимые паузы в процессе приготовления сусла в пивоваренном производстве, является HERMS технология. HERMS технологии (Heat Exchange Recirculating Mash System система рециркуляционного теплообмена для сусла). Метод характеризуется рециркуляцией сусла снизу вверх по змеевику, а поддержание температуры или нагревание обеспечивается за счет горячей воды, в которой и расположен змеевик.

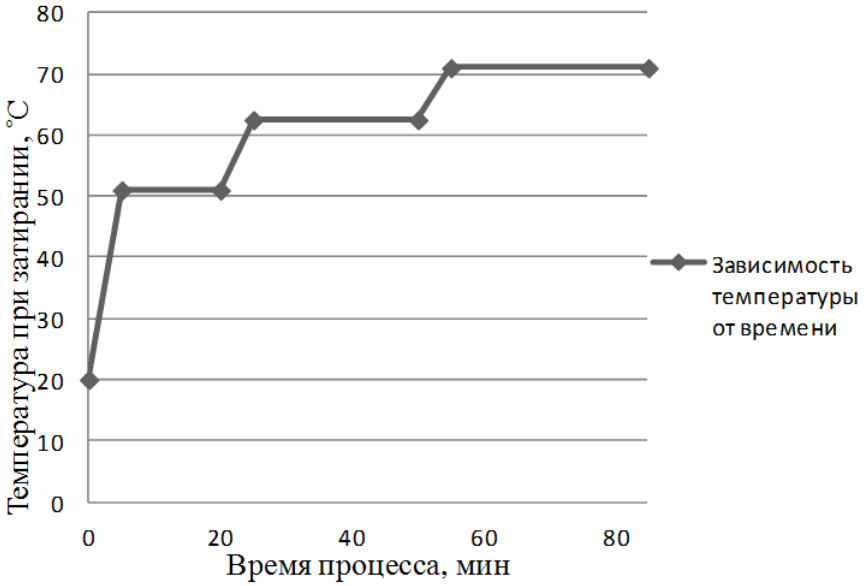


Рис. 1. График температурных пауз в процессе затирания [1].

Приготовление сусла в HERMS системах происходит в первых 2 контейнерах, в одном из которых находится нагревательный элемент, за счет которого происходит повышение температуры во втором контейнере путем постоянной циркуляции сусла. Сусло проходит через теплообменник. Забор и подача сусла происходят с помощью насоса. Мощность насоса, связывающего 2 контейнера, регулируется в зависимости от градиента разности желаемой и действительной температуры в

контейнере [2]. В этом случае вода в контейнере с нагревательным элементом обычно хранится на несколько градусов выше заданной температуры затора, чтобы минимизировать время, необходимое для нагрева сусла. Датчики температуры, как правило, помещают в проточную линию сусла сразу за теплообменником.

Основная часть. На рисунке 1 схематично изображена установка, представляющая из себя HERMS пивоварню. Наиболее интересным представляется 1 процесс: ферментация исходного солода в условиях строгих температурных пауз. Под действием насоса из нижней части второго сосуда сусло поступает в змеевик первого сосуда, и, нагреваясь, на выходе снова возвращается в первый сосуд. Помимо нагрева, дополнительно обеспечивается процесс перемешивания, что облегчает работу пивовара.

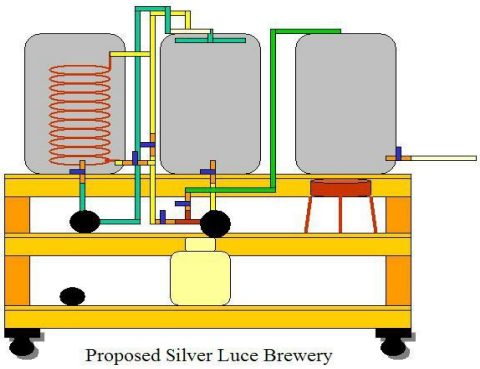


Рис.1 Схема HERMS пивоварни, предоставленная Silver Luce Brewery.

Принцип работы системы рециркуляционного обмена может быть представлен в виде блок-схемы для последующий ее реализации в виде математической модели.

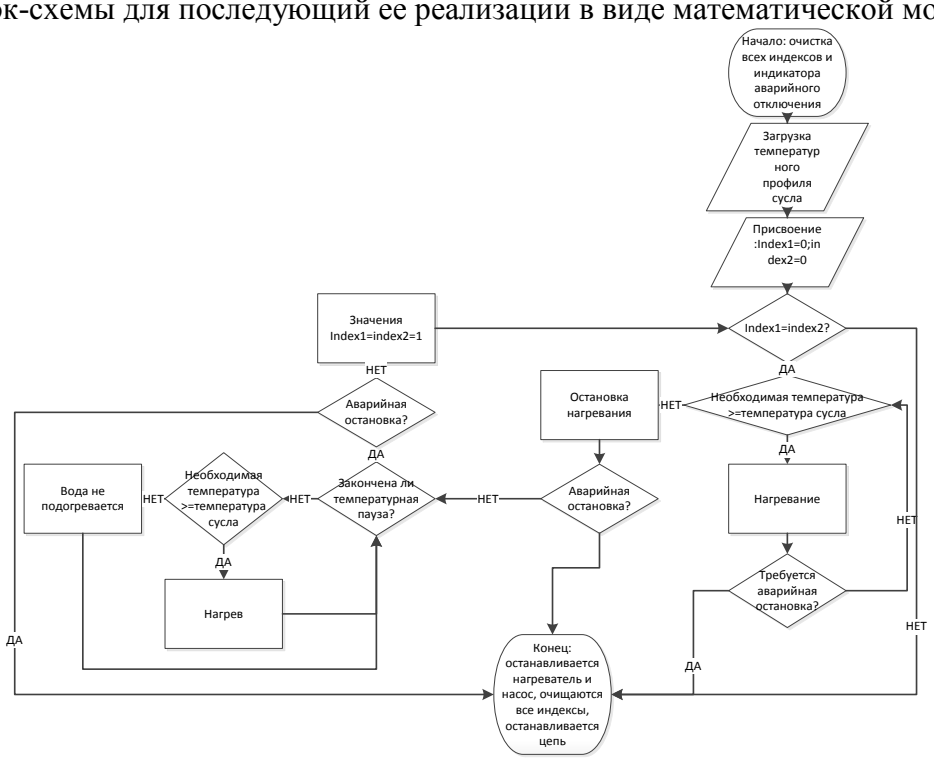


Рис. 2. Блок-схема программы.

Такая программа реализована в среде LabVIEW, которая является популярной платформой для программирования на графическом языке «G» фирмы National Instruments, основанном на архитектуре потоков данных [3]. Также, часть программы (например: работа насоса) реализована на языке VHDL – языке описания аппаратуры интегральных схем. Применение двух языков позволяет сгладить недостатки и расширить возможности программы, а связь между ними осуществляется с помощью IP блока в FPGA (программируемая пользователем вентильная матрица) [4].

Рассмотрим подробнее реализацию частей на каждом, из языков программирования.

В модели насос и терморезистор PT100 управляются посредством LabVIEW. Поэтому сначала берется из источников и задается в программе таблица зависимости сопротивления от температуры в градусах Цельсия. Для наглядности, выражение для данной зависимости берется не в виде удобной формулы, но для наглядности выражено графически. Дальнейшее действие программы описывается по пунктам:

1. «Read Array»: программа получает необходимую информацию о требуемом температурном профиле сусла, а также информацию о температурных паузах из отдельного текстового документа;
2. «Comparison»: сравнивается уставка и фактическая температура, на этом же этапе начинается вывод графика зависимости температуры от времени;
3. если в результате сравнения температура сусла оказалась выше температуры воды первого сосуда, то идет стадия «Start heating and pumping»;
4. когда на стадии «Comparison» температура сусла ниже температуры нагревающей воды 1 сосуда модель переходит на стадию «Stop heating»;
5. «Start timer»: данный этап – самый главный этап программы. Внутри схемы данного этапа есть структура поддержания температуры, а также таймер, который позволяет остановить действие части программы в момент, когда время температурной паузы закончится. На данном этапе возникают проблемы прерывания цикла, но они решаются вводом «локальной переменной»;
6. «Increase the index»: на этом этапе берутся новые значения необходимой температуры сусла, а индексы 1 и 2 повышаются на 1;
7. «Finished»: здесь происходит либо естественная остановка программы при отсутствии следующих значений в исходном файле, либо аварийная остановка, которая предусмотрена на нескольких тапах программы.
8. на последнем этапе происходит запись полученных данных в файл конечных результатов.

Применение языка VHDL следующее. В реальной системе скорость мотора управляется разностью температур между водой и суслом, но в программной реализации система упрощена использованием широтно-импульсной модуляцией (PWM). Таким образом в системе имеется 3 входные величины: mclk, reset and motor. Mclk – сигнал таймера, reset – сброс, а motor – вектор от 7 до 0, задающийся вручную. Максимальная постоянная счётчика принята 255. В случае активации сигнала reset, выходная координата насоса pump обнуляется. В противном случае получаем 2 стадии: update и pwm. На первой (update) получаем входное значение от двигателя и команду перехода на вторую стадию (pwm). На второй стадии счетчик каждый раз повышается на 1 с каждым повышением уровня времени. По достижении значения величины motor выходной величине присваивается pump=1

(кроме случая начального состояния pump=0). Когда счетчик достигает значения 255 вновь происходит переход на стадию update.

Заключение. Таким образом, с помощью современных технологий многократно облегчаются процессы, которые раньше требовали высокого напряжения человеческих сил, ведь процесс затирания требует: перемешивания приготавливаемого сусла, контроля температуры. Для всего этого нужно постоянное присутствие человека, а HERMS пивоварня осуществляет все процессы приготовления сусла в автоматическом режиме. Еще одним плюсом является то, что работу установки можно задать с помощью сравнительно несложной программы. Модель реализуется в современных средах программирования, что и было описано в данной статье.

Список литературы:

1. Я. Дворский, К. Лензе. Катехизис пивоваренной практики. – ВАИ, Москва, 1928. – 278 с.
2. Teterin E.A., Stolov E.A. Automated water heating process with LabVIEW // Applied Mechanics and Materials (in press).
3. Магда Ю.С. Практический курс для инженеров и разработчиков – ДМК Пресс, 2012 – 208 с.
4. Сергиенко А.М. VHDL для проектирования вычислительных устройств – ТИД «ДС» – 208 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТОКАРНОЙ ОБРАБОТКЕ

А.Н. Гаврилин, к.т.н., доц.,
Б.Б. Мойзес, к.т.н., доц.
Р.М. Фасхутдинов, студент гр. 8НМ31
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,
тел.(3822)-419-674
E-mail: tom-gawral@list.ru

Основная тенденция развития технологий механической обработки – повышение производительности при увеличении (сохранении) уровня качества обработки. В связи с этим активно развиваются технологии высокоскоростного резания, в условиях которого явление резонанса, которое может возникнуть в технологической системе (ТС) [1], приведет к увеличению бракованных изделий, снижению качества обработки, интенсификации износа инструмента, сокращению долговечности элементов ТС. В связи с этим требуется применение специальных методик и оборудования по определению частотных зон, в которых вероятно проявление резонанса [1-5].

Подход, рассматриваемый в данной работе, основан на моделировании процессов в ТС при обработке заготовки. Моделирование процессов позволит

построить спектральные и амплитудно-частотные характеристики элементов технологической системы, тем самым определить диапазоны частот с повышенным уровнем вибрации и избежать работы в них при реальной механической обработке.

Рассмотрим моделирование процессов в ТС на примере токарной обработки (рис. 1). ТС представлена в виде дискретной упругомассовой системы (рис. 2), элементы которой описываются следующими параметрами: масса, коэффициент упругого демпфирования и коэффициент жесткости [9].

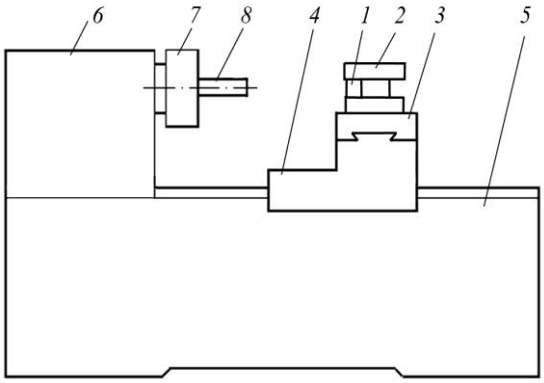


Рис. 1. Компоновка ТС: 1 – инструмент; 2 – резцедержатель;
3, 4 – поперечные и продольные салазки; 5 – станина; 6 – шпиндельная бабка;
7 – кулачковый патрон; 8 – заготовка

При этом исследовалось поведение ТС в направлении действия проекции силы резания на ось x – $P_x(t)$ (горизонтальная проекция силы резания перпендикулярная оси обработке). Данная проекция выбрана по двум причинам: 1) проекция силы в данном направлении в первую очередь влияет на точность обработки; 2) для того, чтобы иметь возможность сравнить результаты теоретических и экспериментальных исследований [2].

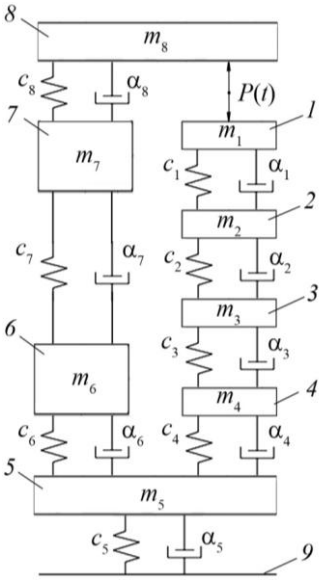


Рис. 2. Расчетная схема ТС: 1 – 9 – блоки системы; 1 – инструмент; 2 – резцедержатель; 3, 4 –поперечные и продольные салазки; 5 – станина; 6 – шпиндельная бабка; 7 – кулачковый патрон; 8 – заготовка; 9 – фундамент
m_i, c_i, α_i – масса, коэффициенты жесткости и демпфирования.

При моделировании принят гармонический закон изменения силы $P(t)$, которая содержит постоянную P_{0x} и переменную P_0 составляющие [2]

$$P(t) = P_{0x} + P_0 \cos(\omega \cdot t) \tag{1}$$

где P_0 – амплитудное значение переменной возмущающей силы; $\omega = 2\pi f$ – угловая частота (частота), рад/с, f (Гц); t – время, с; P_{0x} – составляющая силы резания в радиальном направлении к оси обрабатываемой заготовки.

Данная проекция выбран из соображений, что она формирует отклонения режущей кромки резца, которые максимально отражаются на точности и качестве обрабатываемой заготовки: волнистость, шероховатость. Закон изменения силы достаточно «близкий» к гармоническому получается, например, при точении заготовки имеющей некоторый эксцентриситет, возникающий из за погрешностей закрепления или геометрических погрешностей патрона или заготовки и т.п., более сложные законы изменения силы резания будут рассмотрены в дальнейших работах.

Система линейных неоднородных дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned}
&m_1 a_1 + \alpha_1 \Delta V_{1-2} + c_1 \Delta x_{1-2} = P(t);\\
&m_2 a_2 - \alpha_1 \Delta V_{1-2} + \alpha_2 \Delta V_{2-3} - c_1 \Delta x_{1-2} + c_2 \Delta(x_2 - x_3) = 0;\\
&m_3 a_3 - \alpha_2 \Delta V_{2-3} + \alpha_3 \Delta V_{3-4} - c_2 \Delta x_{2-3} + c_3 \Delta(x_3 - x_4) = 0;\\
&m_4 a_4 - \alpha_3 \Delta V_{3-4} + \alpha_4 \Delta V_4 - \alpha_5 \Delta V_{4-5} - c_3 \Delta x_{3-4} +\\
&+ c_4 x_4 - c_5 \Delta x_{4-5} = 0;\\
&m_5 a_5 - \alpha_5 \Delta V_{4-5} + \alpha_6 \Delta V_{5-6} - c_5 \Delta x_{4-5} + c_6 \Delta x_{5-6} = 0;\\
&m_6 a_6 - \alpha_6 \Delta V_{5-6} + \alpha_7 \Delta V_{6-7} - c_6 \Delta x_{5-6} + c_7 \Delta x_{6-7} = 0;\\
&m_7 a_7 - \alpha_7 \Delta V_{6-7} + \alpha_8 \Delta V_{7-8} - c_7 \Delta x_{6-7} + c_8 \Delta x_{7-8} = 0;\\
&m_8 a_8 - \alpha_8 \Delta V_{7-8} - c_8 \Delta x_{7-8} = P(t);
\end{aligned} \tag{2}$$

где m_i, x_i, V_i, a_i, c_i, α_i – соответствующие узлам ТС (рис. 1, 2) массы, виброперемещение, виброскорости, и виброускорения, коэффициенты жесткости и упругого демпфирования (рис. 2); $\Delta x_{i-1\ -\ i}$ $\Delta V_{i-1\ -\ i}$ – разница соответствующих значений перемещений и виброскоростей.

По результатам моделирования рассчитываются спектрограммы, пример одной из которых приведен ниже (рис. 3).

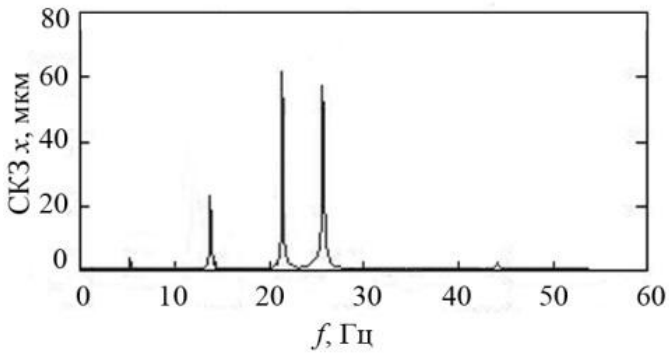


Рис. 3. Спектрограмма СКЗ вибро-перемещения резцедержателя при частоте вращения шпинделя 1500 об/мин (25 Гц).

По результатам моделирования (рис. 3) можно выделить частоты, на которых прослеживается явление резонанса: 14, 21,8 и 25 Гц.

Для сравнения результатов теоретических и эмпирических исследований приведены результаты эксперимента [2], а именно, спектрограмма СКЗ резцедержателя станка на частоте 1500 об/мин по показаниям датчика, установленного на резцедержателе в направлении действия составляющей силы резания P_x (рис. 4).

Следует отметить, что при моделировании численные значения масс, коэффициентов жесткости и упругого демпфирования элементов ТС принимались равными экспериментальным параметрам, т.к. были определены опытным путем.

Уровень вибросигнала по результатам теоретических и экспериментальных исследований на частотах 14, 21,8 и ~25 Гц соответственно: 19, 62, 60 мкм и 23, 56, 55 мкм. Таким образом, относительная погрешность исследований не превышает 13-15 %.

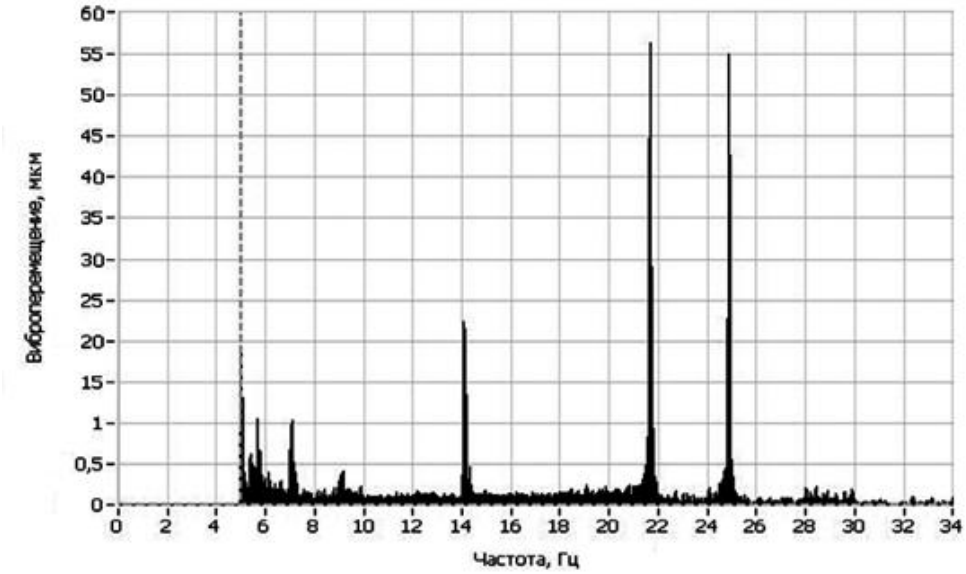


Рис. 4. Экспериментальная спектрограмма СКЗ резцедержателя станка на частоте 1500 об/мин (25 Гц).

Различие результатов теоретических и экспериментальных исследований объясняется тем, что при моделировании не учитывалась нелинейность реальной ТС, не учитывались также неизбежные при эксперименте шумы от работы узлов ТС :подшипников, ходового винта и т.д., а также, что при моделировании принят гармонический закон изменения силы $P(t)$. Таким образом, рассмотренная математическая модель может с достаточной для инженерных расчетов точностью [10] применяться для проведения исследований поведения работающей ТС посредством моделирования процессов, происходящих в ней. Это позволяет при проектировании техпроцесса назначать такие режимы технологического процесса, при которых уровень вибрации в элементах ТС, определяющих точность и качество обработки, будет минимальным.

Работа выполнена при поддержке Фонда В. Потанина, исследовательский проект № GK140000513.

Список литературы:

1. Болсуновский С.А., Вермель В.Д., Губанов Г.А., Качарава И.Н., Леонтьев А.Е. Расчетно-экспериментальная оценка рациональных технологических параметров высокопроизводительной фрезерной обработки в составе автоматизированной системы технологической подготовки производства аэродинамических моделей самолетов // Известия Самарского научного центра РАН. – 2012. – Т. 14. – №4 (2). – С. 374–379.

2. Гаврилин А.Н., Мойзес Б.Б. Метод оперативной диагностики металлорежущего станка для обработки заготовок типа тел вращения // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 9. – С. 81–84.

3. Гаврилин А.Н., Мойзес Б.Б., Черкасов А.И. Конструктивные методы повышения виброустойчивости металлорежущего оборудования // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 82–87.

4. Гаврилин А.Н. Метод снижения уровня вибраций при механической обработке // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 11. – С. 23–26.

5. Гаврилин А.Н., Рожков П.С., Ангаткина О.О. Инновационая разработка в области повышения производительности и точности лезвийной обработки на станках с ЧПУ // Контроль. Диагностика. – 2011. – № 2. – С. 52–55.

6. Лукьянов А.В., Алейников Д.П. Исследование пространственной вибрации обрабатывающего центра в режиме фрезерования // Системы. Методы. Технологии. – 2014. – № 1. – С. 96–101.

7. Городецкий Ю.И., Стребуляев С.Н., Майорова Ю.Е. Исследование автоколебаний динамической системы фрезерного станка с нелинейным элементом // Вестник научно-технического развития. – 2009. – № 9 (25). – С. 18–25.

8. Колокольцев В.А. Расчет несущих систем машин при случайных стационарных колебаниях: автореферат дисс. кандидата технических наук. – Саратов, 2000. – 32 с.

9. Григорьев Н.В. Вибрация энергетических машин. – Л: Машиностроение, 1974. – 464 с.

10. Н.А. Самойлов. Основы применения ЭВМ в химической технологии: Учеб. Пособие. – Уфа: Уфим. нефт. ин-т., 1988. – 92 с.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДИАГНОСТИКИ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

А.В. Иоппа, к.т.н., доц.,
А.Е. Чуприн, студент гр. 8НМ31
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,
тел.(3822)-419-674
E-mail: chuprin.antonkie@mail.ru

Диагностика гидравлических систем подразумевает определение характера состояния какого-либо элемента системы по косвенным признакам или параметрам

ее работы. Благодаря диагностике можно обнаружить дефекты системы и неисправности на ранней стадии, когда они еще не привели к потере своей работоспособности.

Процесс выявления возможных дефектов в работе гидравлической системы проводится без остановки работы привода и без разборки каких-то ее узлов или агрегатов, что экономит время и снижает расходы на поддержание системы в работоспособном состоянии. Вместе с тем диагностирование гидравлической системы позволяет повысить коэффициент использования машины, сократить расходы на ремонт оборудования и исключить аварийные ситуации.

Особенно велико значение диагностики для анализа работы автоматизированных гидравлических систем, т.к. участие человека в таких системах незначительно, и поэтому исключается возможность оценки состояния системы оператором или наладчиком. В данных ситуациях для диагностирования могут применять различные технические средства и системы, которые могут быть объединены в техническую диагностическую систему [1, 2].

При создании установки был использован опыт, накопленный при исследовании традиционной и струйной гидроавтоматики, элементов УСЭППА (универсальные системы промышленной пневмоавтоматики). К экспериментальной установке предъявляются следующие требования:

- установка должна иметь возможность быстрой переналадки;
- длина межэлементных коммуникаций должна быть минимальной, а жесткость достаточно высокой, чтобы избежать искажений сигналов;
- утечки должны быть минимальными;
- установка должна позволять измерять переменные параметры (расход, давление) в любой гидролинии;
- исследование элементов должно проводиться без дополнительных деталей.

Предъявляемым требованиям отвечает установка, разработанная авторами (рис. 1).

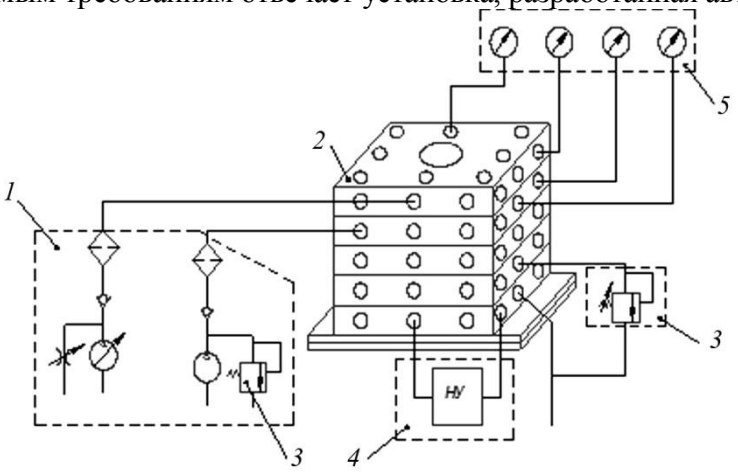


Рис. 1. Принципиальная схема диагностической установки.

В состав установки входит насосная станция *1*, струйный блок *2*, внутри которого установлены исследуемые элементы, клапан *3*, нагрузочное устройство *4*, блок манометров *5*. Общий вид диагностической установки показан на рисунке 2, на рисунке 3 – устройство установки, на рисунке 4 – ее гидравлическая схема.

Рис. 2. Внешний вид устройства.

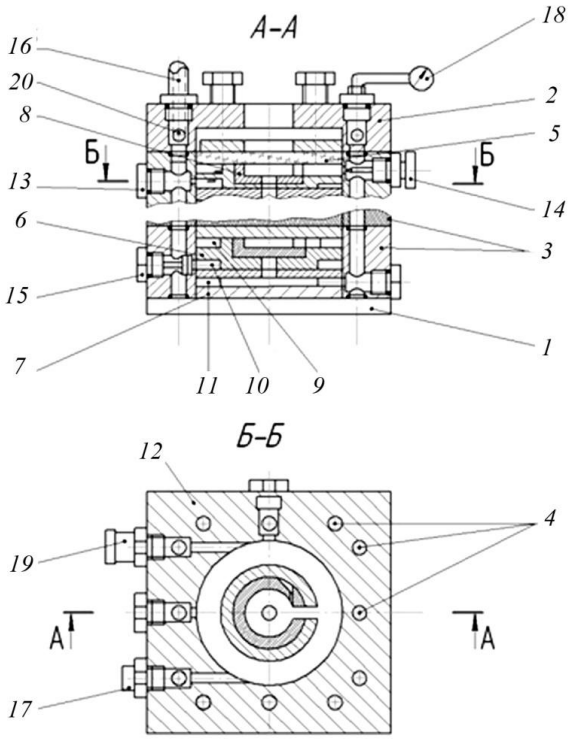


Рис. 3. Устройство установки.

Конструктивно диагностическая установка состоит из основания *1*, верхней платы *2*, модулей *3*. В модулях выполнены вертикальные каналы *4*. Промежуточные элементы *5*, *6* и *7* предназначены для установки испытуемого вихревого элемента *8*. Промежуточный элемент *7* выполнен из прозрачного материала. Каналы *9*, *10* и *11* соединены с каналами питания, управления и выхода. Дополнительный канал *12* соединяет вертикальный и кольцевой каналы. Для соединения каналов служит коммутационный элемент *13* или дроссельный элемент *14* либо разделяет коммутационным элементом *15*. К коммутационным элементам могут быть подключены магистрали подвода или отвода жидкости *16*, заглушка *17*, манометр *18* или датчик давления *19*. Чтобы расширить функциональные возможности установки, вертикальные каналы объединены в группы каналами *20* в верхней плате. Вертикальные каналы *4* в верхней плате и модулях, кольцевые каналы *9*, *10*, *11* и дополнительные каналы *20* образуют коммуникационную систему.

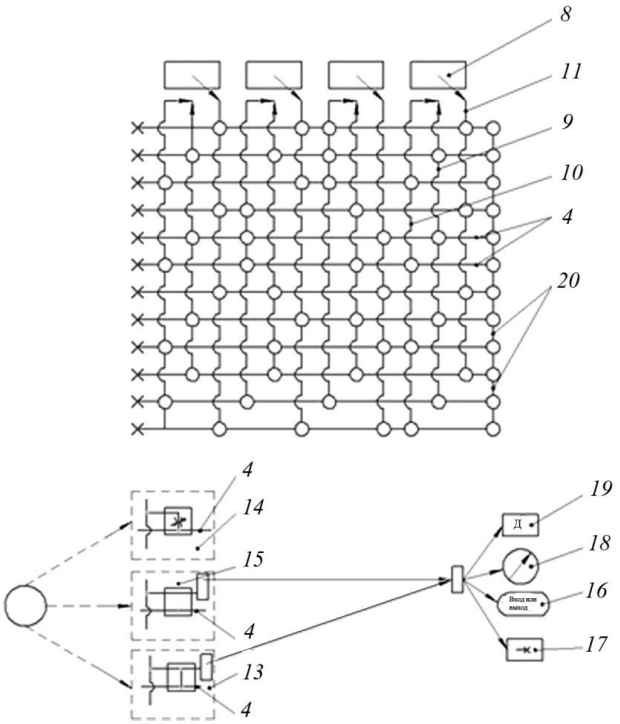


Рис.4. Гидравлическая схема диагностической установки

Принцип действия устройства описан ниже.

Элементы *8* посредством выбора и установки коммутационных элементов *13*, *14* или *15* соединяются между собой и с внешними каналами блока в соответствии со схемой соединения. К коммутационным элементам в необходимых точках подключаются манометры или датчики давления, его для регистрации в каналах. Затем в струйный модуль подают питание и управление, и модуль начинает работать в соответствии с алгоритмом функционирования, который определяется схемой соединения.

Сравнение по частотному диапазону проведем путем сравнения собственных частот каналов, которые ограничивают частотные диапазоны испытуемых устройств.

Собственная частота механического элемента определяется по формуле:

$$\omega_c = \sqrt{\frac{c}{m}}, \tag{1}$$

где c – жесткость; m – масса элемента.

Для столба жидкости:

$$m = W_0 \cdot \rho \tag{2}$$

$$c = \frac{F^2 E}{W_0}, \tag{3}$$

где W_0 – объем столба жидкости; ρ – плотность жидкости; F – площадь поперечного сечения столба; E – модуль упругости жидкости.

Из формул (1–3) следует, что собственная частота столба жидкости:

$$\omega_c = \sqrt{\frac{F^2 \cdot E}{W_0^2 \rho}} = \frac{1}{l}\sqrt{\frac{E}{\rho}}, \qquad (4)$$

где l – длина канала.

При использовании минеральных масел для гидросистем и при одинаковом диаметре коммутационных каналов собственная частота канала устройства составит –

$$\omega_c^* = \frac{1}{0,07}\sqrt{\frac{850 \cdot 10^3}{1,35 \cdot 10^3}} = 375 \text{ Гц}, \qquad (5)$$

а предлагаемого устройства:

$$\omega_c^{**} = \frac{1}{0,05}\sqrt{\frac{850 \cdot 10^3}{1,35 \cdot 10^3}} = 500 \text{ Гц}. \qquad (6)$$

Из результатов (5) и (6) видно, что устройство позволяет расширить частотный диапазон почти на 40 %.

Список литературы:

1. Чуприн А.Е. Оборудование для комплексной диагностики гидравлического оборудования // Современные техника и технологии: сборник докладов XX Международной юбилейной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. Т. 1 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 213-214 с.

2. Пат. RUS 2135977, G01M17/00. Стенд для технической диагностики узлов колесных пар и колесно-моторных блоков рельсовых транспортных средств / П.Я. Крауиньш, С.А. Смайлов, А.В. Иоппа, А.Н. Гаврилин, Н.В. Дружинин, А.А. Кочетков, А.А. Богдан. – Опубл. 27.08.1999. – Бюл. № 38. – 3 с.

3. А. с. 369838, МПК F15 C5/00. Струйный блок / Э.Г. Франк, А.В. Иоппа. – Опубл. 23.11.1985 – Бюл. №43. – 2 с.

ПОВЫШЕНИЕ КОНСТРУКТИВНОЙ ПРОЧНОСТИ ДЕТАЛЕЙ УДАРНЫХ МЕХАНИЗМОВ

А.И. Попелюх, к.т.н., доцент,
М.Р. Юркевич, магистрант гр. Маг-36,
Н.Ю. Черкасова, магистрант гр. Маг-36,
Д.Д. Мункуева, гр. НТ - 201
Новосибирский государственный технический университет, 630073, г.Новосибирск, пр.Карла Маркса, 20, тел.(383)-346-0612
E-mail:yurkevichmary@gmail.com

В настоящие время актуальной задачей является создание новых способов упрочнения деталей машин ударного действия. Новые типы высокопроизводительных

ударных механизмов должны обладать рядом характеристик таких как, высокая прочность, износостойкостью, значительное сопротивление разрушению при воздействии циклических и динамических нагрузках. Известные способы упрочнения не позволяют обеспечить длительный срок эксплуатации [1].

Высокие уровень механических свойств, может быть, достигнут сочетанием операций пластической деформации и термического упрочнения [2]. Так же эффективным методом является создание в стали смешанных структур, где ряд компонентов обеспечивает высокую прочность, ряд сопротивление распространению трещины. На кафедре материаловедения в машиностроении НГТУ разработан новый способ высокотемпературной термомеханической обработки стали с мартенситно-бейнитным превращением аустенита (ВТММБ), который может быть использован для повышения механических свойств тяжелонагруженных деталей горных машин, изготовленных из легированных конструкционных сталей [3]. Суть обработки заключается в горячей деформации стали со степенью 35 - 40 % в аустенитной области, последующего быстрого ее охлаждения в расплаве солей в область мартенситного превращения, в результате чего в стали формируется структура, состоящая кристаллов мартенсита и переохлажденного аустенита (рис.1). На заключительной стадии обработки сталь нагревают и выдерживают при температуре промежуточного превращения с последующим охлаждением на воздухе. В результате термообработки в стали формируется мелкодисперсная структура, состоящая из отпущенного мартенсита и нижнего бейнита.

Материалом для исследования была выбрана сталь марки 40Х2Н2МА, которая широко применяется в производстве ответственных деталей ударных машин. Результаты сравнивали со свойствами закаленной и отпущенной при 400℃ стали, , а так же упрочненной высокотемпературной термомеханической обработкой с закалкой на мартенсит и отпуском при температуре 400℃. (ВТМО). Все используемые процессы обработки обеспечивали формирование в стали структуры с высокими показателями прочности.

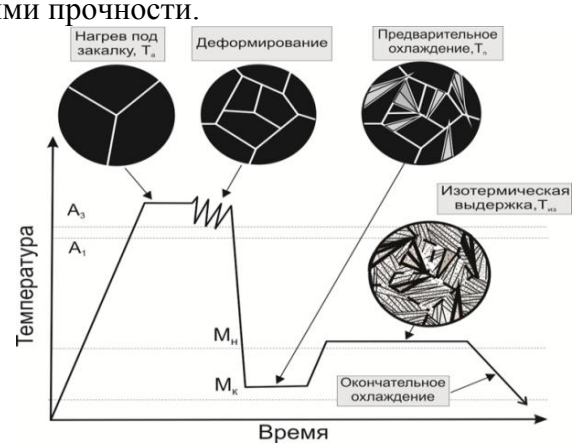


Рис. 1. Схема термомеханической обработки с матненситно-бейнитным превращением аустенита.

Высокотемпературая термомеханическая обработка с мартенситно-бейнитным превращением аустенита (ВТММБ) приводит к формированию в стали фрагментированной структуры (рис. 2), состоящей из локальных областей с различной травимостью. В зависимости от направления вырезки образцов в структуре стали наблюдаются либо чередующиеся темные и светлые полосы

шириной 50-70 мкм либо фрагментированные ячейки аналогичного размера. В светлых областях со средней микротвердостью HV 367 сталь имеет структуру нижнего бейнита, в темных областях с микротвердостью HV409 – отпущенного мартенсита. Фактически области с кристаллами мартенсита имеют форму эллиптических цилиндров различного размера, которые окружены структурой нижнего бейнита.

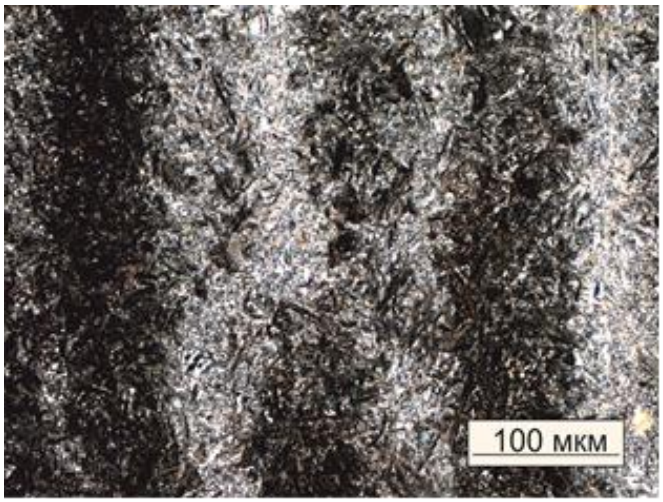


Рис. 2. Микроструктура стали 40Х2Н2МА после ВТММБ обработки (продольный шлиф).

Формирование полос в структуре в стали, упрочненной по технологии ВТММБ, вероятно, обусловлено процессами, происходящими в легированном аустените при его горячей деформации. Образование полос в структуре стали может быть обусловлено тем, что рекристаллизационные процессы в различных областях деформированного аустенита протекают с различной скоростью. Процесс зарождения и роста новых зерен преимущественно начинается у границ деформированных зерен и в полосах сдвига внутри них [2]. На определенном этапе деформационной выдержки вблизи границ аустенитных зерен формируются вытянутые области из мелких равноосных рекристаллизованных зерен, которые разделены нерекристализованными объемами металла (рис. 3 б). Если сталь с такой структурой быстро охладить до температуры начала мартенситного превращения, мартенситные кристаллы в первую очередь будут появляться в рекристаллизованных зернах аустенита (рис. 3 *в*), так как в дефектной структуре деформированного аустенита развитие мартенситного превращения затруднено [2]. В случае неполного мартенситного превращения в стали может быть получена структура, состоящая из сегрегационных областей с кристаллами мартенсита и зон остаточного аустенита между ними. Последующий нагрев такой структуры до температуры промежуточного превращения приведет к отпуску мартенсита и превращению переохлажденного аустенита в структуру бейнита. В случае высокотемпературной термомеханической обработки с закалкой на мартенсит в стали может получена структура, состоящая из вытянутых областей мартенситных кристаллов различной дисперсности [4].

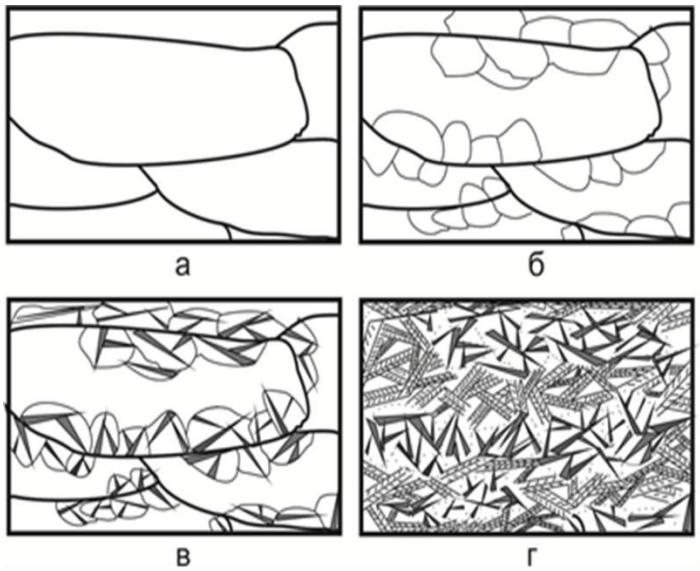


Рис. 3. Схема образования полос в структу ре стали: а) структура деформированого аустенита; б) формирование областей рекристаллизованных зерен аустенита вблизи границ деформированных зерен; в) преимущественное выделение мартенситны кристаллов в рекристаллизованных зернах аустенита, г) превращение оставшегося аустенита в бейнит и формирование мартенситно-бейнитной структуры

Исследования механических свойств показали, что использование технологии высокотемпературной термомеханической обработки со смешанным мартенситно-бейнитным превращением аустенита позволяет обеспечить высокие показатели конструктивной прочности стали, однако приводит к существенной анизотропии механических свойств. Сталь со структурой, состоящей из вытянутых областей высокопрочного, но хрупкого отпущенного мартенсита и более вязкого нижнего бейнита, аналогична композиционному материалу. Если полосы в структуре стали, упрочненной по технологии ВТММБ, ориентированы перпендикулярно направлению изгибающей силы, то такая сталь имеет ударную вязкость в 2 раза выше, чем после термомеханической обработки с закалкой на мартенсит (ВТМО) и в 2,5 раза выше, чем после закалки и отпуска (таблица 2).

Таблица 1. Механические свойства стали 40Х2Н2МА после различных видов термического упрочнения.

Способ термического упрочнения	HRC	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	KCU, Дж/см^2	Долговечность, цикл
Закалка с отпуском, $T_{отп}$=400 °С	45	1207	1484	48.5	86400
ВТММБ	47	1439	1597	111	500700
ВТМО	46	1446	1483	59	100500

Высокотемпературная термомеханическая обработка с мартенситно-бейнитным превращением аустенита является эффективным способом увеличения ударной вязкости и трещиностойкости среднеуглеродистой легированной стали и может

быть применена для повышения конструктивной прочности тяжелонагруженных деталей ударных механизмов. При сопоставимых прочностных характеристиках сталь, упрочненная по технологии ВТММБ, по показателям ударной вязкости в 2,5 раза превосходит закаленную и отпущенную сталь и в 2 раза сталь, обработанную по технологии ВТМО.

Список литературы:

1. Репин А.А., Алексеев С.Е., Попелюх А.И. Методы повышения надежности деталей ударных машин //ФТПРПИ. – 2012. – № 4. – С. 94–101.

2. М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский, Л.М. Капуткина. Термомеханическая обработка стали. – М: Металлургия, 1983–480 с.

3. П.А. Попелюх, А.И.Попелюх, М.Р.Юркевич. Комбинированная термомеханическая обработка стали с мартенсито-бейнитным превращением аустенита// Обработка металлов. – 2013. – №2. – С 62–68.

4. D.Y. Wei, J.L. Gu, H.S. Fang, B.Z. Bai, Z.G. Yang Fatigue behavior of 1500 MPa bainite/martensite duplex-phase high strength steel // International Journal of Fatigue. – 2004. – V. 26. – P. 437–442.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОТЕНЦИАЛА СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗИФИКАТОРАХ

Д.А. Угланов, к.т.н., доцент,
А.Б. Цапкова, аспирант,
А.А. Шиманов, аспирант
Самарский государственный аэрокосмический университет имени С.П. Королева»
443086, г.Самара, Московское шоссе, 34,
тел.: (846)-335-18-26,
E-mail: a_tsapkova@mail.ru

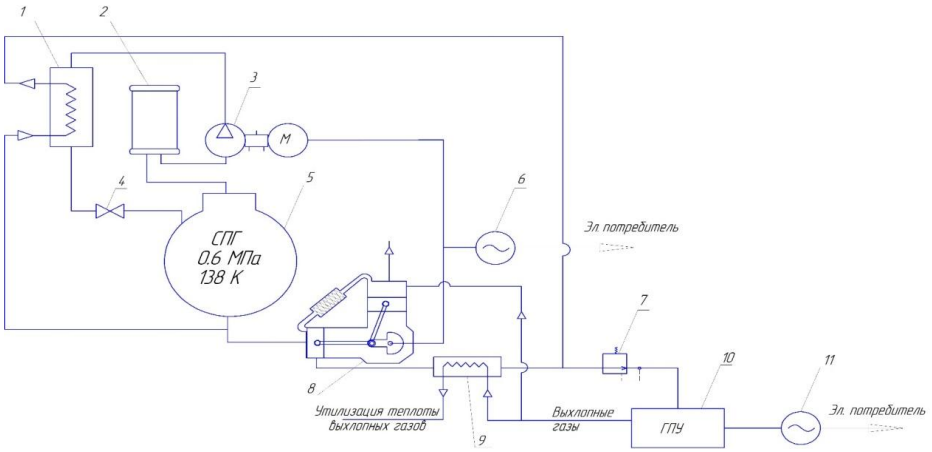
В настоящее время проявляется тенденция к увеличению потребления природного газа практически во всех отраслях промышленности. Все более широкое распространение сжиженного природного газа (СПГ) стимулирует новые технические решения и технологии его использования, транспортировки, хранения, регазификации. Он используется для газификации коммунального хозяйства, промышленных предприятий, автотранспорта в местах и регионах, удаленных от газопроводной системы [1].

Применительно к поршневым силовым установкам, работающим на газу, газ может храниться либо в компримированном, либо в сжиженном состоянии. Для использования сжиженного природного газа необходима его газификация, которая происходит за счет естественных или подводимых тепловых потоков. При этом необходимо отметить, что для ожижения газа затрачивается энергия. Существует ряд решений, которые позволят получить дополнительную энергию за счет низкотемпературного потенциала [2].

В настоящей работе предлагается рассмотреть энергетическую установку, работающую на СПГ, при эксплуатации которой вырабатывается электрическая энергия. Схема разработанной установки (рис. 1) состоит из двух контуров: контура компенсации потерь при испарении СПГ и контура теплоотрицательной установки на основе двигателя Стирлинга. Каждый элемент установки рассчитывался по определенной методике с использованием оптимизированных в результате расчета параметров.

Принцип работы контура компенсации потерь при испарении заключается в следующем. Сжиженный природный газ заправляется в резервуар вместимостью 245 м^3 при температуре 138 К и давлении 0,6 МПа. Испарившийся природный газ через дренажный клапан попадает в ресивер. Накопившиеся за сутки потери сжимаются центробежным компрессором до 5 МПа. Время работы компрессора составляет 10 минут, а мощность необходимая для его работы равна 1,5 кВт. Приводом центробежного компрессора является электродвигатель, работающей на энергии, вырабатываемой двигателем Стирлинга. После компрессора нагретый газ охлаждается жидким метаном в теплообменнике-испарителе и далее дросселируется до 4,5 МПа. Сжиженный газ возвращается обратно в резервуар.

Принцип работы контура на основе двигателя Стирлинга заключается в следующем. Компрессорная полость двигателя Стирлинга охлаждается сжиженным природным газом до температуры 158 К, а детандерная полость нагревается от отработанных газов газовой поршневой установки до температуры 400 К. Действительная мощность двигателя составляет 4,8 кВт. Сжиженный газ, пройдя через теплообменник компрессорной полости двигателя Стирлинга, попадает в теплообменник-утилизатор, где подогревается выхлопными газами от ГПУ. После полной газификации газа он утилизируется в ГПУ.



1 – Теплообменник-испаритель;
2 – Газовый ресивер;
3 – Центробежный компрессор;
4 – Дроссельный вентиль;
5 – Резервуар с сжиженным природным газом (СПГ);
6 – Электрогенератор;
7 – Редуктор на 0,1 МПа;
8 – Двигатель Стирлинга;
9 – Теплообменник-утилизатор;
10 – Газовая поршневая установка (ГПУ);
11 – Электрогенератор.

Рис. 1. Схема энергетической установки.

Таким образом, применение такой схемы позволяет получить дополнительную электрическую энергию, которую можно использовать для различных целей, в том числе для нужд населённых пунктов.

Список литературы:

1. Алексеев Г.Н. Прогнозное ориентирование развития энергоустановок. – М., Наука – 1978.
2. Довгялло А.И., Сармин Д.В., Угланов Д.А., Шиманов А.А. Оценка возможности применения теплоотрицательной энергетики в комплексах сжиженного природного газа// Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С.П. Королева. – 2013. – №3 (41). – С. 93–98.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ МАКЕТОВ ИЗДЕЛИЙ, РАССЧИТАННЫХ НА ДАЛЬНЕЙШУЮ МОДИФИКАЦИЮ В МАТРИЦЫ ДЛЯ ФОРМОВОЧНЫХ ТЕРМОВАКУУМНЫХ МАШИН

Д.С. Царенко, студент гр.8Д31,
Ю.С. Ризен, ассистент.,
О.М. Утьев, старший преподаватель,
А.В. Величко, сотрудник ООО «ТЭСС Сибирь»,
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: dsc@tpu.ru

Обычно при изготовлении макетов корпусов изделий (бытовая, промышленная техника, сценические костюмы и т.д.) используют разные типы бумаги и картона. Однако полученный макет в масштабе 1:1 может служить только как демонстрационная модель изделия. Так как он не обладает достаточной прочностью (уменьшается с увеличением размера макета), стойкостью к влаге и температурным перепадам [1]. Исходя из этих данных, очевидно, что полученный макет нельзя использовать для изготовления матрицы для вакуумной формовки без дополнительных процессов укрепления. Укрепление это процесс повышения прочности макета путём его пропитки полимерными затвердевающими составами, по типу лакокрасочных материалов и эпоксидных клеев. Что свою очередь так же не всегда возможно, так как готовый бумажный макет сложно реставрировать и дорабатывать [2].

Так же в макетировании часто используется технология папье-маше. Это послойное накладывание кусочков бумаги и клеящего состава на предварительно изготовленную матрицу, и их просушки [3]. В данном случае эта технология не может быть использована в изначальном виде, так как требует наличия матрицы, а задача данного проекта состоит в том, что бы как можно больше сократить промежуточные этапы изготовления изделия. Но используя опыт любительского

моделирования, можно укрепить существующий макет, сначала укрепив его поверхностно, а затем наложив несколько слоёв стеклоткани с эпоксидным наполнителем [4]. Явным минусом данного способа укрепления является высокая опасность попадания в организм, или на слизистые оболочки, стеклянной пыли [5]. Так же эмпирически было замечено, что при изготовлении макетов большого объёма, изделие без жёсткого внутреннего каркаса относительно легко деформируется руками. Это значит, что при попытке использования данного макета в качестве матрицы для термовакуумной формовки, изделие будет значительно изменять свои размеры, под воздействием разности атмосферного давления и давления внутри формовочной машины. В результате это отрицательно скажется на качестве формовки готового изделия.

Матрицы для вакуумной формовки могут изготавливаются путём ручного формирования материала с использованием обрабатывающих инструментов. В качестве сырья может использоваться дерево, гипс и прочие прочные материалы легко поддающиеся ручной обработке. Недостатком данного метода является необходимость наличия высокой квалификации мастера в сфере ручной деревообработки или скульптурного ремесла. Это делает невозможным изготовление качественного изделия человеком с невысокими навыками, описанными выше. Данная проблема решается путём использования технологий объёмного фрезерования деревянных и металлических заготовок [6] и трёхмерной печати [7]. На выходе мы получаем изделие с высокими прочностными характеристиками и качественной точной поверхностью. Явными недостатками данного способа являются необходимость доступа к дорогостоящему оборудованию, высокая стоимость материала в купе с его обработкой, и невозможность внесения правок в макет, в ходе изготовления.

Для решения ряда проблем озвученных выше, был разработан способ изготовления макета изделия на основе ячеистой конструкции из листов гофрокартона толщиной 3,2 мм. Данная структура получается путём стыковки листов картона перпендикулярно друг другу, используя пазы, шириной равной толщине картона (рис. 1). Такой макет можно использовать как демонстрационный. Затем происходит его укрепление путём пропитки эпоксидным клеем. Итоговая конструкция получается достаточно прочной, что бы выдерживать нагрузки, возникающие при процессе термовакуумной формовки. Сравнение данной технологии с вышеописанными представлено ниже (табл. 1).

Рис. 1. Образцы структуры: №1 (слева) из картона и №2 (справа) из гофрокартона.

Таблица 1. Сравнительный обзор технологий изготовления матриц для термоформовочных машин.

Технология	Ограничения изделия по объёму	Возможность изготовления макета без применения САПР	Используемые материалы и возможность использования вторсырья без переработки	Финишная обработка изделия	Общие затраты за $см^3$ готового изделия, в руб.
Исследованная технология макетирования	нет	Есть, но теряется точность готового изделия	При вторичном использовании гофрокартона и чертёжной бумаги расходы сводятся к клею компаунду и наполнителю для полимербетона, краске	Финишная шлифовка макета после полимеризации компаунда с использованием УШМ, просверливание технологических отверстий, покраска	~0.05
Традиционное макетирование	нет	Есть, но теряется точность готового изделия	При вторичном использовании гофрокартона и чертёжной бумаги расходы сводятся к клею компаунду, шпаклёвке, краске	Поверхностное укрепление макета компаундом и внутреннее укрепление макета стекловолокном, Ручная шпаклёвка, ручная шлифовка, просверливание технологических отверстий, покраска,	0.05–0.09 (может значительно возрасти в зависимости от используемых материалов)
Дерево- или металлообработка на ЧПУ	Ограниченна размером рабочей области станка	нет	нет	нет	От 20 [9] (с учётом работы станка)
3D печать	Ограниченна размером рабочей области принтера	нет	нет	Необходимость выравнивания поверхности (степень обработки определяется технологией печати)	От 22 [10] (с учётом работы станка)

Чтобы провести испытания прочности конструкции на сжатие, были изготовлены образцы из картона толщиной 1 мм, габаритными размерами 82x81,5x80,5 (образец №1), и гофрокартона толщиной 3,2мм, габаритными размерами 89x86x78,6 (образец №2) (рис. 1). Испытания проводились на испытательной машине МИРИ-100К по ГОСТ 23206–78 [8]. В результате была получена диаграмма испытания (рис. 2) и рассчитаны значения предела прочности для первого образца 2,7 н/$мм^2$ и для второго образца 2,6 н/$мм^2$. То есть образец №1 прочнее образца №2 на 3,7%. Этой прочности достаточно для выдерживания конструкцией возникающих нагрузок.

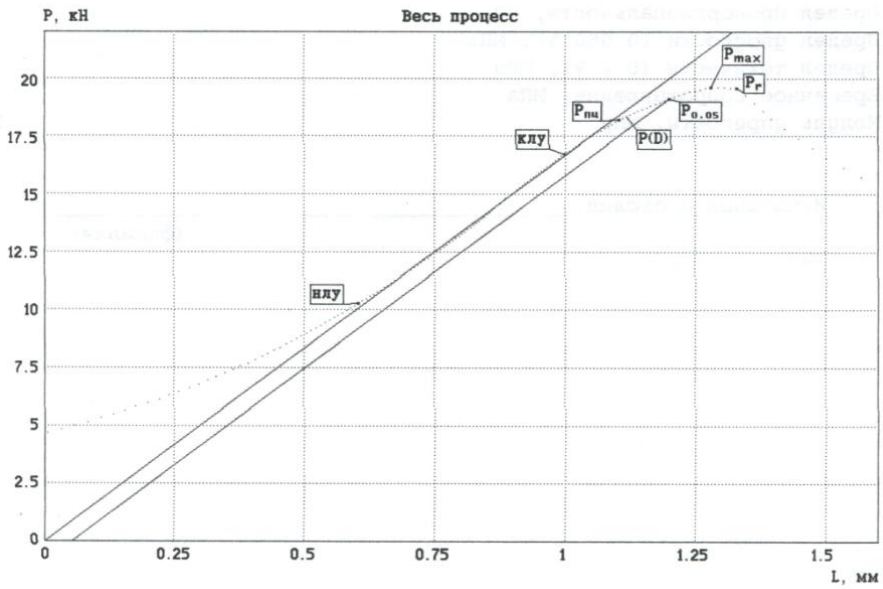


Рис. 2. Диаграмма испытания образцов на прочность. Так как диаграммы образцов очень схожи, представлена только диаграмма для образца №1.

В ходе проведённых исследований был получен композиционный материал с достаточной прочностью, для использования его в качестве каркаса матриц для термовакуумной формовки. Так же было установлена возможность использования разного типа картона для изготовления ячеистой структуры, так как предел пропорциональности материалов очень близок по значению. Однако удобнее использовать гофрокартон, так как он имеет большую толщину, а соответственно лучше держит форму при сборке. Из-за использования картона, технология является более безлопастной для здоровья человека, чем технологии, использующие в своей основе стекловолокно. Так же данная технология сокращает экономические затраты, так как для изготовления композиционного материала может использоваться утилизированный упаковочный гофрокартон. Соответственно эта возможность оказывает дополнительный положительный эффект на окружающую среду, выступая полезным способом утилизации упаковочного картона.

Список литературы:

1. С.А. Васин, А.Ю. Талащук, В.Г. Бандорин, Ю.А. Грабовенко, Л.А. Морозова, В.А. Редько. Проектирование и моделирование промышленных изделий: Учеб. для вузов . – М.: Машиностроение-1, 2004 – 534 с.
2. Raffes: производство из полимеров и композитов. Электронный ресурс: http://raffes.ru/tehnologii.
3. А.Г. Овчаренко, С.Л. Раско. Определение запыленности воздуха в производственных помещениях: методические указания по выполнению лабораторной работы по курсу «Безопасность жизнедеятельности» для студентов технических вузов различных направлений подготовки и форм обучения. – Бийск.: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та. 2013. – 9 с.
4. Formodessa: Матрицы для Вакуумной формовки. Изготовление моделей, форм, матриц, оснастки для формовки по фото, рисункам, чертежам любой

сложности для производства форм из пластика. Электронный ресурс: http://formodessa.com/mould-matrices/107-vakuum-formovka-izgotovlenie-matric-i-form-lyuboy-slozhnosti-na-sovremennom-chpu.html.

5. ГК «Техносерв» Применение аддитивных технологий в промышленности. Электронный ресурс: ttp://www.cioperm.ru/doc_2015/tehnoserv_3_D2.pdf.

6. ГОСТ 23206–78. Пластмассы ячеистые жёсткие: метод испытания на сжатие. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1978 – с. 2–3.

7. Сибирский центр 3D технологий. Электронный ресурс: http://3d.best70.ru/print.html.

8. Рекламный легион: сеть полиграфических салонов. Электронный ресурс: http://www.promoushen.ru/reklama/milling/.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНТАКТНЫХ НАГРУЗОК НА ЗАДНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ИНСТРУМЕНТА ПРИ ЭЛЕМЕНТНОМ СТРУЖКООБРАЗОВАНИИ

В.Н. Козлов, к.т.н., доц.,
Л. Сюй, магистрант гр. 8ЛМ31
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,
тел. (3822)-419-539
E-mail: kozlov-viktor@bk.ru

Рациональное использование режущего инструмента невозможно без знаний физических основ резания. Потеря формы режущего клина может быть из-за разрушения (хрупкого или пластического), или из-за износа клина на передней или на задней поверхностях. В большинстве случаев износ задней поверхности режущего инструмента оценивается шириной износа h_f и задним углом на фаске этого износа α_h (обычно $\alpha_h \approx 0$ °) [1-7] (рис. 1). Этот вид износа более опасен, чем износ по передней поверхности (образование лунки глубиной $h_л$ и шириной $c_л$), т.к. он существенно увеличивает радиальную составляющую силы резания, что вызывает увеличение нагрева инструмента и приводит к разрушению режущей кромки.

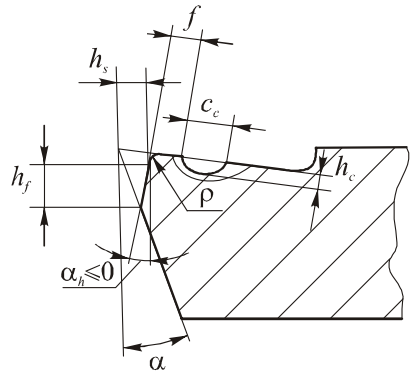


Рис. 1. Зоны износа токарного резца

Основная причина выкрашивания режущей кромки и скола режущего клина – это увеличение нормальной контактной нагрузки на фаске износа по задней поверхности. Прочность инструмента оценивается сопоставлением напряжений, возникающих в режущем клине при резании, с предельно допустимыми для инструментального материала при соответствующей температуре и направлении нагрузок. Для расчёта этих напряжений необходимы данные о распределении контактных нагрузках (о внешних напряжениях) на рабочих поверхностях инструмента.

Из практики обработки материалов резанием известно, что наиболее быстро износ задней поверхности происходит при образовании элементной стружки. Для выявления причин этого явления было рассмотрено силовое взаимодействие между инструментом и зоной стружкообразования в области условной плоскостью сдвига. Теоретически было установлено, что имеется прогиб поверхности резания (обработанной поверхности) от действия радиальной составляющей P_{yr} силы резания на передней поверхности [1]. Упруго восстанавливающаяся поверхность позади режущей кромки контактирует с поверхностью фаски износа задней поверхности и дополнительно деформируется этой фаской, что и вызывает появление на ней контактных нагрузок. При образовании сливной стружки радиальная составляющая P_{yr} силы резания на передней поверхности действует постоянно, поэтому при отсутствии округления режущей кромки давление на фаску задней поверхности рядом с режущей кромкой будет меньше, чем на некотором расстоянии от неё [1].

Решением задачи Буссинеска о действии силы на упругую полуплоскость было получено уравнение для кривой упругого восстановления и уравнение распределения нормальной контактной нагрузки (напряжение σ_h) на фаске задней поверхности:

Гипотеза о наличии прогиба поверхности резания была подтверждена результатами экспериментов, выполненных с использованием метода разрезного резца при обработке дисков из латуни Л63, образующую сливную стружку [1, 2].

При образовании элементной стружки в момент отделения сформировавшегося элемента стружки радиальная составляющая силы резания P_{yr} на передней поверхности резца существенно уменьшается (иногда до нуля) [3]. Исходя из гипотезы о прогибе поверхности резания, в этот момент упруго деформированная поверхность резания должна быстро восстанавливаться, что должно приводить к увеличению давления на задней поверхности рядом с режущей кромкой, при этом нормальные контактные нагрузки у режущей кромки должны быть больше, чем на других участках эпюр σ_h. Увеличение этой нормальной контактной нагрузки, или напряжения σ_h, приводит к увеличению интенсивности износа по задней поверхности инструмента и даже вызывает разрушение режущей кромки, если внутренние напряжения в режущем клине больше предельно допустимых для данного инструментального материала.

Для изучения причин интенсивного износа инструмента по задней поверхности при обработке титановых сплавов были проведены экспериментальные исследования распределения нормальных σ_h и касательных τ_h контактных нагрузок на искусственной фаске задней поверхности (моделирующей естественную фаску износа) резца при свободном прямоугольном точении диска из труднообрабатываемого титанового сплава ВТ3-1 (Ti-6Al-3Mo-2Cr-0.3Si) с

радиальной подачей s методом разрезного резца и методом изменяемой ширины искусственной фаски [1, 2].

При обработке титанового сплава ВТ3-1 твёрдосплавным инструментом с используемыми в промышленности режимами резания образуется элементная стружка, поэтому наибольшая величина нормальной удельной контактной нагрузки на фаске задней поверхности, как и предполагалась теоретически, наблюдается у режущей кромки (рис. 2, левая часть эпюр). В этой части эпюр имеется горизонтальный участок, где нормальные удельные контактные нагрузки $\sigma_h = \sigma_{h\,max}$.

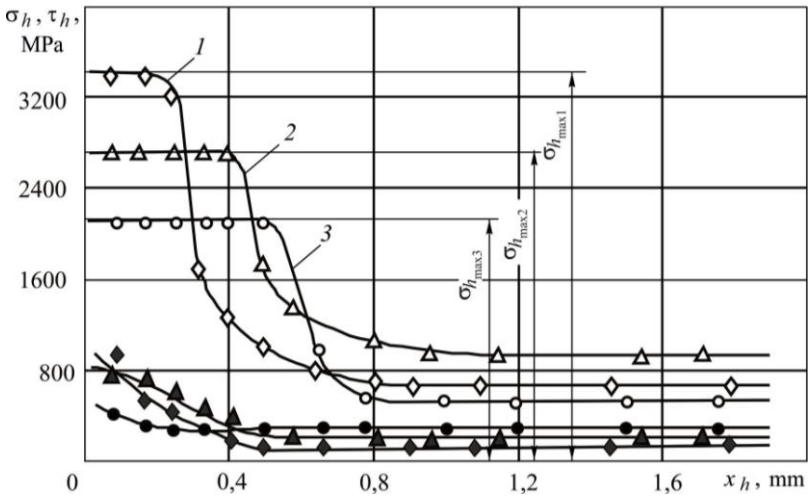


Рис. 2. Распределение нормальных (◊, Δ, ○) и касательных (♦, ▲, ●) контактных нагрузок на искусственной фаске износа по задней поверхности резца при резании титанового сплава. Ордината – нормальные σ_h (МПа) и касательные τ_h (МПа) удельные контактные нагрузки на фаске задней поверхности; абсцисса – расстояние от режущей кромки на поверхности задней фаски x_h (мм). ВТ3-1 - ВК8, $\gamma = 0$ º, $\alpha_h = 0$º, $\alpha = 10$ º, v = 1 м/с: ◊, ♦ – s = 0.41 мм/об; Δ, ▲ – s = 0.21 мм/об; ○, ● – s = 0.11 мм/об.

С увеличением подачи величина нормальной контактной нагрузки непосредственно у режущей кромки ($\sigma_{h\,max}$) увеличивается. Для выявления причины этого явления был рассчитан коэффициент непостоянства толщины (сплошности) элементной стружки $K_{a2} = a_2/a_1$, где a_1 – толщина стружки, a_2 – расстояние от прирезцовой поверхности стружки (поверхности стружки, контактирующей с передней поверхностью инструмента) до точки касания двух соседних элементов стружки (рис. 3).

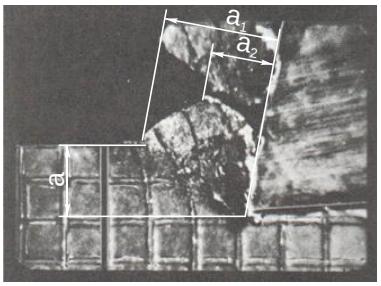


Рис. 3. Определение коэффициента сплошности K_{a2} элементной стружки.

При элементном характере стружкообразовании чем больше выражен элемент стружки, тем меньше величина a_2, а значит меньше коэффициент сплошности стружки K_{a2} [4-6]. Чем меньше коэффициент K_{a2}, тем больше упругое восстановление поверхности резания в момент отделения элементов стружки от заготовки. Было выявлено, что при точении титанового сплава ВТ3-1 с увеличением подачи элементный характер стружки становится более выраженным и величина коэффициента сплошности стружки уменьшается.

Для проверки влияния коэффициента сплошности K_{a2} были проведены эксперименты при точении диска из титанового сплава ВТ3-1 на скорости v = 0,5 м/с, подача s=0,11 мм/об.

Зависимость величины нормальной контактной нагрузки непосредственно у режущей кромки $\sigma_{h\,max}$ от коэффициента K_{a2} показана на рис. 4. Из графика видно, что с уменьшением коэффициента сплошности стружки увеличивается величина $\sigma_{h\,max}$, что подтверждает предположение о решающем влиянии восстановления поверхности среза при отделении сформировавшегося элемента стружки на величину нормальной контактной нагрузки на фаске задней поверхности у режущей кромки.

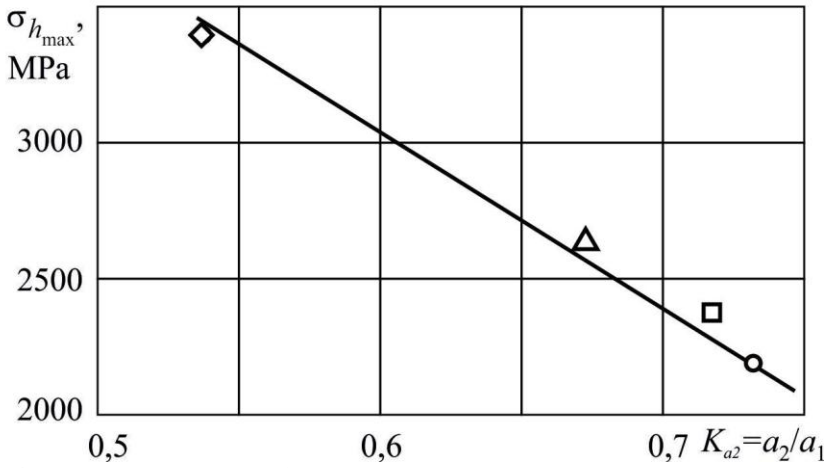


Рис. 4. Зависимость наибольших нормальных контактных нагрузок непосредственно у режущей кромки $\sigma_{h\,max}$ от коэффициента сплошности стружки Ka2 при резании титанового сплава ВТ3-1. Ордината – наибольшие нормальные удельные контактные нагрузки на фаске задней поверхности непосредственно у режущей кромки $\sigma_{h\,max}$ (МПа); абсцисса – коэффициент сплошности стружки K_{a2}.

Наибольшая величина нормальных удельных нагрузок наблюдается рядом с режущей кромкой и при резании хрупкой латуни ЛМцА 57-3-1 (57% Cu, 3% Mn, 1% Al,), образующую элементную стружку (рис. 5). Таким образом, результаты наших исследований объясняют повышенный износ по задней поверхности инструмента при образовании элементной стружки.

Касательные контактные нагрузки на фаске задней поверхности (τ_h) равны нормальным (σ_h) при обработке латуни (рис. 5), что говорит о высоком коэффициенте трения равным 1. По нашему мнению это связано с пластическим характером контакта на фаске задней поверхности и вызвано большой пластической деформацией обрабатываемого материала у режущей кромки в области стружкообразования. О пластическом характере контакта говорит и прилипшие

после точения остатки латуни на фаске задней поверхности. В этом случае касательные контактные нагрузки будут определяться не коэффициентом трения, а пределом прочности обрабатываемого материала на сдвиг τ_{max} при действующей температуре в зоне контакта. При сравнительно невысокой для обработки латуни скорости резания v = 1,7 м/с температура обрабатываемого материала в зоне контакта на фаске задней поверхности невелика, поэтому и предел прочности на сдвиг τ_{max} латуни достаточно большой ($\tau_{h\,max}$ = 320 МПа).

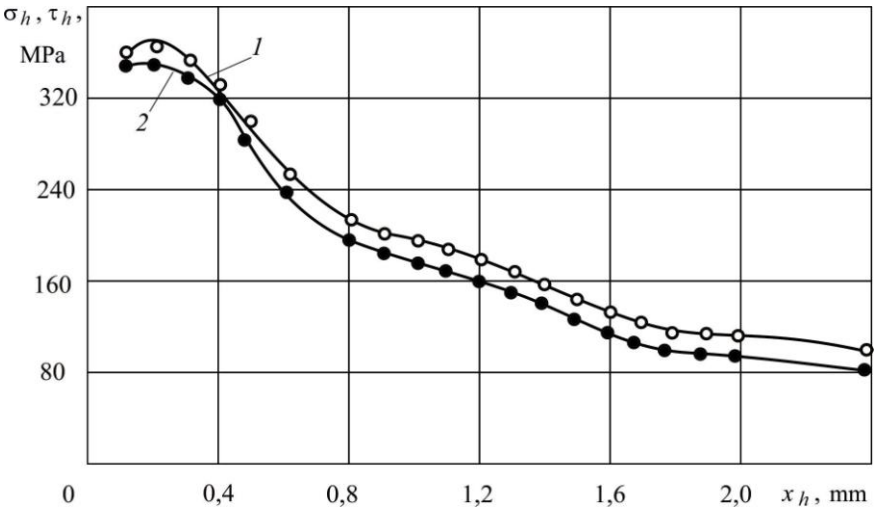


Рис. 5. Распределение нормальных σ_h (○) и касательных τ_h (●) контактных нагрузок на искусственной фаске износа задней поверхности при точении диска из хрупкой латуни ЛМцА 57-3-1 (57% Cu, 1% Al, 3% Mn) – Р6М5, v =1,7 м/с, s = 0,41 мм/об.

Небольшая величина касательных контактные нагрузки на фаске задней поверхности (τ_h = 900-300 МПа) при обработке титанового сплава связана, по нашему мнению, с большой температурой в зоне контакта инструмента с заготовкой, что вызывает уменьшение предела прочности на сдвиг.

Заключение:

1. Характер нормальных контактных нагрузок на фаске износа по задней поверхности зависит от типа стружки и это связано с прогибом поверхности резания под действием силы на передней поверхности.

2. Для элементной стружки наибольшие нормальные контактные нагрузки на фаске задней поверхности находятся рядом с режущей кромкой из-за упругого восстановления поверхности резания в области режущей кромки в момент отделения элемента стружки от заготовки.

3. Коэффициент непостоянства толщины стружки K_{a2} может быть использован для определения наибольших нормальных контактных нагрузок на фаске задней поверхности $\sigma_{h\,max}$ рядом с режущей кромкой, если стружка имеет элементный характер.

4. Уменьшение коэффициента непостоянства толщины стружки K_{a2} приводит к увеличению наибольших нормальных контактных нагрузок на фаске задней поверхности $\sigma_{h\,max}$ рядом с режущей кромкой. Это подтверждает предположение о решающем влиянии упругого восстановления поверхности резания при отделении

сформировавшегося элемента стружки на нормальные контактные нагрузки на фаске задней поверхности.

Список литературы:

1. Kozlov V.N. Flank Contact Load Distribution at Cutting Tool Wear // The 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012) “Innovative technology and advanced engineering”, IFOST conference, 2012. – P. 147-151.

2. Красильников В.А., Козлов В.Н., Подворчан А.И. Методика измерения контактных нагрузок на задней грани резца // Сб. статей «Исследования процесса резания и режущих инструментов». – Томск, 1984. – С. 130-133.

3. Полетика М.Ф., Афонасов А.И. Контактные условия на задней грани инструмента при элементном стружкообразовании // Сб. статей «Прогрессивные технологические процессы в машиностроении». – Томск, 1997. – С. 14-17.

4. Merchant M.E. Mechanics of the metal cutting process. I. Orthogonal cutting and a type 2 chip // Journal of Applied Physics. – V. 16. – I. 5. – P. 267-275.

5. Hu J., Chou Y.K. Characterizations of cutting tool flank wear-land contact // Wear. – 2007. – V. 263. – I. 7-12. – P. 1454-1458.

6. Афонасов А.И., Ласуков А.А. Процесс элементного стружкообразования при резании металлов // Журнал «Вестник машиностроения». – 2013. – № 12. – С. 69-72.

СЕКЦИЯ 6

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВРЕМЕННОГО ОТКЛИКА МОДАЛЬНОГО ФИЛЬТРА С УЧЕТОМ ПОТЕРЬ В ПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ

А.Т. Газизов, студент гр. 8Т31
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-606-333
E-mail: gazizov@tpu.ru

В настоящее время возрастает угроза воздействия по сети электропитания сверхкоротких импульсов (СКИ), способных приводить к сбою или выводу из строя электронной аппаратуры [1]. Традиционные защитные компоненты (LC-фильтры, варисторы, газоразрядники, TVS-диоды), а, следовательно, и защитные устройства на их основе (сетевые фильтры, источники бесперебойного питания и др.) не обеспечивают защиту от СКИ [2]. На данный момент известны только промышленные устройства для защиты от СКИ, имеющие крупные габариты и высокую стоимость [3]. Таким образом, актуальны разработка и исследование новых устройств защиты от СКИ в сети электропитания. В работе [4] впервые предложена идея создания фильтра подавления СКИ в сети электропитания на основе печатного модального фильтра (МФ) и представлены его перспективные преимущества. Показано, что МФ может быть выполнен в виде полоски из тонкого фольгированного стеклотекстолита и встроен в сетевой фильтр. Цель данной работы – представить результаты моделирования временного отклика МФ с учетом потерь в проводниках и диэлектриках.

Моделирование электрических характеристик произвольных трехмерных структур с электрически большими размерам часто проводится посредством электродинамического анализа, однако для протяженных по одной координате структур с неизменными параметрами в поперечном сечении более эффективен квазистатический анализ. В частности, он позволяет получить результаты с учетом частотнозависимых потерь в проводниках и диэлектриках. В данной работе используется квазистатический анализ, основанный на быстрых и точных математических моделях, внедренных в систему TALGAT [5]. В ней любая линия передачи полагается регулярной с произвольным поперечным сечением. Отрезок линии передачи, с N сигнальными проводниками и одним опорным, описывается следующими матрицами погонных параметров: электромагнитной индукции (**L**), электростатической емкости (**C**), сопротивления (**R**), проводимости (**G**). Матрицы **L** и **C** вычисляются методом моментов [6]. Потери в проводниках и диэлектриках определяются соответственно матрицами **R** и **G** с учетом их частотной зависимости. Кроме того, учитывается частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости используемого материала FR-4 согласно аналитической модели [7]. Элементы матрицы **R** вычисляются с учетом скин-эффекта. Все проводники имеют одинаковое поперечное сечение, поэтому диагональные (r) и недиагональные (r_m) элементы матрицы **R** связаны выражением:

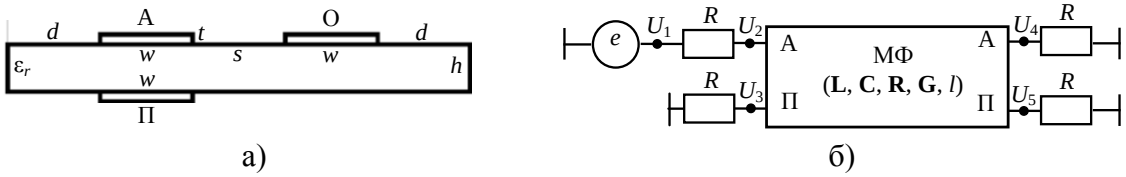
$$r=2r_m,$$

где $r_m=1/(w\sigma t)+r_s/w$, где σ – удельная проводимость меди, w – ширина проводника, $r_s=(\pi f\mu_0/\sigma)^{1/2}$, где f – частота, μ_0 – абсолютная магнитная проницаемость меди.

Задается произвольное периодическое воздействие во временной области, выполняется его быстрое преобразование Фурье. Для каждой частоты определяются

напряжения в каждом узле. Напряжения во временной области получаются с помощью обратного преобразования Фурье.

Временной отклик МФ вычисляется для поперечного сечения (рис. 1 *а*) с толщиной диэлектрической подложки h=1,5 мм с относительной диэлектрической проницаемостью ε_r=4 (дешевый и распространенный материал FR-4). Остальные параметры МФ выбраны из практических соображений: расстояние между проводниками s=5 мм и ширина проводников w=5 мм (МФ должен помещаться в сетевой фильтр); толщина проводников t=105 мкм (большая толщина фольги для больших токов); расстояние между краем структуры и проводником d=w.



а) б)

Рис. 1. Поперечное сечение (а) и схема включения (б) модального фильтра.

Импульс подается между активным (А) и опорным (О) проводниками (рис. 1 *а*). Схема включения МФ представлена на рисунке 1 *б,* где источник трапециевидных импульсных сигналов с длительностями фронтов и плоской вершины по 1 нс и амплитудой 2 кВ представлен идеальным источником ЭДС; U_1–U_5 – узлы; R – сопротивления, равные среднегеометрическому значению импедансов четной и нечетной мод; длина структуры l=0.5 м.

Вычисленная форма сигнала на ближнем (U_2) и дальнем (U_4) концах активного проводника МФ с заданными параметрами с учетом и без учета потерь представлена на рисунке 2.

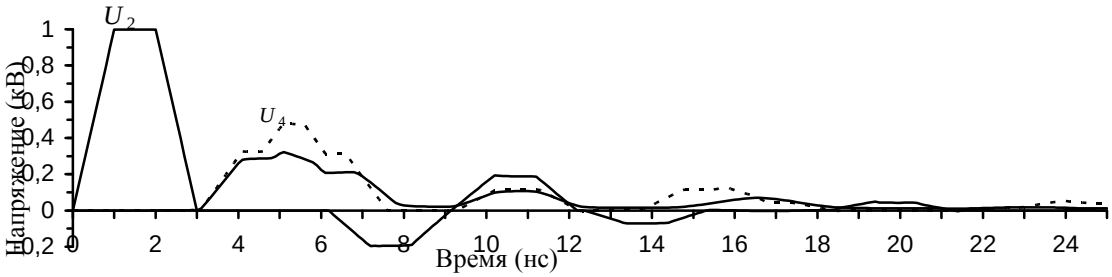


Рис. 2. Временной отклик МФ с учетом (——) и без учета (- - -) потерь.

Из рисунка 2 видно, что потери в проводниках и диэлектриках сильно влияют на амплитуду импульса на выходе МФ. Так, при анализе временного отклика устройства без учета потерь (пунктирная кривая на рис. 2) может возникнуть неверный вывод о том, что структура с данными геометрическими параметрами не удовлетворяет требованиям разложения опасного помехового импульса, поскольку происходит наложение разложенных импульсов. Моделирование с учетом потерь показывает, что уровень этого наложения в действительности близок к уровню разложенных импульсов, что делает реализацию устройства с данными геометрическими параметрами приемлемой для практики. Тем не менее, на предварительном этапе разработки устройства временной отклик защитных структур моделируется без учета потерь, поскольку это требует гораздо меньших

вычислительных затрат. Таким образом, результаты данной работы могут быть использованы для корректной оценки предварительного моделирования временного отклика без учета потерь. В дальнейших исследованиях планируется рассмотреть влияние потерь в проводниках и в диэлектриках отдельно.

Список литературы:

1. Genender E., Garbe H., Sabath F. Probabilistic Risk Analysis Technique of Intentional Electromagnetic Interference at System Level // IEEE Trans. on Electromagn. Compat. – 2014. – V. 56. – № 1. – P. 200–207.
2. Zabolotsky A.M., Gazizov T.R., Bova A.G., Radasky W.A. Dangerous pulse excitation of coupled lines // 17-th Int. Zurich Symp. on Electromagnetic Compatibility. EMC-Zurich, 2006. – P. 164–167.
3. ЗАО «ЭМСОТЕХ». Фильтр подавления сверхширокополосных импульсов. Электронный ресурс: http://www.emcotec.ru/catalog/fpsi.
4. Газизов А.Т. Идея создания фильтра подавления сверхкоротких импульсов в сети электропитания // Научная сессия ТУСУР-2014: материалы Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2014. – Ч. 5. – С. 140–142.
5. Официальный сайт системы TALGAT. Электронный ресурс: http://talgat.org.
6. Gazizov T.R. Analytic expressions for Mom calculation of capacitance matrix of two dimensional system of conductors and dielectrics having arbitrary oriented boundaries // Proc. of the 2001 IEEE EMC Symp., 2011. – P. 151–155.
7. Djordjevich A.R., Biljic R.M., Likar-Smiljanic V.D., Sarkar T.K.: Wideband frequency-domain characterization of FR-4 and time-domain causality // IEEE Trans. on Electromagnetic Compatibility. – 2001. – V. 43. – I. 4. – P. 662–666.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМОВ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ И РАСПОЗНАВАНИЯ ДОРОЖНЫХ ЗНАКОВ НА ИЗОБРАЖЕНИЯХ

П.А. Каковкин, магистрант гр. 8ВМ41
А.А. Друки, ассистент. каф. ВТ,
В.Г. Спицын, д.т.н., профессор,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: nitrokot@mail.ru

Введение. В современном автомобилестроении все чаще встречаются технические системы, направленные на оптимизацию вождения автомобиля, включающие в себя также системы автоматического распознавания дорожных знаков. Это упрощает задачу водителя, позволяет ему лучше сосредоточиться на процессе вождения, повышает безопасность всех участников дорожного движения.

Одним из вариантов системы идентификации могут быть радиометрические «маяки», способные сообщить радио-модулю автомобиля о том, что он вошел в зону

действия данного знака. Однако, система непосредственного распознавания знаков с изображений имеет преимущества в плане надежности и возможности ее применения к существующей инфраструктуре дорожных знаков.

Распознавание дорожных знаков происходит по следующему алгоритму: видеокамера охватывает область дороги, в которой могут располагаться дорожные знаки, по ходу движения автомобиля; данные передаются на вход информационной системы, которая производит поиск дорожных знаков и их идентификацию.

Этот процесс можно разделить на два основных этапа:

– выявление дорожного знака на групповом изображении;
– идентификация знака.

Для решения задачи распознавания дорожных знаков применяют различные методы, опирающиеся на такие подходы, как сравнение с шаблонами, алгебраические моменты, линии одинаковой интенсивности, эластичные (деформируемые) эталоны сравнения, использование нейронных сетей и т.д [1].

Целью работы является анализ методов поиска и идентификации дорожных знаков на изображениях.

Анализ методов распознавания дорожных знаков. Анализ методов распознавания объектов на изображениях со сложным фоном показал, что для решения поставленной задачи эффективно использовать искусственные нейронные сети (ИНС). Преимущества ИНС заключаются в их быстрой работе, высоком проценте верных распознаваний и способности обучаться на базе данных изображений. К недостаткам же можно отнести долгий и сложный процесс выбора структуры нейронной сети, количества слоев, нейронов и весовых коэффициентов.

Для задач классификации изображений чаще всего используют классические ИНС: многослойный персептрон. Сложность заключается в том, что на изображениях дорожные знаки могут располагаться под углом, с небольшими искажениями и шумовыми помехами. Классические ИНС достаточно чувствительны к подобного рода искажениям, к тому же изображения состоят из большого количества пикселей, в связи с чем возрастает размер ИНС, количество слоев, нейронов, межнейронных связей, все это ведет к громоздкой структуре, увеличивает время работы, ресурсоемкость и вычислительную сложность процесса обучения.

В связи с вышеперечисленными недостатками для решения поставленной задачи было принято решение использовать сверточные нейронные сети, т.к. они достаточно инвариантны к различным искажениям входного сигнала, изменению масштаба, смещениям, поворотам и т.д.

Структура сверточных нейронных сетей включает в себя чередование сверточных и субдискретизирующих (подвыборочных) слоев, и наличие полносвязных слоев на выходе.

Сверточные нейронные сети включают три основные парадигмы:

– локальное восприятие;
– разделяемые веса;
– субдискретизация.

Под «локальным восприятием» имеется в виду подача на вход одного нейрона не всего изображения (или выхода предыдущего слоя), а только некоторой области. Такой подход позволяет сохранять топологию изображения от слоя к слою [2].

Под «концепцией разделяемых весов» подразумевается обратно-пропорциональная связь количества связей и набора весов. При этом, наборов весов может быть много, но

в то же время каждый из них будет применен ко всему изображению. Такой подход повышает шумоустойчивость и улучшает обобщающие свойства сети.

Субдискретизация заключается в уменьшении размерности изображения в 2 раза, что позволяет обеспечить инвариантность к масштабу. Чередование слоев в сверточных нейронных сетях позволяет составлять карты признаков из карт признаков, что на практике означает способность распознавания сложной иерархии признаков [3].

Активационной функцией является гиперболический тангенс (1):

$$f(x) = \tanh(x) \cdot \tag{1}$$

Для выделения дорожных знаков на изображениях планируется разработать сверточную нейронную сеть с одним нейроном в выходном слое, принимающего значение в интервале [-1;+1], что соответственно означает наличие или отсутствие дорожного знака на изображении [4].

На рисунке 1 представлена структура сверточной нейронной сети для выделения дорожных знаков на изображениях.

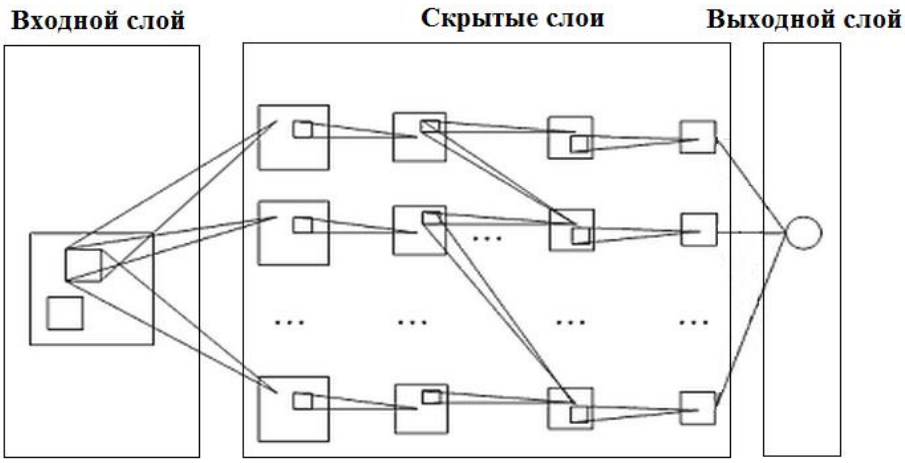


Рис. 1. Структура сверточной нейронной сети для выделения дорожных знаков на изображениях.

Сверточные слои функционируют по формуле (2):

$$y_k^{(i,j)} = b_k + \sum_{s=1}^{K}\sum_{t=1}^{K} w_{k,s,t} x^{((i-1)+s,(j+t))}, \tag{2}$$

Субдискредитирующие слои функционируют по формуле (3):

$$y_k^{(i,j)} = b_k + \frac{1}{4} w_k \sum_{s=1}^{2}\sum_{t=1}^{2} x^{((i,j)+s,(i,j))}, \tag{3}$$

Для обучения сети используется алгоритм обратного распространения ошибки (4):

$$w_{ij}(t+1) = w_{ij}(t) + \eta \delta_{pj} o_{pj} \cdot \tag{4}$$

Идентификация дорожных знаков на изображении. После выявления дорожного знака на изображении его необходимо идентифицировать.

Исходя из выше описанных результатов анализа архитектур нейронных сетей можно сделать вывод, что для задач идентификации эффективней всего будет использовать сверточную нейронную сеть.

Дорожные знаки отличаются друг от друга как по форме (круглые, треугольные, квадратные), так и по назначению (предупреждающие, запрещающие, предписывающие, информационные, сервисные и знаки особых предписаний).

Рис. 2. Пример запрещающих дорожных знаков.

Таким образом, на выходном слое нейронной сети будет большое количество нейронов, каждый из которых будет соответствовать конкретному классу распознаваемого знака (рис. 3) [5].

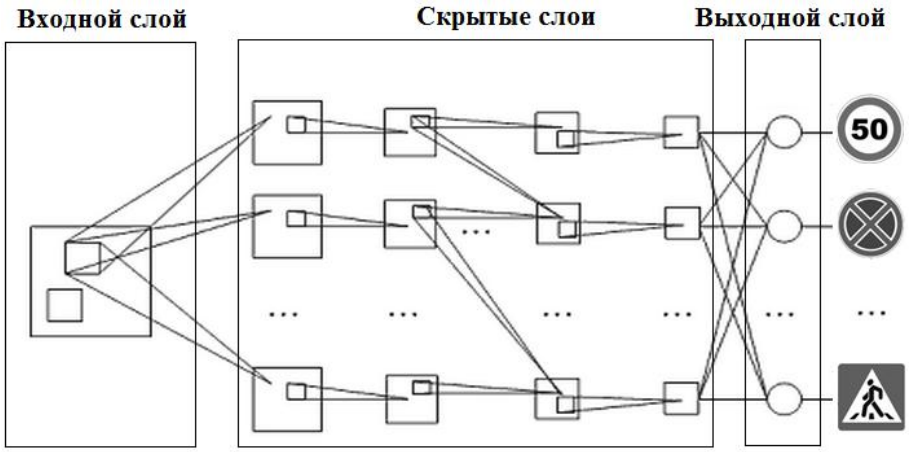


Рис. 3. Структура сверточной нейронной сети для идентификации дорожных знаков.

Нейронная сеть, используемая для идентификации дорожных знаков аналогична по своей структуре, формулам и методике обучения той, что используется для их обнаружения. Важным аспектом является необходимость обучения сверточных нейронных сетей с учителем.

Заключение. В ходе проведенного анализа были выявлены достоинства и недостатки применения нейронных сетей различных архитектур, из которых была выбрана наиболее эффективная.

Разрабатываемая на основе сверточной нейронной сети система обнаружения и распознавания дорожных знаков на изображении будет обладать такими характеристиками, как высокая шумоустойчивость, скорость и точность распознавания при разных состояниях пластин дорожных знаков (знак частично поврежден), а также при разных условиях съемки (съемка идет под углом к пластине знака).

Список литературы:

1.Хайкин С. Нейронные сети: полный курс. – М.: Вильямс, 2006. – 1104 с.

2.Y. LeCun, L. Bottou, P. Haffner. Gradient Based Learning Applied to Document Recognition // IEEE Press, 1998. – P.46.

3.P.Y. Simard, D. Steinkraus, J. Platt. Best Practices for Convolutional Neural Networks Applied to Visual Document Analysis // International Conference on Document Analysis and Recognition, IEEE Computer Society. Los Alamitos. – 2003. – P. 958–962.

4.Bishop C.M. Neural Networks for Pattern Recognition // Oxford University Press, 1995. – 498 p.

5.Duffner S. An Online Backpropagation Algorithm with Validation Error-Based Adaptive Learning Rate // ICANN 2007. – 2007. – P. 1. – P. 249–258.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАЖИГАНИЯ И ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВОЙ СМЕСИ ПЕРИОДИЧЕСКИ РАЗБАВЛЕННОЙ ИНЕРТНЫМ ПРОДУКТОМ РЕАКЦИИ

В.Г. Прокофьев, д.ф.-м.н., проф.,
О.Г. Котенко, студент гр. 10204
Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,36,
тел.(3822)-529-845
E-mail: olyakotenko@mail.ru

Одним из активно развивающихся направлений науки о материалах является твердопламенное горение. ТПГ – это твердофазный процесс, в основе которого лежит распространение фронта экзотермической реакции в шихте, не сопровождающийся образованием жидких или газообразных фаз. Твердопламенное горение имеет много различных практических применений. Наиболее значительным практическим приложением ТПГ является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) являющийся основой для организации новейших ресурсосберегающих технологий создания новых материалов [1]. В [2] рассмотрен процесс распространения волны безгазового горения в зависимости от степени разбавления исходного состава инертом и закономерности ее распространения по образцу. Рассмотрено влияние частоты вынуждающих колебаний, связанных с распределением инертного вещества, на среднюю скорость горения.

В данной работе представлена одномерная математическая модель безгазового горения в размерных переменных. В безразмерных переменных модель представлена в [1]. Исследование модели в размерном виде выполнено численным конечно-разностным методом. Решена задача зажигания образца накаленной поверхностью с постоянной температурой T_w. В качестве критерия зажигания рассматривалось условие достижения нулевого градиента температуры в месте контакта с нагретой поверхностью – критерий Я.Б. Зельдовича. Зависимости времени зажигания t_{ign} от температуры поверхности T_w представлены на рис.1. С уменьшением температуры поверхности время зажигания монотонно растет, тем сильнее, чем более значительна разница между T_w и адиабатической температурой горения смеси. Проведено численное исследование процесса горения образца, периодически разбавленного инертным продуктом реакции, которые образовывали своеобразные перегородки между реакционноспособными слоями вещества. При

малой ширине инертных вставок h=4 мм фронт горения легко преодолевает их. Пульсации температуры и скорости горения, вызванные преодолением инертных слоев, были незначительные. Для такого случая горение смеси было квазистационарным и близко к горению гомогенных составов. С увеличением ширины инертных слоев наблюдались пульсации температуры с большими амплитудами, что соответствовало нестационарному режиму горения. Рассмотрен случай, когда образец содержал один инертный слой. Найдена критическая или минимальная толщина этого слоя, при которой волна горения может преодолеть инертную вставку и распространяться дальше по образцу. В зависимости от расстояния инертной вставки от точки инициирования критическая толщина инертной вставки меняется, чем дальше вставка от поверхности зажигания, тем меньше значение критической толщины. Такой эффект связан с запасом тепла в зоне продуктов реакции перед инертной вставкой.

Представленная в работе математическая модель безгазового горения позволяет в зависимости от теплофизических и кинетических параметров рассчитывать время зажигания и скорость горения различных СВС-систем со сложным законом распределения инертного вещества в образце.

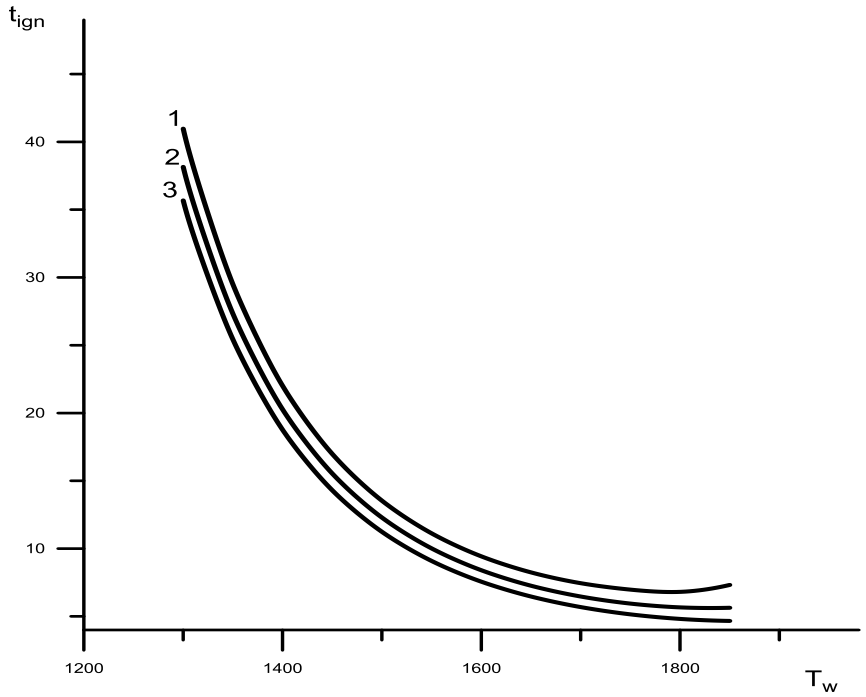


Рис.1 Зависимость времени зажигания от температуры стенки
1-Q=390 ккал/кг, 2-Q=400 ккал/кг, 3-Q=410 ккал/кг.

Список литературы:

1. Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. – М.: Торус пресс, 2007. – 336 с.

2. Фирсов А.Н., Шкадинский К.Г. Нестационарные режимы горения безгазовых конденсированных веществ, периодически разбавленных инертными добавками // Физика горения и взрыва. – 1988. – № 6. – С. 93–97.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

П.В. Бурков д.т.н., профессор,
У.П. Кундянова, студент гр. 10710
Юргинский технологический институт (филиал)
Томского политехнического университета
652055, г. Юрга, ул. Ленинградская, 26
тел. (983)-328-09-97
E-mail:ursula93.28 @mail.ru

Математическое моделирование физико-химических процессов является важным инструментом для прогнозирования поведения физико-химических систем в условиях нестандартных технологических режимов, в частности при разработке новых или совершенствовании известных технологий получения алюминия.

Одним из мощных методов анализа поведения многофазных реагирующих систем, требующих минимальной информации о физико-химических свойствах реагирующих веществ, является метод расчета химического равновесия системы, [1]. В настоящей работе, на основе расчета химического равновесия многофазных систем, рассмотрены некоторые альтернативные электролизу методы получения алюминия [4-6]. Метод карботермического восстановления окиси алюминия в дуговой плазме [4,5] давно привлекает внимание промышленников возможностью прямого восстановления алюминия. Несмотря на то, что первые заводы карботермического восстановления алюминия появились более ста лет назад, основным способом восстановления алюминия является электролизное производство. По мнению авторов [5], метод электротермического восстановления перспективнее электролизного, поскольку он базируется на переработке алюмосиликатного сырья, которого значительно больше, чем бокситов, требует меньших затрат на подготовку сырья, расходует значительно меньше электроэнергии и электродов. В то же время способ электротермического восстановления обладает и рядом недостатков, которые сдерживают его широкое применение. К ним можно отнести высокую чувствительность метода к однородности соотношения окислов и восстановителя, к равномерности прогрева и подачи шихты и ее электрической проводимости, предельному содержанию окиси алюминия в алюмосиликатах. Кроме этого, необходимость добавок окислов кремния или железа для предотвращения образования карбида алюминия, в стандартной технологии карботермического восстановления алюминия из окисла, требует дополнительных технологий отделения алюминия от других компонентов получаемого сплава при необходимости получения чистого алюминия.

Оценки показывают, что при взаимодействии окиси алюминия с углеродом, с образованием окиси углерода и алюминия, минимальный расход подводимойэнергии не может быть меньше 24,9 Мдж на 1 килограмм получаемого алюминия и 20,1 Мдж при окислении углерода до CO_2. Согласно [4], в реальных процессах электролизного восстановления алюминия затрачивается 14-16 квт·ч (50,4-64,8 Мдж) электроэнергии на килограмм производимого алюминия. При высокотемпературном карботермическом восстановлении алюминия из окиси, полное восстановление происходит при подводе 45 Мдж на килограмм

производимого алюминия, поскольку часть энергии затрачивается на нагрев смеси, фазовые переходы и образование промежуточных продуктов.

Следует отметить, что при концентрациях углерода более 15,0% (эта концентрация соответствует реакции $2Al_2O_3+3C=4AL+3CO_2$, однако в расчетах во всем диапазоне концентраций углерода окиси углерода на пять порядков больше, чем двуокиси) в системе остается значительное количество непрореагировавшего углерода, что приводит к реакциям алюминия с углеродом с образованием карбида алюминия. Кроме этого, при указанной температуре, во всем диапазоне концентраций углерода остается значительное количество невосстановленной окиси алюминия. Поскольку создание полностью однородной системы углерод-окись алюминия требует глубокого измельчения реагентов и тщательного перемешивания, представляет интерес процесс восстановления окиси алюминия газообразными восстановителями, использование которых позволяет создать более однородные условия контакта окиси алюминия с восстановителем.

Интересные результаты по восстановлению алюминия водородной плазмой получены экспериментально в работе [6]. В настоящей работе было проведено моделирование процесса восстановления алюминия водородом. Равновесные расчеты восстановления алюминия водородом в смеси 6 молекул водорода на молекулу Al_2O_3 показывают, что при 3000 К восстанавливается не более 3,5% алюминия, содержащегося в окислах, тогда как при восстановлении углеродом при этих температурах восстанавливался практически весь алюминий. Однако, из экспериментальных результатов работы [6] можно сделать вывод, что плазменная активация водорода в качестве восстановителя приводит к восстановлению до 60% алюминия из окиси, что указывает на существенную неравновесность процесса восстановления из-за образования радикалов в плазме. Хотя восстановление алюминия водородом и не приводит к образованию карбидов, но процесс требует больших затрат энергии – по экспериментальным данным [6] процесс восстановления требует 226 Мдж на килограмм восстановленного алюминия, что значительно превышает расходы энергии на электролиз окиси алюминия. Кроме этого, требуется значительное количество водорода для проведения процесса восстановления.

Возможным более эффективным вариантом, по сравнению с восстановлением алюминия водородом, был бы процесс восстановления активированным в плазме природным газом. Расчеты показывают, что в этом случае расходы энергии близки к расходу при карботермическом восстановлении, а равновесный выход алюминия приближается к 100%. При этом, в отличие от электролиза, в качестве расходуемого углеродосодержащего материала используется не углеродный анод, а природный газ.

Список литературы:

1. Дворников Н.А. Равновесное и кинетическое моделирование пиролиза и окисления углеводородов при при высоких давлениях // Физика горения и взрыва .– 2011. – № 3. – С. 20–28.

2. Дворников Н.А. Моделирование тепломассообменных и химических процессов в пристенных и струйных течениях // Автореф. дисс. д.т.н, спец. теплофизика и теоретическая теплотехника. – Новосибирск: 2010. – 39 с.

3. Дворников Н.А. Метод моделирования радиационно – конвективного теплообмена в печах. // IV Минский международный форум. Тепломассообмен ММФ 2010. – Т. 2. – С. 11–15.

4. Шейн Я.П., Гудима Н.В. Краткий справочник металлурга по цветным металлам. – М.: Металлургия, 1964. – 412 с.

5. Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Фирсанова Л.А. Электрометаллургия алюминия. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 2010. – 720 с.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭМИТИРУЕМЫХ ЧАСТИЦ ПО УНОСИМЫМ ИМИ УГЛОВЫМ МОМЕНТАМ НА ОСНОВНЫЕ НАБЛЮДАЕМЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ПРОЦЕССА ДЕЛЕНИЯ ВОЗБУЖДЁННЫХ ЯДЕР

А.Л. Литневский, к.ф-м.н.,
Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира,11, тел.(3812)-668-740
E-mail: a_lit@list.ru

Теоретические исследования процесса деления возбужденных атомных ядер проводятся уже на протяжении нескольких десятилетий. Основной метод этих исследований – моделирование. Для получения адекватных результатов теоретических исследований необходимо создать модель, наиболее приближенную к реальности, но при этом чрезмерное усложнение модели является нежелательным, потому что каждое усложнение модели значительно увеличивает затраты компьютерного времени на проведение расчетов. В связи с этим, целесообразно исследовать влияние каждого фактора в отдельности, а затем принять решение о том, какие из них являются наиболее значимыми, а какими можно пренебречь. Одним из рассматриваемых факторов является унос углового момента эмитируемыми в процессе деления ядра лёгкими частицами.

В большинстве моделей деления ядер полагается, что каждая эмитируемая частица уносит фиксированный угловой момент (см., например, [1-5]). В работах [6, 7] мы рассматривали вопрос о необходимости рандомизации значений угловых моментов, уносимых лёгкими эмитируемыми частицами, при моделировании процесса деления возбуждённых ядер. Процедура, позволяющая проводить расчеты с учётом стохастического характера уносимых частицами моментов, описанная в [7], была встроена в компьютерную программу, реализующую модифицированную версию комбинированной динамическо-статистической модели (КДСМ1) [5]. С этой целью во входные параметры программы добавлен ключ, отвечающий за использование распределения, а в саму программу – процедура, содержащая расчёт распределений и метод Монте-Карло. Это позволяет на основании рассчитанных вероятностей каждого из допустимых значений случайным образом определить угловой момент, который унесёт очередная испущенная частица. Процедура эта вызывается из основной программы непосредственно перед оператором, изменяющим угловой момент ядра. Таким образом, распределение испускаемых частиц по уносимым ими угловым моментам вычисляется для текущих параметров ядра (массовое число A, зарядовое число Z, угловой момент L, полная энергия

возбуждения E_{tot}, параметр плотности одночастичных уровней энергии a) и эмитируемой частицы заданного типа.

Основными параметрами распределения эмитируемых частиц по уносимым ими угловым моментам являются среднее значение и дисперсия. Для оценки влияния среднего достаточно понять, что фиксированное значение уносимого момента можно считать распределением с дисперсией, равной нулю. Результаты расчётов с различными фиксированными значениями уносимых моментов подробно проанализированы в работе [6]. Было установлено, что влияние средних значений моментов, уносимых частицами, на зависимости наблюдаемых от углового момента ядра является существенным. В настоящей работе мы выясним влияние дисперсии распределений на результаты моделирования.

Для того чтобы оценить влияние дисперсии распределения, мы заменим рассчитанное (реальное) распределение модельным, содержащим два (вместо 15) допустимых значения уносимого частицей момента. Сделаем это таким образом, чтобы среднее значение момента, уносимого каждым видом частиц, $<\Delta L_\nu>$, при этом не изменилось. Приведём алгоритм, по которому производится такая замена. В процедуру, содержащую расчёт распределения и метод Монте-Карло, передаются текущие характеристики ядра (массовое и зарядовое числа, энергия возбуждения, угловой момент ядра, параметр плотности уровней), а также вид испускаемой частицы и её энергия связи в ядре. Затем производится расчёт распределения частиц данного вида по уносимому ими угловому моменту. После этого находится среднее значение момента, уносимого данным видом частиц при текущих характеристиках ядра, испускающего частицу. Подбором вероятностей двух ближайших целых чисел к найденному (дробному) среднему значению достигается равенство среднего значения модельного распределения соответствующей характеристике реального распределения. Затем методом Монте-Карло из этих двух значений выбирается то, которое будет соответствовать моменту, унесённому частицей. Отработав, процедура возвращает это значение.

Обсудим теперь результаты сравнительных расчётов, проведённых в динамическом режиме моделирования на примере ядра ^{190}Pt с начальной полной энергией возбуждения E_{tot} = 150 МэВ. Эти результаты приведены на рисунке. 1. Линиями с квадратными символами показаны зависимости, полученные с использованием реального распределения (Real distr), а круглыми – с использованием модельного распределения (Model distr) частиц по уносимым ими угловым моментам. В скобках указаны обозначения, используемые на рисунках. На рисунке 1 a показаны зависимости вероятности деления ядер от начального углового момента P_f (L_0). Из рисунка следует, что дисперсия используемого распределения сказывается на зависимости P_f (L_0) несущественно.

Обратимся к средней множественности предразрывных нейтронов, $<n_{pre}>$ (рис. 1 b). Из представленного рисунка видно, что дисперсия распределения практически не влияет на получаемое в процессе моделирования значение этой наблюдаемой величины.

Рассмотрим теперь третью из основных наблюдаемых величин процесса деления – среднее время протекания этого процесса, $<t_f>$. Результаты соответствующих расчетов представлены на рисунке 1 c. Из этих рисунков видно, что кривые несколько различаются в зависимости от дисперсии используемого распределения. В целом, можно сказать, что дисперсия распределений существенного влияния на

результаты моделирования не оказывает, однако те кривые, которые получены с использованием реального распределения, выглядят более гладкими и правдоподобными. Использование модельного распределения при расчетах может несколько уменьшить их случайные погрешности (из-за меньшей дисперсии наблюдаемых), однако, поскольку полного совпадения кривых нет, то наиболее целесообразно применять реальное распределение, не смотря на необходимость увеличения статистики.

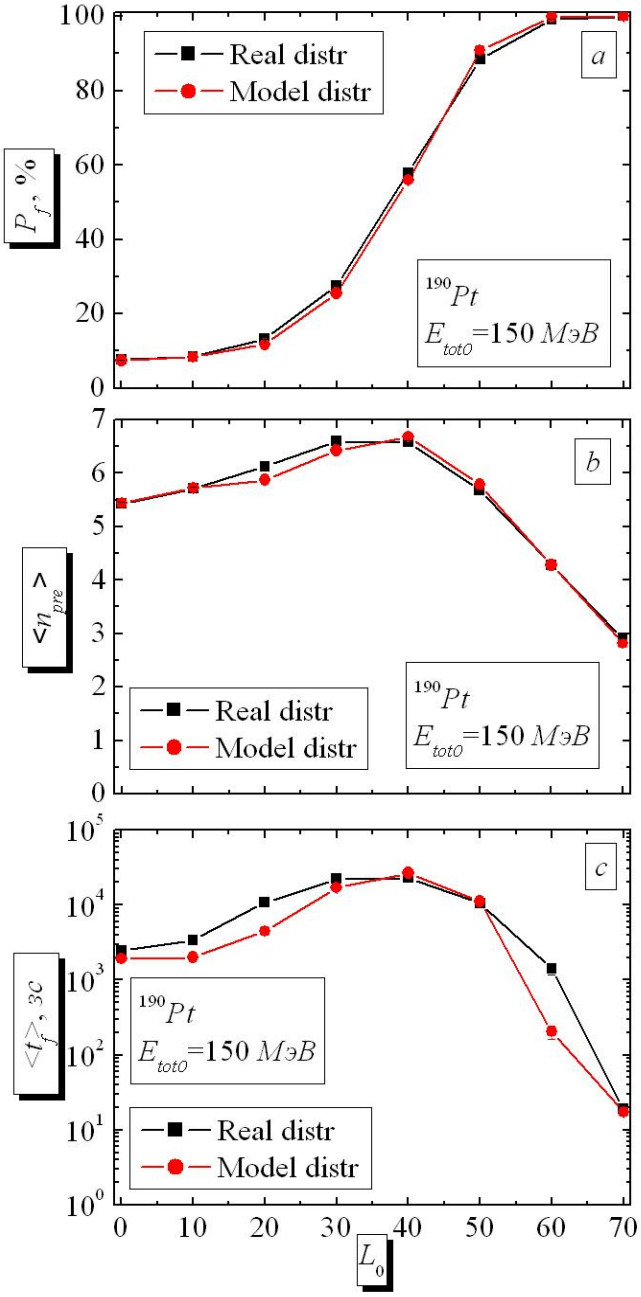


Рис. 1. Зависимости вероятности деления (a), средней множественности предразрывных нейтронов (b) и среднего времени деления (c) ядер от начального углового момента ядра, полученные при использовании реального (квадратные символы) и модельного (круглые символы) распределений частиц по уносимым ими угловым моментам. Статистические погрешности не превосходят размеров символов.

Список литературы:

1. Donadille L. et al. Fission dynamics for capture reactions in $^{58,64}Ni+^{208}Pb$ systems: New results in terms of thermal energy and neutron multiplicity correlated distributions // Nuclear Physics. – 1999. – V. A656. – P. 259.

2. Ryabov E.G. et al. Application of a temperature-dependent liquid-drop model to dynamical Langevin calculations of fission-fragment distributions of excited nuclei // Physical Review. – 2008. – V. C78. – P. 044614.

3. Ye W. Significant role of fissility in evaporation residue cross sections as a probe of presaddle nuclear dissipation // Physical Review. – 2010. – V. C81. – P. 011603.

4. Адеев Г.Д. и др. Многомерный стохастический подход к динамике деления возбуждённых ядер // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2005. – Т. 36. – С. 731.

5. Гончар И.И. и др. Теоретическое исследование зависимости среднего времени деления возбужденных атомных ядер от углового момента // Ядерная физика. – 2004. – Т. 67. – С. 2101.

6. Литневский А.Л. Зависимость результатов моделирования деления возбуждённых ядер от значений угловых моментов, уносимых эмитируемыми частицами // Омский научный вестник. – 2014. – № 3 (133). – С. 32.

7. Литневский А.Л. Процесс деления возбуждённых ядер: распределение эмитируемых лёгких частиц по уносимым ими угловым моментам // Омский научный вестник. – 2014. – № 3 (133). – С. 35.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ТОЛЩИНЫ ОБЕЧАЙКИ ШЕСТИГРАННОГО КОНТЕЙНЕРА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ СРЕДНЕАКТИВНЫХ ЯДЕРНЫХ ОТХОДОВ

И.С. Мищенко, студент гр. 4Е21,
К.К. Манабаев, ассистент кафедры ТПМ ИФВТ
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30,
тел.(953)-929-97-70
E-mail: mkk@tpu.ru

В настоящее время транспортировка радиоактивных отходов (РАО) осуществляется согласно специальным правилам перевозки особо опасных грузов и нормам, которые утверждены законодательством Российской Федерации. Допускается транспортировка в специальных упаковках, которые должны быть механически прочными и герметичными. На сегодняшний день это контейнеры прямоугольной формы, вмещающие восемь двухсотлитровых бочек. Особенности транспортировки и захоронения РАО, наличие внешнего защитного бетонного контейнера толщиной в 0,8 метра обуславливают явные экономические затраты. Таким образом, масса среднеактивных отходов составляет треть от общей массы захоронения. Специалистами данной отрасли был предложен шестигранный

контейнер, предполагающий многоразовое использование защитного бетонного кожуха и снижение затрат на транспортировку и захоронение.

В данной работе проведен предварительный расчет толщины обечайки шестигранного контейнера, нагруженного погонной нагрузки q (вес пяти контейнеров с грузом) и собственного веса засыпного материала (груз весом 2600 кг). Сделаны оценки точности расчета напряженно-деформированного состояния (НДС) цилиндрического бака теорией пластин и оболочек [1], и численным способом с использованием программного комплекса метода конечных элементов (МКЭ) Ansys. Проведенные сравнения решений, математическое моделирование засыпного материала и моделирование контактных поверхностей способствовали спроектировать нагружение шестигранного контейнера и подобрать оптимальную толщину обечайки.

1. Определение НДС цилиндрического бака теорией пластин и оболочек.

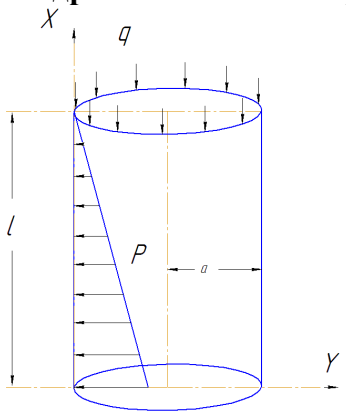


Рис.1. Схема нагружения цилиндрического бака.

Входные данные:

a (радиус цилиндра) = 0.5 м.

l (высота цилиндра) = 1.5 м.

h (толщина цилиндра) = 0.005 м.

E (модуль Юнга) = $2\cdot10^{11}$ Па.

ν (коэффициент Пуассона) = 0.3

γ (удельный вес) =13672.041 Н/м^3

q (интенсивность нагрузки) = 25436 Н/м.

Решение:

В силу осевой симметрии конструкции и нагрузок, параметры НДС будут зависеть от одной координаты X.

Усилия:

$$N_x = C\cdot(\frac{dU}{dx}+\nu\frac{W}{a}),\ N_\theta = C\cdot(\frac{W}{a}+\nu\frac{dU}{dx})$$

Моменты:

$$M_x = D\cdot\frac{d^2W}{dx^2},\ M_\theta = \nu\cdot D\cdot\frac{d^2W}{dx^2}$$

Здесь:

$$C=[E\cdot h]/[1-\nu^2],\ D=[C\cdot h^2]/12;$$

погонная нагрузка заполнителя: $P=\gamma\cdot(\mathrm{l}-\mathrm{x})$.

Уравнения равновесия:

$$\frac{d^2U}{dx^2}+\frac{\nu}{a}\cdot\frac{dW}{dx}=0\,, \qquad (1)$$

$$\frac{h^2}{12}\cdot W^4+\frac{\nu}{a}\cdot\frac{dU}{dx}+\frac{W}{a^2}=\frac{\gamma\cdot(\mathrm{l}-\mathrm{x})}{C}\,. \qquad (2)$$

здесь W, U – перемещения вдоль осей X и θ (осевое и тангенциальное перемещения).

Интеграл от (1) дает:

$$\frac{dU}{dx}+\frac{\nu}{a}\cdot W=C_6=const\,. \qquad (3)$$

Так как

$$N=C\cdot C_6,\quad N=h\cdot\sigma_x\,,$$

то из условия $\sigma_x=-\dfrac{q}{2\cdot\pi\cdot a\cdot h}$, $C_6=-\dfrac{q}{C}$, *где* $q=\dfrac{q}{2\cdot\pi\cdot a}$.

Далее исключаем $\dfrac{\nu}{a}\cdot\dfrac{dU}{dx}$ из (2) с помощью (3): $\dfrac{\nu}{a}\cdot\dfrac{dU}{dx}=-\dfrac{\nu^2}{a^2}\cdot W-\dfrac{\nu}{a}\cdot\dfrac{q}{C}$.

Подставляя в (2), получаем:

$$\frac{h^2}{12}\cdot W^4+\frac{1-\nu^2}{a}\cdot W=\frac{\gamma\cdot(\mathrm{l}-\mathrm{x})}{C}+\frac{\nu}{a}\cdot\frac{q}{C}\,. \qquad (4)$$

Решение (4) имеет вид:

$$W=e^{-\lambda x}\cdot\left[C_1\cdot\cos\lambda x+C_2\cdot\sin\lambda x\right]+\frac{\gamma\cdot a^2\cdot(\mathrm{l}-\mathrm{x})}{E\cdot h}+\frac{\nu\cdot a}{E}\cdot\frac{q}{h},\lambda=\sqrt[4]{3\cdot(1-\nu^2)/h^2\cdot a^2} \qquad (5)$$

Перемещения найдутся как решения уравнения: $\dfrac{dU}{dx}+\dfrac{\nu}{a}\cdot W=-\dfrac{q}{C}$. Тогда:

$$U=\frac{\nu}{a}\int Wdx-\frac{q}{C}\cdot x+C_5 \qquad (6)$$

Граничные условия при X=0:

1. $U=\dfrac{-\nu}{2\cdot\lambda\cdot a}\cdot(-\mathrm{C}_1-C_2)+C_5=0$
2. $W=C_1+\dfrac{\gamma\cdot a^2\cdot\mathrm{l}}{E\cdot h}+\dfrac{\nu\cdot a}{E}\cdot\dfrac{q}{h}=0$
3. $\dfrac{dW}{dx}=0$
4. $W''=2\cdot\lambda^2\cdot e^{-\lambda x}\cdot\left[C_1\cdot\sin\lambda x+C_2\cdot\cos\lambda x\right]$
5. $\sigma_x=-\dfrac{E\cdot h}{2\cdot(1-\nu^2)}\cdot W''=-1.619\cdot10^6$ МПа
6. $\sigma_\theta=-\dfrac{E\cdot h\cdot\nu}{2\cdot(1-\nu^2)}\cdot W''=-4.509\cdot10^6$ МПа

Здесь $C_1=\dfrac{-\gamma\cdot a^2\cdot\mathrm{l}}{E\cdot h}-\dfrac{\nu\cdot a}{E}\cdot\dfrac{q}{h}$, $C_2=C_1+\dfrac{\gamma\cdot a^2}{\lambda\cdot E\cdot h}$, $C_5=\dfrac{-\nu}{2\cdot\lambda\cdot a}\cdot(C_1+C_2)$.

2. **Результаты МКЭ комплекса Ansys.** Моделирование металлической обечайки, описание ее механических свойств не составляет особых трудностей, в отличие, от моделирования и описания свойств засыпного материала – груза. Для допустимого упрощения задачи, была выбрана модель заполнения внутреннего объема цилиндра жидкостью с необходимой плотностью [2, 3].

В расчетную модель для объекта – груз добавлен определенный тип конечного элемента по типу FLUID 80 (команда *ET,matid,80*), имитирующий поведение жидкости. Про этот элемент стоит сказать, что это элемент нулевой сдвиговой жесткости. Все вводимые ранее значения свойств этого объекта не учитываются. Также ведем свойства жидкости как вязкость (команда *MP,VISC,matid,8.9e-4*).

Таблица 1. Сравнение значений нормальных и окружных напряжений, полученных методом аналитического расчета и решением с использованием Ansys [4].

	Аналитический метод	МКЭ, Ansys
σ_x, X=l	$-1.619\cdot10^6$ *Па*	$-1.635\cdot10^6$ *Па*
σ_x в заделке, X=0	$-4.509\cdot10^6$ *Па*	$-3.994\cdot10^6$ *Па*
σ_θ в заделке, X=0	$-1.353\cdot10^6$ *Па*	$-1.415\cdot10^6$ *Па*

3. **Расчет шестигранного контейнера.** В данном разделе приведены описание модели с толщиной обечайки 3 мм.

Описание модели:

1. Объем расчетной модели = 2,2263 м^3.
2. Масса модели-контейнера с учетом груза = 2929,6 кг.
3. Масса груза = 2625 кг, объем груза = 2,1875 м^3.
4. Модуль упругости Юнга стали контейнера: $2\cdot10^{11}$ Па.
5. Коэффициент Пуассона стали контейнера: 0,3.
6. Ускорение силы тяжести: -9,8066 м/с^2.
7. Заделка контейнера по плоскости днища.
8. Нагрузка от веса пяти контейнеров q = 150 000 Н.

Графическое представление результатов расчета.

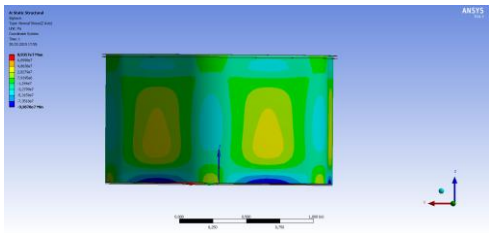


Рис. 2. Картина распределения полей нормальных напряжений σ_x.

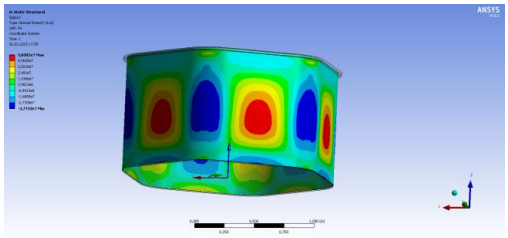


Рис. 3. Картина распределения полей нормальных напряжений σ_θ.

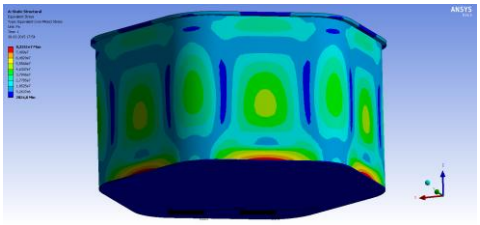


Рис. 4. Картина распределения полей интенсивности напряжений по критерию Мизеса.

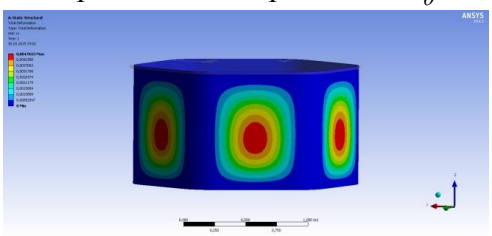


Рис. 5. Картина распределения полей общих перемещений обечайки.

Результаты расчетов для обечаек с толщинами 3-6 мм представлены в таблице 2. Критерием выбора необходимой толщины являются максимальные расчетные

напряжения, которые не должны превышать допускаемые для стали Ст3, равные 65 МПа.

Таблица 2. Результаты расчетов обечайки в зависимости от толщины.

Толщина листа обечайки, мм	σ_x, Па	σ_θ, Па	σ_M, Па	Общая деформация, м
3	$-93.878\cdot10^6$	$-37.733\cdot10^6$	$83.351\cdot10^6$	0.00476
4	$-60.963\cdot10^6$	$-24.918\cdot10^6$	$53.199\cdot10^6$	0.00213
5	$-45.754\cdot10^6$	$-19.894\cdot10^6$	$39.803\cdot10^6$	0.00135
6	$-37.037\cdot10^6$	$-17.796\cdot10^6$	$32.913\cdot10^6$	0.00101

Выводы:

1. Сравнение аналитического расчета для цилиндрического бака теорией пластин и оболочек, и, численного расчета в Ansys, показало согласованные результаты. Для описания поведения засыпного материала предложен определенный тип конечного элемента по типу FLUID 80.
2. Согласно результатам, приведенным в таблице 2, рекомендованная толщина обечайки составляет 4 мм.

Список литературы:

1. Погорелов В.И. Строительная механика тонкостенных конструкций. – СПб.: БХВ-Петербург, 2007. – 528 с.
2. Светашков А.А., Куприянов Н.А., Манабаев К.К. Эффективные по времени вязкоупругие модули типа Хашина-Штрикмана. // Физическая мезомеханика, 2013. – Т. 16. – № 2. – С. 33–39.
3. . Светашков А.А, Куприянов Н.А., Манабаев К.К. Приближенный алгоритм решения задач линейной вязкоупругости // Вычислительная механика сплошных сред. – 2012. – Т. 5. – № 3. – С. 292–299.
4. Рекач В.Г. Руководство по решению задач по теории упругости. – М.: Высшая школа, 1966. – 229 с.

АНАЛИЗ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ВЕТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ ПО УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ МЕТОДИКЕ

К.Н. Радюк, аспирант,
С.В. Голдаев, д.ф.-м.н., профессор
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: radyuk@tpu.ru

Повышение цен на органическое топливо, освоение северных регионов, интенсификация сельскохозяйственного производства, стимулируют использование

в системах тепло- и электроснабжения автономных объектов ветроэнергетических установок (ВЭУ). Успешное развитие ветроэнергетики зависит от решения следующих проблем: выявления энергетической ценности ветра в рассматриваемом регионе и наиболее благоприятных мест для установки ВЭУ, создания высокоэффективных ВЭУ, определения их функций в энергетике региона [1].

Влияние отмеченных факторов следует проанализировать на стадии проектирования, применяя методику прогнозирования характеристик ВЭУ. В работе [2] рассмотрена достаточно простая методика, однако не сказано, каким образом она была реализована, хотя в ней использовались специальные функции, трансцендентные уравнения. Опишем вариант усовершенствованной методики, в которой привлечены численные методы и их автоматизация на Турбо Паскале.

В зависимости от скорости ветра, электрическая мощность, вырабатываемая ВЭУ с номинальной мощностью, равна

$$N(U) = N_{nm}\varphi(U), \tag{1}$$

где $\varphi(U)$ – рабочая характеристика ВЭУ. Для установок с постоянной частотой вращения ветроколеса в номинальном режиме применима аппроксимация

$$\phi(U) = \begin{cases} 0, \ U < U_0 \\ (U/U_0)^3, \ U_0 < U \le U_{nm} \\ 1, \ U_{nm} < U \le U_{mx} \\ 0, \ U > U_{mx}. \end{cases} \tag{2}$$

Здесь U_0 – начальная скорость, при которой ветроколесо приводится во вращение; U_{nm} – номинальная скорость ВЭУ; U_{mx} – максимальная скорость, при которой ВЭУ выводится из рабочего режима. Например, в работе [3] использовалась ВЭУ Wincon-200. Среднегодовая скорость ветра на площадке на высоте оси ветроколеса ВЭУ составляла около 6,0 м/с. При достижении U_0 значения 4,5 м/с и сохранении этой скорости в течение более минуты управляющий контролер подавал сигнал на пуск ВЭУ. Максимальная мощность установки достигалась при U=14 м/с. Когда $U_{mx} > 25$ м/с ВЭУ автоматически останавливалась во избежание поломки. Если $U < 20$ м/с снова происходил пуск ВЭУ.

Экспериментальные данные по скорости ветра обобщены с использованием функции распределения Вейбулла–Гнеденко [2], предложенной для описания отказов механических систем в начальный период эксплуатации, расчета их долговечности [4]:

$$F(U) = 1 - \exp\left[-(U/c)^k\right], \tag{3}$$

где k – параметр формы, а c – параметр, близкий к средней скорости ветра U_c, значение которой можно найти по формуле

$$U_c = c\Gamma(1 + 1/k). \tag{4}$$

Средняя удельная мощность ветрового потока (мощность, отнесенная к единице площади ветроколеса)

$$P_{0c} = 0{,}5\rho c^3\Gamma(1 + 3/k), \tag{5}$$

где ρ – плотность воздуха, равная 1,2 кг/м^3; $\Gamma(x)$ – гамма-функция [5].

С целью обеспечения реализации описанного алгоритма на Турбо Паскале для вычисления $\Gamma(x)$ выбрано интерполяционное выражение из [5]. Такой подход был

реализован в ходе автоматизации расчета показателей надежности объектов, подчиняющихся распределению Вейбулла-Гнеденко [6].

Номинальная мощность выбранной ВЭУ оценивается по формуле

$$P_{nm} \approx \eta_p \cdot \eta_g \cdot C_p \cdot S \cdot P_{0c}\,, \tag{6}$$

где S – площадь ветроколеса; η_p = 0,9 – КПД ротора ветроколеса; η_g = 0,95 – КПД электрогенератора; C_p = 0,45 – коэффициент мощности, учитывающей долю получаемой ветродвигателем мощности ветрового потока.

Метеослужбы регистрируют параметры ветра на стандартной высоте флюгера $h_f = 10$ м. Оси ветроколес современных ВЭУ находятся на высоте от 10 до 100 м [2, 3]. Для определения средней скорости ветра на этих высотах используется формула [2]

$$U_{hc} = U_{fc}\left(h / h_f\right)^b, \tag{7}$$

где U_{fc} – средняя скорость ветра на высоте h_f; параметр $b = 0{,}144$ для открытых мест.

Средняя производительность ВЭУ за период времени T составляет

$$W_c = \varphi_c N_{nm} T\,, \tag{8}$$

где φ_c – среднее значение рабочей характеристики, (коэффициент располагаемой мощности ВЭУ). При использовании функции распределения Вейбулла–Гнеденко [2]

$$\varphi_c = \left(c / U_{nm}\right)^3 \left[\gamma\left(a,\ U_{nm}\right) - \gamma\left(a,\ U_0\right)\right] + \exp\left[-\left(U_{nm} / c\right)^3\right] - \exp\left[-\left(U_{mx} / c\right)^3\right]. \tag{9}$$

Здесь $a = 1 + 3/k,\ \gamma(a, x)$– неполная гамма-функция [5].

Для нахождения значений $\gamma(a, x)$ в настоящей работе применялся численный метод интегрирования по формуле Уэддля, обеспечивающий высокую точность [7].

Анализ производительности ВЭУ сводится к расчету φ_c, т.е. к статистической оценке параметров функции Вейбулла – Гнеденко k и c при заданных скоростях U_0, U_{nm} и U_{mx}.

Результаты многолетних измерений U в данной местности для каждого месяца и в целом за год приводятся в справочнике в виде таблиц, в которых даются относительные частоты попадания скорости в данный интервал, выраженные в процентах.

При обработке статистических данных, выборочные средняя скорость ветра и дисперсия вычисляются по известным формулам [2], [5]:

$$U_{bc} = \sum_{i=1}^{m} w_i U_i,\ \ D_b = \sum_{i=1}^{m} w_i \left(U_i - U_{bc}\right)^2. \tag{10}$$

где m – число интервалов для U; n = 100 – число измерений U за данный период; n_i – частота попадания U в i-ый интервал; $w_i = n_i / n$ – относительная частота.

Приравняв U_{bc} и D_b из (9) математическому ожиданию и дисперсии распределения Вейбулла–Гнеденко, получено трансцендентное уравнение относительно параметра k [2]

$$f(k) = \Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right) / \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) - \frac{D_b}{U_{bc}^2} - 1 = 0. \tag{11}$$

Решение его было осуществлено методом бисекции. Затем вычислялся параметр c.

$$c = U_{bc} / \Gamma\left(1 + 1/k\right). \tag{12}$$

С помощью критерия согласия χ^2 осуществляется проверка гипотезы о том, что результаты измерения U описываются функцией распределения Вейбулла–Гнеденко.

Наблюдаемое значение критерия согласия Пирсона вычисляется по формуле [2], [4]

$$\chi_n^2 = n\sum_{i=1}^{m}\left(w_i - p_i\right)^2 / p_i\,, \tag{13}$$

где p_i – вероятность попадания скорости ветра в i-ый интервал [2], [8]:

$$p_i = \begin{cases} F\left(U_{2i}\right) - F\left(U_{1i}\right), & i = 1,2,...,m-1 \\ 1 - F\left(U_{1i}\right), & i = m. \end{cases} \tag{14}$$

При использовании критерия Пирсона число степеней свободы подсчитывается по формуле $k_c = s - 1 - r$, где s и r – число разрядов и параметров, оцениваемых по выборке [5].

Число степеней свободы r распределения χ^2 равно числу разрядов k минус число наложенных связей: $\sum_{i=1}^{8} p_i = 1$; 2) $m = m_x$.

Для обеспечения автоматизации проверки гипотезы в работе [9] вместо табличных значений критических точек [4] распределения χ_p^2 была использована упрощенная аппроксимация Корниша–Фишера, обладающая достаточной точностью и справедливая для произвольного значения числа степеней свободы [10]

$$\chi_p^2(k) = k + u_p\sqrt{2k} + 2u_p\left(u_p - 1\right)/3 + u_p\left(u_p - 7\right)/\left(9\sqrt{2}k\right). \tag{15}$$

Квантиль уровня стандартного нормального распределения u_p находился по формуле [10]

$$u_p = 4{,}91\left[(1-p)^{0{,}14} - p^{0{,}14}\right], \tag{16}$$

с относительной погрешностью менее 0,03%.

В публикации [11] описана автоматизированная методика рационального выбора ВЭУ малой мощности для систем автономного электроснабжения, позволяющая удовлетворить потребителя по отношению цена/качество. В ней отсутствует блок проверки статистической гипотезы о применимости распределения Вейбулла–Гнеденко, поэтому для расчета параметров k и c не привлекается трансцендентное уравнение, содержащее гамма-функцию.

В таблице 1 приведены результаты расчетов по разработанной программе (вторая строка) и представленные в работе [2] (третья строка).

Таблица 1. Результаты расчетов.

U_{bc}	D_b	k	c	χ_n^2	χ_p^2
10,452	59,09	1,38	11,442	7,73	26,09
10,453	43,63	1,62	11,672	2,57	26,22

Различие в значениях выборочной дисперсии и χ_n^2, обусловлено, вероятно, небрежностью проведения расчетов, допущенной в работе [2]. Несущественное отличие в значениях χ_p^2 подтверждает применимость аппроксимаций (7) и (8).

Поскольку выполняется неравенство $\chi_n^2 < \chi_p^2$, следовательно, функция Вейбулла–Гнеденко может быть использована для описания рассмотренных характеристик ветра.

Расчет для высоты h = 40 м показал следующее: U_c = 12,74 м/с; c = 14, 23 м/с;

U_c = 23,35 м/с. Тогда условия эффективной ВЭУ приняли вид [3]:

$$\begin{cases} U_0 < 12{,}74 \text{ м/с}; \ 12{,}74 \text{ м/с} < U_n \le 23{,}35 \text{ м/с}; \\ U_{mx} > U_{nm}; \ P_{nm} \approx 0{,}18 d^2 U_{nm}^3. \end{cases}$$

Для оценки выбраны параметры, характерные для современных ВЭУ: U_0 = 3 м/с; U_{nm} = 16 м/с; U_{mx} = 25 м/с; d = 50 м [2]. Тогда P_{nm} = 1,84 МВт, а φ_c = 0,505, т.е. при использовании данной ВЭУ можно за год получить 50,5% от ее установленной мощности [2]. Расчет с помощью разработанной программы показал, что φ_c = 0,270, следовательно, и средняя производительность ВЭУ за период времени T будет примерно в два раза меньше, чем в [2]. В этой работе отсутствует информация о том, как вычислялись полная и неполная гамма-функции.

Результаты параметрического анализа показали следующее.

Варьирование U_0 в диапазоне возможных скоростей (1-5 м/с), практически не влияет на значения φ_c и P_c. Напротив, повышение U_{mx} от 21 до 29 м/с привело к увеличению φ_c от 0,232 до 0,296, а P_c от 0,43 до 0,55 МВт.

Таким образом, усовершенствована и реализована на Турбо Паскале методика расчета производительности ветроэнергетической установки большой мощности, позволяющая проводить параметрический анализ. В ней с помощью критерия Пирсона проводится проверка статистической гипотезы о распределении генеральной совокупности скоростей воздуха по закону Вейбулла-Гнеденко, находятся параметры распределения путем численного решения трансцендентного уравнения с определением значений гамма-функции по интерполяционной формуле; в ходе определения среднего значения рабочей характеристики значения неполной гаммы-функции находятся численным интегрированием по формуле Уэддля. Вся методика или ее части могут быть использованы в проектных организациях и учебном процессе.

Список литературы:

1. Минин В.А., Степанов И.Р. Ветроэнергетический кадастр Европейского Севера СССР // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. – 1983. – №1. – С. 106-114.

2. Константинов В.Н., Абдрахманов Р.С. Выбор ветроэнергетической установки и оценка ее производительности // Изв. вузов: Проблемы энергетики. – 2005. – № 11-12. – С. 48-52.

3. Минин В.А., Дмитриев Г.С. Опыт монтажа и эксплуатации сетевой ветроэнергетической установки около г. Мурманска // Электрические станции. – 2004. – №2. – С.71-73.

4. Голдаев С.В. Примеры и задачи по надежности систем теплоэнергоснабжения. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 172 с.

5. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И. Стигана. – М.: Наука, 1979. – 818 с.

6. Голдаев С.В., Коровина А.М., Радюк К.Н. Автоматизация расчета показателей надежности объектов, подчиняющихся распределению Вейбулла-Гнеденко // Материалы шестнадцатой Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность». – Томск: Изд. ТПУ, 2011– С. 333-335.

7. Голдаев С.В. Математическое моделирование и расчеты теплотехнических систем на ЭВМ. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011 – 188 с.

8. Константинов В.Н., Абдрахманов Р.С. Оценка производительности ветроэнергетической установки с помощью функции распределения Вейбулла // Известия вузов: Проблемы энергетики. – 2006 – №11-12. – С. 76-79.

9. Голдаев С.В., Радюк К.Н. Проверка с помощью критерия Пирсона статистической гипотезы о распределении генеральной совокупности по закону Вейбулла-Гнеденко // Материалы двадцатой Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность». – Томск: Изд. ТПУ, 2014. – С. 127-130.

10. Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. – М.: Физматлит, 2006. – 816 с.

11. Обухов С.Г., Сурков М.А., Хошнау З.П. Методика выбора ветроэнергетических установок малой мощности // Электро. – 2011. – №2. – С. 25-30.

БАЗОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПРИ ПОСТРОЕНИИ МОДЕЛИ ГИБКОГО ПРОЦЕССА

М.Н. Рудометкина, аспирант,
П.А. Каковкин, магистрант гр. 8ВМ41
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: mn.rud@inbox.ru

Интеллектуальный анализ процессов (process mining) предназначен для построения моделей информационных процессов преобразования ресурсов [1; 5-7; 1-14]. Исходными данными для анализа являются записи о выполнении процессов, представленные в виде файлов – логов событий. Такие логи содержат сведения о последовательности произошедших событий в некоторой информационной системе с обязательными метками времени. Логи событий могут фиксировать выполнение различных составляющих (активностей) технологических процессов, равно как и бизнес-процессов или поведения пользователей в социальных сетях. Методы process mining базируются на интеллектуальном анализе данных и позволяют строить графо-вые модели для типовых процессов с жесткой структурой. В то же время сегодня серьезное внимание в данной области уделяется гибким процессам, структура которых может изменяться как на этапе конфигурирования, так и во время выполнения.

Структура процессов может изменяться вследствие влияния следующих основных факторов:

– скрытые неформализованные знания о выполнении процесса, влияющие на последовательность его активностей;

– опыт исполнителей процесса, приводящий к изменению внутренней структуры активностей и, следовательно, изменяющий их результат;

– порядок взаимодействия (часто неформальный) исполнителей – людей либо организаций при выполнении процесса;

– территориальная распределенность процесса, влияющая на порядок взаимодействия между его составляющими.

Сфера применения моделей таких гибких процессов достаточно широка – от научных исследований до современных технологий программирования (например, SCRUM) и гибких роботизированных систем. Например, алгебраический метод синтеза регуляторов пониженного порядка для линейных САУ, развитый А.В. Чехонадских и его соавторами [2-4], предполагает выполнение нескольких подобных операций при поиске оптимальных регуляторов различной структуры для разнообразных объектов. При попытке автоматизации процедуры такого синтеза в общем случае возникнет достаточно широкая сеть подпроцессов, не предусматривающая их жёсткого упорядочения. Её элементы будут включаться в процесс или исключаться из него в зависимости от специфики каждого конкретного задания.

В этой связи, перспективной задачей представляется разработка алгоритмов process mining, которые обеспечивают построение моделей гибких процессов, отражающих различные варианты их выполнения. Модель гибкого процесса в дальнейшем может быть адаптирована к конкретным условиям выполнения в статическом и динамическом режимах.

Исходными данными для рассматриваемой задачи является набор логов событий, который содержит несколько вариантов реализации таких процессов.

Полученная модель процесса должна интегрировать несколько вариантов выполнения одного процесса. Граф процесса формализует последовательность его действий. Вершины графа соответствуют действиям процесса, а дуги задают порядок действий. Различие между вариантами достигается за счет использования дополнительных знаний о необходимости пропуска отдельных действий (или последовательностей таких действий), а также невыполнения отдельных ветвей в графе процесса. Таким образом, модель гибкого процесса содержит как общие элементы для всех вариантов реализации, так и знания об отличиях между этими вариантами.

Базовые элементы модели гибкого процесса. Обобщив предложенную в работах [7, 8] структуризацию, целесообразно выделить следующие основные элементы традиционного, «жесткого» процесса:

- последовательное выполнение действий процесса;
- одновременное (параллельное) выполнение действий;
- циклическое выполнение действий;
- ветвление.

Выбор последующих действий при ветвлении в общем случае определяется состоянием внешней среды процесса.

Отметим, что последний элемент может быть реализован двумя способами – эксклюзивный (XOR) и не эксклюзивный (OR) выбор.

Перестройка структуры процесса связана с дополнительными знаниями (например, правилами) о возможности применения тех или иных его опций (последовательностей действий) в различных условиях. Применение указанных знаний обосновывает выбор между теми или иными ветвями процесса. Остальные ветви не используются (скрываются). Следовательно, в составе гибкого процесса должна быть конструкция, которая позволяет скрыть отдельные ветви (последовательности действий) в модели процесса.

Модель процесса имеет вид системы n бинарных предикатов $M = \{R_i \mid \mathrm{i} = \overline{1,n}\}$, задающих правила его поведения. Фактически каждый предикат задает допустимые

взаимосвязи между действиями процесса. Т.е. состояния являются вершинами, а предикаты – ветвями графа процесса. Если мы ходим скрыть отдельные ветви (предикаты), например, R_2 и R_5, то нужно явно указать, что эти предикаты из модели M удаляются: $M = \{R_i \mid i = \overline{1,n}; i \neq 2,5\}$.

Если необходимо скрыть ветви с заданным общим свойством, то можно задать функцию селекции φ, разделяющую множество предикатов модели M на два непересекающихся подмножества: $R_i \in M'$, если $\varphi(R_i) = R_i$ - предикаты R_i остаются в модели, $i \in \overline{1,n}$ и $R_j \in \bar{M}$, если $\varphi(R_j) = 0$ - предикаты R_i удаляются из модели, $j \in \overline{1,n}$, $\bar{M} = M \setminus M'$. Т.е. M' – множество оставшихся предикатов R_i, образующее новую, сокращенную модель, а $\bar{M}$ - множество удаленных предикатов R_i.

При объединении логов нам необходимо, во-первых, распознать ветвление, что означает, что в модели M есть пара предикатов вида:

$$M = \begin{cases} \dots \\ R_i(a_k, a_l) \\ \dots \\ R_j(a_k, a_m) \\ \dots \end{cases} \qquad (1)$$

Соответствующий фрагмент логической сети представлен на рис. 1.

Затем, при настройке процесса, ветвление может быть скрыто: если (1), то или $\varphi(R_i) = R_i$, $\varphi(R_j) = 0$ или $\varphi(R_j) = R_j$, $\varphi(R_i) = 0$.

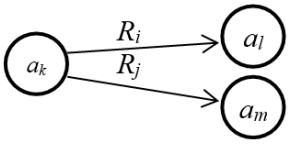


Рис. 1. Ветвление логической сети.

Во-вторых, поскольку модель гибкого процесса содержит полный (в общем случае – избыточный) набор допустимых последовательностей операций, то при его настройке может понадобиться пропуск отдельных операций.

Поэтому для гибкого процесса должен быть определен оператор, который обеспечивал бы пропуск отдельных операций или их последовательностей. Тогда формально систему предикатов P, реализующую последовательность операций,

$$P = \begin{cases} R_1(a_1, a_2) \\ R_2(a_2, a_3) \\ \dots \\ R_n(a_n, a_{n+1}) \end{cases} \qquad (2)$$

нужно заменить одним предикатом $P'(a_1, a_{n+1})$.

При объединении логов необходимо распознать подобные последовательности, содержащие полные и сокращенные наборы действий. Критерием подобия пары последовательностей операций является выполнение двух условий:

1) в первых предикатах первой и второй последовательностей первым аргументом является одна и та же переменная;

2) в последних предикатах первой и второй последовательностей вторым аргументом является одна и та же переменная.

Последовательностью может быть и единственный предикат. Схематически пример пары подобных последовательностей операций P_1 и P_2 можно представить так:

$$P_1: \quad (a_1) \xrightarrow{R_1} (a_2) \xrightarrow{R_2} (a_3)$$

$$P_2: \quad (a_1) \xrightarrow{R_3} (a_3)$$

Оператор пропуска (2) позволяет переходить от полного к сокращенному набору.

В-третьих, сокрытие отдельных ветвей процесса и пропуск операций приводит к изменению последовательности действий процесса. Отсюда возникает задача изменения последовательности действий, что может быть решено с помощью соответствующего оператора. Однако произвольная перестановка операций изменяет модель процесса. Поэтому мы ограничимся переключением между ограниченным набором возможных последовательностей операций, удовлетворяющих признаку подобия, описанному выше.

При объединении логов первоначально выполняется формирование конечных наборов возможных последовательностей для каждой пары действий, имеющей более одного варианта последовательностей операций от первого действия к последнему. Такие наборы формируются попарным сравнением по признаку подобия.

Затем оператор изменения последовательности действий позволяет переходить от одного набора к другому из множества допустимых:

$$P^* \in \{P_1, P_2, ..., P_n\}. \tag{3}$$

В-четвертых, избыточность полной модели процесса можно уменьшить путем упрощения базовых действий. Рассмотрим такое упрощение по отдельным элементам процесса.

Последовательное выполнение действий процесса может быть строгим и нестрогим. При нестрогой последовательности второе действие может начинаться после начала первого, т.е. допустимы варианты P_1 и P_2 фрагментов модели:

$$P_1: \quad (a_1) \xrightarrow{R_1} (a_2) \xrightarrow{R_2} (a_3)$$

$$P_2: \quad (a_1) \xrightarrow{R_3} (a_2) \xrightarrow{R_2} (a_3)$$

Однако первое не может быть начато позже начала второго. Это условие можно учесть, введя в предикатную модель (или логическую сеть) дополнительный предикат второго порядка T, задающего допустимую последовательность выполнения каждого действия (предиката модели):

$$T(P_1, P_2, ..., P_n). \tag{4}$$

При строгой последовательности накладывается дополнительное ограничение – выполнение второго действия допускается только после полного завершения первого. Упрощение данного элемента сводит нестрогую последовательность к строгой. Формально это задается таблицей истинности предиката T.

Параллельное выполнение действий процесса фактически расширяет нестрогую последовательность, поскольку для пары параллельных действий второе действие может начаться после начала первого, также и первое может начаться после начала второго. Очевидно, что параллельное выполнение упрощается до нестрогого последовательного и, затем, до строгой последовательности.

Циклическое выполнение действий предусматривает многократный повтор одной и той же последовательности. При этом задается либо количество повторов,

либо условие останова. Поэтому упрощение цикла ограничивает количество повторений, либо сводит цикл к одному повторению.

Контроль циклического выполнения действий можно реализовать введением в предикатную модель (логическую сеть) еще одного вида предиката второго порядка C_i для каждого i-го цикла. Аргументами предикатов второго порядка C_i являются, кроме предикатов i-го цикла, еще две переменных: n – количество повторов, z – условие останова цикла. Нестрогая последовательность внутри цикла также сводится к строгой, как описано выше.

Последний базовый элемент процесса – выбор, исключающий (XOR) или неисключающий (OR). Неисключающий выбор упрощается сведением его от оператора «ИЛИ» к оператору «И».

Дальнейшее возможное упрощение – сведение к последовательности операций.

Исключающий выбор сводится непосредственно к последовательности операций выбором одной из возможных ветвей процесса.

Выводы. В работе предложен подход к построению модели гибкого процесса методами интеллектуального анализа процессов с применением логических сетей. Для реализации данного подхода рассмотрен список типовых элементов и предложены операторы настройки элементов гибкого процесса. Главное отличие предложенного похода подхода состоит в том, что применение операторов настройки позволяет адаптировать модель гибкого процесса как статически, так и динамически. Также при динамической адаптации модели для усовершенствования процесса могут учитывается знания и опыт персонала, выполняющего процесс. Автор признателен д.т.н. А.В. Чехонадских за полезные замечания.

Список литературы:

1. W.M.P. van der Aalst. Process Mining: Discovery, Conformance and Enhancement of Business Processes. Springer. – 2011. – 370 p.

2. Koryukin A.N., Chekhonadskikh A.V. Extreme root location of real polynomials and stabilization of 3-mass control system // Algebra and Model Theory 8/ Novos. State Techn. Univ.– Novosibirsk. – 2011. – P.19–39.

3. Воевода А.А., Корюкин А.Н., Чехонадских А.В. О понижении порядка стабилизирующего управления на примере двойного перевернутого маятника // Автометрия. – 2012. – Т. 48. – № 6.– С. 69–83.

4. Чехонадских А.В. Экстремальные расположения полюсов систем автоматического управления с регулятором пониженного порядка // Автоматика и телемеханика. – 2014. – № 10. – С. 6–24.

5. F. Gottschalk, W.M.P. van der Aalst, and M.H. Jansen-Vullers. Mining Reference Process Models and their Configurations. OTM 2008 Workshops.– volume 5333 of Lecture Notes in Computer Science/Berlin Heidelberg. –Springer Verlag. – 2008. – P. 263–272.

6. J.C.A.M. Buijs, M. La Rosa, H.A. Reijers, B.F. Dongen, and W.M.P. van der Aalst. Improving Business Process Models using Observed Behavior// In Proceedings of the Second Intern. Symposium on Data-Driven Process Discovery and Analysis.– LNBIP. Springer. – 2013.

7. J.C.A.M. Buijs, B.F. van Dongen, and W.M.P. van der Aalst. On the Role of Fitness, Precision, Generalization and Simplicity in Process Discovery. In Proceedings of Coop IS. LNCS. Springer. – 2012.

8. M. Rosemann, W.M.P. van der Aalst. A Configurable Reference Modeling Language. Information Systems, T.1. –№32. Репин В., Елифиров В. Процессный подход к управлению. Моделирование бизнес-процессов. М.: Стандарты и качество. – 2008. – 196 с.

9. F. Gottschalk,W.M.P. van der Aalst, M.H. Jansen-Vullers. Merging Event-driven Process Chains. OTM 2008, Part I, CoopIS, volume 5331 of Lecture Notes in Computer Science. Berlin Heidelberg. Springer Verlag. – 2008.– P. 418–426.

10. B. van Dongen, W.M.P. van der Aalst. Multi-Phase Mining: Aggregating Instances Graphs into EPCs and Petri Nets. In Proceedings of the Second International Workshop on Applications of Petri Nets to Coordination, Workflow and Business Process Management. Florida International University.– Miami. FL. USA. – 2005. – P. 35–58.

11. S. Uchitel, M. Chechik. Merging Partial Behavioural Models. SIGSOFT Software Engineering Notes. – 29 (6). – 2004. – P. 43–52.

12. La Rosa, M. Dumas, R. Uba, R. Dijkman. Business Process Model Merging: An Approach to Business Process Consolidation. ACM Transactions on Software Engineering and Methodology. – 2012. – № 22 (2).

13. Dijkman, R., Dumas, M., van Dongen, B., Uba, R., and Mendling, J. Similarity of business process models: Metrics and evaluation. Information Systems. – 2011. V. 36 (2). – P. 498–516.

14. La Rosa M., Dumas M., Uba R., Dijkman. Merging business process models. In Proceedings of CoopIS. LNCS. – Springer Reijers – 2010.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УЛИЧНО-ДОРОЖНОЙ СЕТИ КИРОВСКОГО РАЙОНА ГОРОДА ТОМСКА СРЕДСТВАМИ ППП «ANYLOGIC 7»

В.Г. Ротарь, к.т.н., доц.,
Н.А. Стекленев, магистрант гр. 8КМ31
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. (923)-612-34-94
E-mail: nas.yrg@gmail.com

Введение. В последние десятилетия во многих крупных городах исчерпаны или близки к исчерпанию возможности экстенсивного развития транспортных сетей. Конечно один из вариантов решения проблемы – это полная модернизация и реконструкция улично – дорожной сети города, однако стоимость данного проекта не по карману городскому бюджету. Поэтому особую важность приобретает оптимальное планирование сетей, улучшение организации движения, оптимизация системы маршрутов общественного транспорта [1]. Решение таких задач невозможно без математического моделирования транспортных сетей. Главная задача математических моделей – определение и прогноз всех параметров функционирования транспортной сети, таких как интенсивность движения на всех элементах сети, средние скорости движения, задержки и потери времени и т.д.

Выбор среды моделирования. Транспортные модели делятся на математические и имитационные. Первые оперируют известными законами движения транспорта, представленными в виде формул, систем уравнений и т.п.

Вторые имитируют движение отдельных транспортных средств, поведение водителей, работу светофоров и т.п. На практике же чаще применяется некая смесь математических и имитационных моделей [1].

Системы транспортного моделирования на макроуровне (страна, город, микрорайон) оперируют демографическими данными, понятиями «граф дорог», «зона притяжения», «транспортный спрос и предложение». В них заложены данные о проценте использования автомобилей населением, о пропускной способности улиц, о количестве парковочных мест у торговых центров [2]. Макромодель использует в основном математические методы моделирования и пытается ответить на вопросы: «а зачем и куда все едут?», «а хватит ли пропускной способности улиц, чтобы всех обслужить?», «а что будет, если эту улицу перекрыть?» и т.п.

Микромодели оперируют конкретными объектами из «реального мира» – регулируемый перекресток, транспортная развязка, сеть улиц, автомобиль. При этом микромодель «знает» о количестве полос движения, о наличии подъемов/спусков, о характеристиках двигателей автомобилей, о правилах движения и остановки. Чтобы микромодель заработала на полную мощность, ей на вход необходимо подать информацию из макромодели [2]. Если данные макроуровня верны, микроуровень позволяет с высокой точностью имитировать реальный транспортный поток.

Таким образом к среде моделирования были предъявлены высокие требования. Для моделирования был выбран продукт AnyLogic 7, так как он поддерживает все три известных метода моделирования (Системная динамика, Дискретно-событийное и Агентное моделирование). AnyLogic позволяет комбинировать все разные подходы к имитационному моделированию, что в дальнейшем позволит перейти от моделирования на микро уровне к макро уровню без потери данных и экономя большое количество времени.

Моделирование. Для построения модели были необходимы данные об интенсивности транспортного потока в часы пик. По предварительной статистике от яндекс.пробки были определены часы пик для каждого узла. Далее в течении двух недель в будние дни (понедельник, среда, пятница) собирались данные об интенсивности транспортного потока, которые представляют собой количество транспортных средств, проезжающих через узел в определенном направлении, в единицу времени (тс/мин) [3].

Собранные ранее данные использовались для построения моделей. Пример внесения полученных ранее данных в модель показан на рисунке 1.

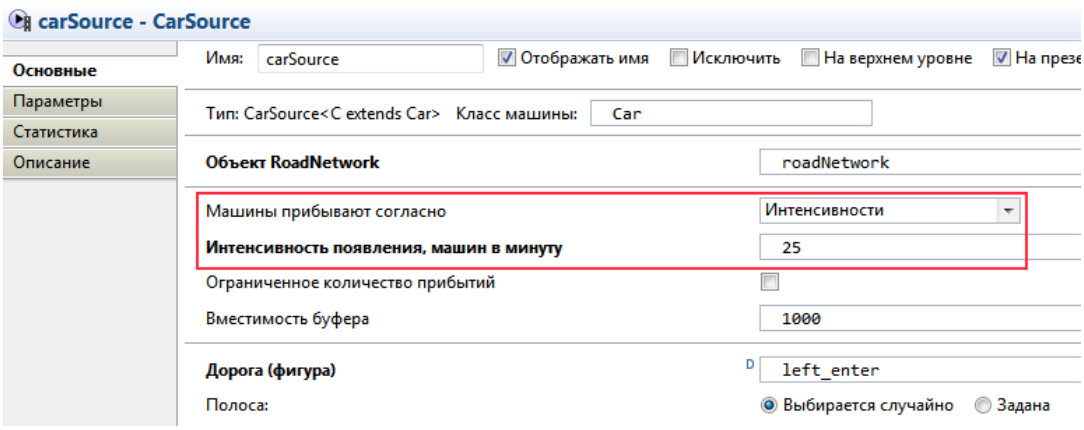


Рис. 1. Диаграмма состояний светофора.

Одним из проблемных узлов является транспортное кольцо на пересечении улиц: Нахимова, Красноармейская и Елизаровых (рисунок 2). Основной проблемой данного узла является то, что в отсутствии разметки водители двигаются в 2 ряда, тогда как дорожное полотно позволяет двигаться в 3 ряда [4]. Также причиной сужения проезжей части на улице Нахимова является неправильная парковка автомобилей перед транспортной развязкой.

В модель была внесена 3я полоса, которая позволяет выполнять поворот направо из крайней правой полосы, независимо от основного кругового движения. Также в соответствии с правилами дорожного движения (п. 8.5) выезд на круговое движение осуществляется с любой полосы, а съезд (поворот направо) из крайнего правого положения [4]. Однако если присутствует знак «Направление движения по полосам» с соответствующим указанием, то поворот направо может быть выполнен и из 2го ряда, что собственно и было смоделировано.

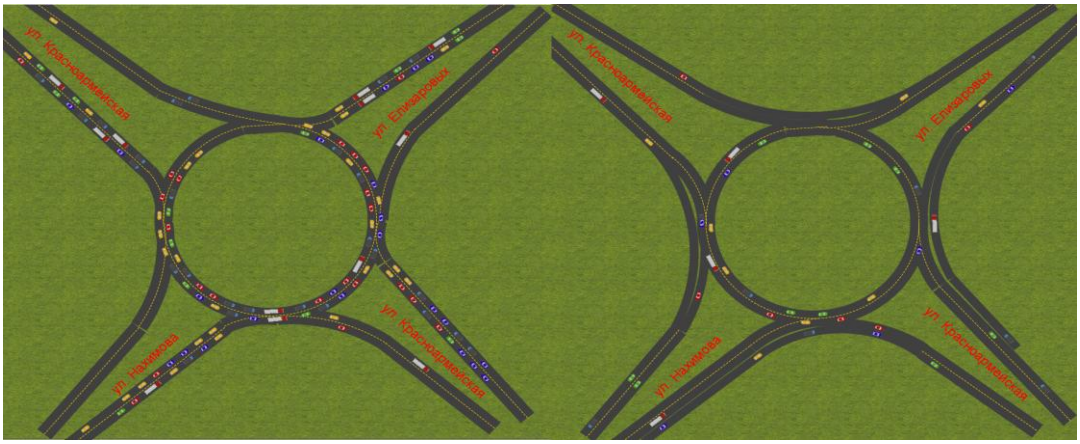


Рис. 2. Модель транспортного кольца до и после модернизации.

Заключение. Таким образом, в результате создания модернизированной модели данного узла удалось увеличить пропускную способность на 23% по модельной статистике. В данной статье показан только один из моделированных узлов. В ходе всей работы были созданы модернизированные модели всех узлов кировского района. Собранные данные готовы к передаче в госавтонадзор, ГИБДД и администрацию города Томска.

Список литературы:

1. А. В. Вельможин, В. А. Гудков, Л. Б. Миротин. Теория транспортных процессов и систем: учебник для вузов. – М.: Транспорт, 1998. – 167 с.
2. Семенов В.В. Смена парадигмы в теории транспортных потоков – Препринт ИПМ № 46, Москва, 2006 / Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша.
3. Карпов Ю.Г. Имитационное моделирование систем. Введение в моделирование с AnyLogic 5. – СПб: БХВ-Петербург, 2006. – 400 с.
4. Кременец Ю.А. Технические средства организации дорожного движения. – Москва, ИКЦ «Академкнига», 2005. – 279 с.

СОЗДАНИЕ ПРОГРАММЫ, ПОЗВОЛЯЮЩЕЙ РЕГУЛИРОВАТЬ ПРОЦЕСС ЗАТИРАНИЯ СУСЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ HERMS ТЕХНОЛОГИИ

Е.В. Столов, студент гр.072А,
Е.А. Тетерин, студент гр.8Т21
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(3822)-444-555
E-mail: evs7194@gmail.com, badscrool@gmail.com

Введение. В процессе затирания сусла необходимо поддерживать определенные температурные паузы для необходимой ферментации, которые отражены на рисунке 1.[1] Одна из наиболее популярных технологий, позволяющих обеспечивать необходимые паузы в процессе приготовления сусла в пивоваренном производстве, является HERMS технология. HERMS технологии (Heat Exchange Recirculating Mash System система рециркуляционного теплообмена для сусла). Метод характеризуется рециркуляцией сусла снизу вверх по змеевику, а поддержание температуры или нагревание обеспечивается за счет горячей воды, в которой и расположен змеевик.

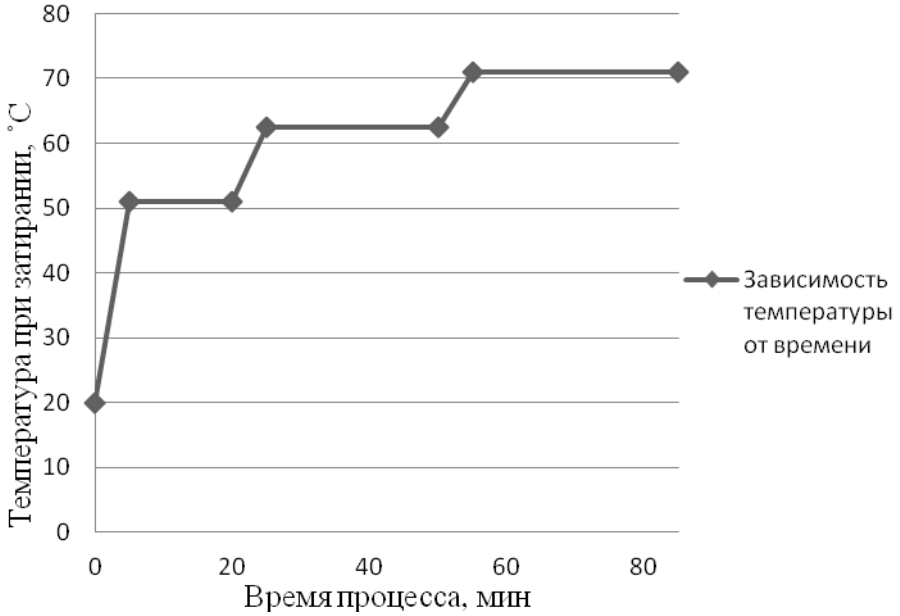


Рис.1. График температурных пауз в процессе затирания.

Приготовление сусла в HERMS системах происходит в первых 2 контейнерах, в одном из которых находится нагревательный элемент, за счет которого происходит повышение температуры во втором контейнере путем постоянной циркуляции сусла. Сусло проходит через теплообменник. Забор и подача сусла происходят с помощью насоса. Мощность насоса, связывающего 2 контейнера, регулируется в зависимости от градиента разности желаемой и действительной температуры в контейнере.[2] В этом случае вода в контейнере с нагревательным элементом обычно хранится на несколько градусов выше заданной температуры затора, чтобы минимизировать время, необходимое для нагрева сусла. Датчики температуры, как правило, помещают в проточную линию сусла сразу за теплообменником.

Основная часть. На рисунке 2 схематично изображена установка, представляющая из себя HERMS пивоварню. Наиболее интересным представляется 1 процесс: ферментация исходного солода в условиях строгих температурных пауз. Под действием насоса из нижней части второго сосуда сусло поступает в змеевик первого сосуда, и, нагреваясь, на выходе снова возвращается в первый сосуд. Помимо нагрева, дополнительно обеспечивается процесс перемешивания, что облегчает работу пивовара.

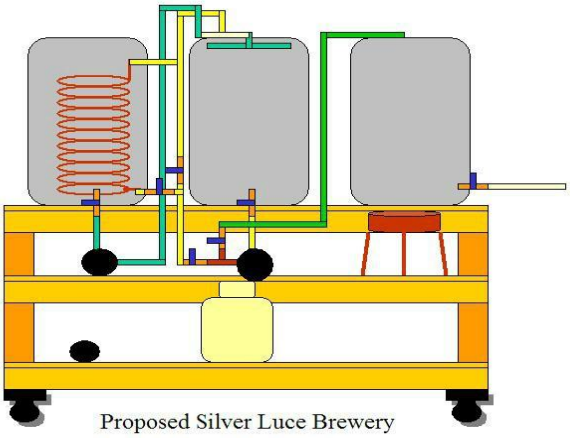


Рис. 2. Схема HERMS пивоварни, предоставленная Silver Luce Brewery.

Принцип работы системы рециркуляционного обмена может быть представлен в виде блок-схемы для последующий ее реализации в виде математической модели.

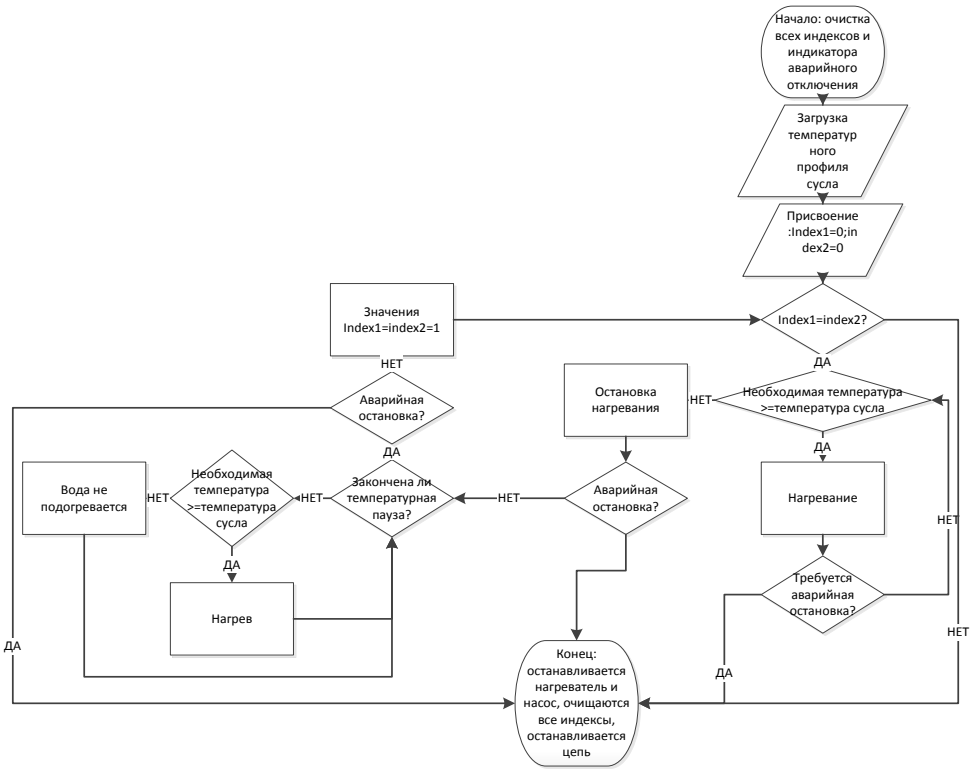


Рис. 2. Блок-схема программы.

Такая программа реализована в среде LabVIEW, которая является популярной платформой для программирования на графическом языке «G» фирмы National Instruments, основанном на архитектуре потоков данных [3]. Также, часть программы (например: работа насоса) реализована на языке VHDL – языке описания аппаратуры интегральных схем. Применение двух языков позволяет сгладить недостатки и расширить возможности программы, а связь между ними осуществляется с помощью IP блока в FPGA (программируемая пользователем вентильная матрица).[4]

Рассмотрим подробнее реализацию частей на каждом, из языков программирования.

В модели насос управляются посредством LabVIEW на основе информации, получаемой с терморезистора PT100. Поэтому сначала берется из источников и задается в программе таблица зависимости сопротивления от температуры в градусах Цельсия. Для наглядности, выражение для данной зависимости берется не в виде удобной формулы, но для наглядности выражено графически. Дальнейшее действие программы описывается по пунктам:

1. «Read Array»: программа получает необходимую информацию о требуемом температурном профиле сусла, а также информацию о температурных паузах из отдельного текстового документа;
2. «Comparison»: сравнивается уставка и фактическая температура, на этом же этапе начинается вывод графика зависимости температуры от времени;
3. если в результате сравнения температура сусла оказалась выше температуры воды первого сосуда, то идет стадия «Start heating and pumping»;
4. когда на стадии «Comparison» температура сусла ниже температуры нагревающей воды 1 сосуда модель переходит на стадию «Stop heating»;
5. «Start timer»: данный этап – самый главный этап программы. Внутри схемы данного этапа есть структура поддержания температуры, а также таймер, который позволяет остановить действие части программы в момент, когда время температурной паузы закончится. На данном этапе возникают проблемы прерывания цикла, но они решаются вводом «локальной переменной»;
6. «Increase the index»: на этом этапе берутся новые значения необходимой температуры сусла, а индексы 1 и 2 повышаются на 1;
7. «Finished»: здесь происходит либо естественная остановка программы при отсутствии следующих значений в исходном файле, либо аварийная остановка, которая предусмотрена на нескольких тапах программы.
8. на последнем этапе происходит запись полученных данных в файл конечных результатов.

Применение языка VHDL следующее. В реальной системе скорость мотора управляется разностью температур между водой и суслом, но в программной реализации система упрощена использованием широтно-импульсной модуляцией (PWM). Таким образом в системе имеется 3 входные величины: mclk, reset and motor. Mclk – сигнал таймера, reset – сброс, а motor – вектор от 7 до 0, задающийся вручную. Максимальная постоянная счётчика принята 255. В случае активации сигнала reset, выходная координата насоса pump обнуляется. В противном случае получаем 2 стадии: update и pwm. На первой (update) получаем входное значение от двигателя и команду перехода на вторую стадию (pwm). На второй стадии счетчик каждый раз повышается на 1 с каждым повышением уровня времени. По достижении значения величины motor выходной величине присваивается pump=1

(кроме случая начального состояния pump=0). Когда счетчик достигает значения 255 вновь происходит переход на стадию update.

Заключение. Таким образом, с помощью современных технологий многократно облегчаются процессы, которые раньше требовали высокого напряжения человеческих сил, ведь процесс затирания требует: перемешивания приготавливаемого сусла, контроля температуры. Для всего этого нужно постоянное присутствие человека, а HERMS пивоварня осуществляет все процессы приготовления сусла в автоматическом режиме. Еще одним плюсом является то, что работу установки можно задать с помощью сравнительно несложной программы. Модель реализуется в современных средах программирования, что и было описано в данной статье.

Список литературы:

1. Я. Дворский, К. Лензе Катехизис пивоваренной практики – ВАИ, Москва, 1928 – 278с.
2. Teterin E.A., Stolov E.A., Automated water heating process with LabVIEW // Applied Mechanics and Materials (in press).
3. Магда Ю.С. Практический курс для инженеров и разработчиков – ДМК Пресс, 2012 – 208 с.
4. Сергиенко А.М. VHDL для проектирования вычислительных устройств – ТИД «ДС»-208.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ СТЕПЕННОЙ ЖИДКОСТИ В КАВЕРНЕ МЕТОДОМ ГРАНИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.А. Пономарева, к.ф-м.н., доц.,
М.П. Филина, магистрант гр. 10408
В.А. Якутенок, д.ф-м.н., проф.,
Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36,
тел. (952)-155-21-82
E-mail*:* filina.mari@mail.ru

Численно решается задача о течении вязкой несжимаемой жидкости при малых числах Рейнольдса в квадратной каверне с подвижной верхней стенкой. Основными уравнениями для описания двумерного течения несжимаемой жидкости являются уравнения Стокса. В приближении ползущего течения (Re<<1), и при отсутствии массовых сил, уравнения движения имеют вид

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad i, j = 1, 2, \tag{1}$$

где $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij}$ – компоненты тензора напряжений, p – давление, δ_{ij} – символ Кронекера. На рис. 1 представлена область решения.

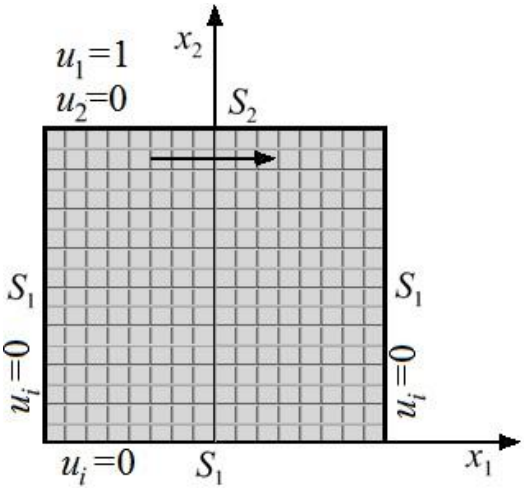


Рис. 1 Область решения (S_1 – твердая стенка, S_2 – подвижная стенка).

Для описания неньютоновского поведения жидкости выбран степенной закон, характеризующий зависимость вязкости от скорости сдвига

$$\tau_{ij} = 2\eta\dot{e}_{ij}, \tag{2}$$

где τ_{ij} – компоненты тензора вязких напряжений, $\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$ – коэффициент эффективной вязкости, k – показатель консистенции, n – индекс течения (показатель нелинейности), $\dot{\gamma} = \left(2\dot{e}_{ij}\dot{e}_{ji}\right)^{1/2}$ – обобщенная скорость сдвига, выраженная с точки зрения второго инварианта тензора скоростей деформаций, $\dot{e}_{ij} = 1/2\left(\partial u_i/\partial x_j + \partial u_j/\partial x_i\right)$ – компоненты тензора скоростей деформаций, u_i – компоненты вектора скорости, x_i, x_j – декартовы координаты. Степенной закон, также известный как модель Оствальда де-Вилля, описывает поведение псевдопластичных ($n<1$) и дилатантных ($n>1$) жидкостей. При $n=1$ имеем ньютоновскую жидкость, и показатель консистенции k совпадает с коэффициентом динамической вязкости.

Систему (1) необходимо дополнить уравнением неразрывности

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \tag{3}$$

и граничными условиями, которые состоят в задании компонент скорости на стенках каверны: на верхней подвижной стенке

$$u_1 = 1,\ u_2 = 0, \tag{4}$$

и на остальных стенках

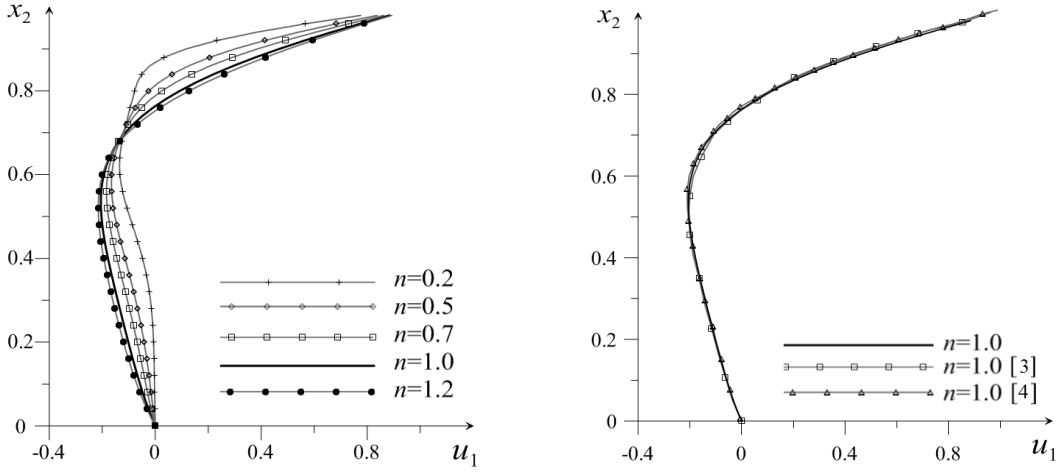
$$u_i = 0. \tag{5}$$

Таким образом, математическая формулировка задачи включает уравнения (1), (3) и граничные условия (4), (5).

Для численного решения поставленной задачи был применен непрямой метод граничных элементов. Согласно основным положениям данного метода [1], исходная система дифференциальных уравнений преобразуется в эквивалентную систему гранично-интегральных уравнений. Полученная система включает интегралы по границе, являющиеся сверткой фундаментальных сингулярных

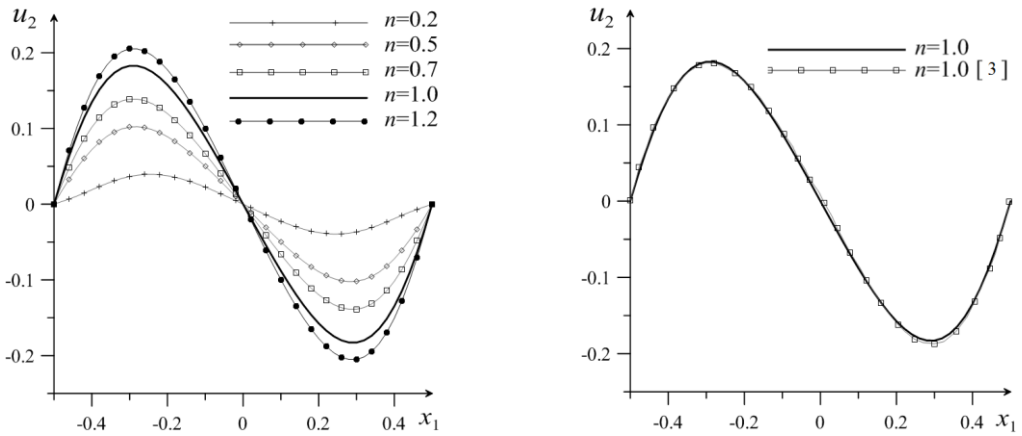
решений и фиктивных источников, распределенных по границе. При учете неньютоновского поведения жидкости система также включает интегралы по области, являющиеся сверткой фундаментальных сингулярных решений и фиктивных источников, распределенных внутри области. В результате дискретизации гранично-интегральных уравнений с использованием N постоянных элементов на границе и $N \times N$ постоянных ячеек в области имеем систему нелинейных алгебраических уравнений, для решения которой применяется метод простой итерации с использованием процедуры релаксации. Интегралы по внутренним ячейкам вычисляются численно с использованием квадратур Гаусса. Для вычисления интегралов по постоянным элементам используются аналитические выражения. Внутренние источники вычисляются численно на основе конечно-разностных схем [2].

В результате решения получена стационарная картина течения степенной жидкости в каверне с характерным формированием циркуляционной зоны. На рис. 2 а и 3 а соответственно изображены профили горизонтальной u_1 и вертикальной u_2 составляющих скорости для различных значений показателя нелинейности.



а) б)

Рис. 2. Профили горизонтальной составляющей скорости u_1 вдоль линии $x_1 = 0$.



а) б)

Рис. 3. Профили вертикальной составляющей скорости u_2 вдоль линии $x_2 = 0.5$.

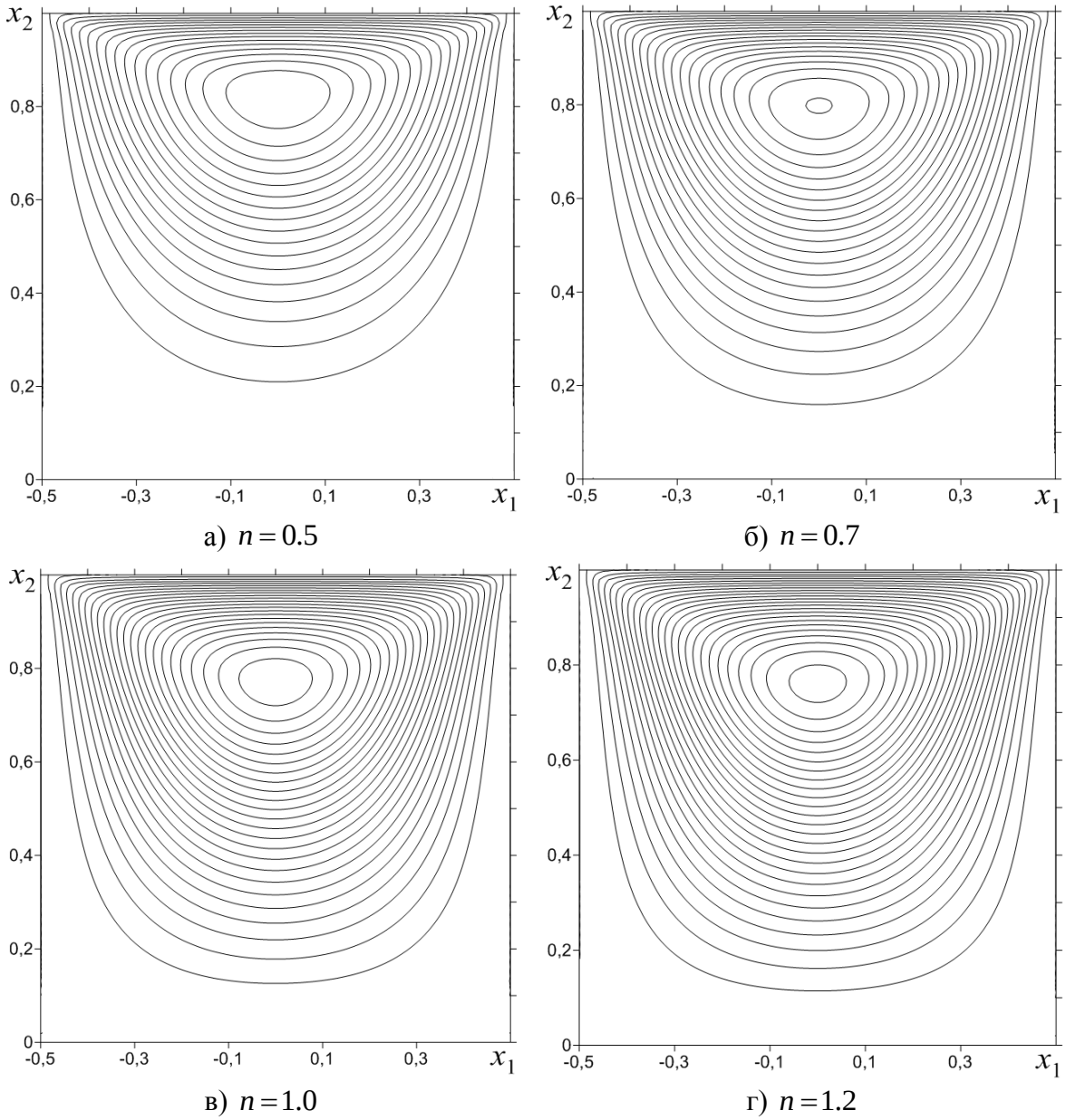


Рис. 4. Линии тока для различных значений показателя нелинейности: $n = 0.5$ (а), $n = 0.7$ (б), $n = 1.0$ (в), $n = 1.2$ (г).

На рисунке 2 *б* и 3 *б* представлено сравнение полученных данных с результатами других исследователей [3, 4] для случая ньютоновской жидкости. В литературе превалируют данные исследований, проведенных при больших числах Рейнольдса [5, 6]. Для ползущих течений результатов практически нет.

На рисунке 4 представлены изолинии функции тока для значений $n = 0.5,\ 0.7,\ 1.0$ и 1.2. Основной вихрь смещается к верхней стенки при уменьшении значения показателя нелинейности. Это также можно заметить из рисунка 5, на котором приведена зависимость продольной координаты центральной точки основного вихря от величины показателя нелинейности.

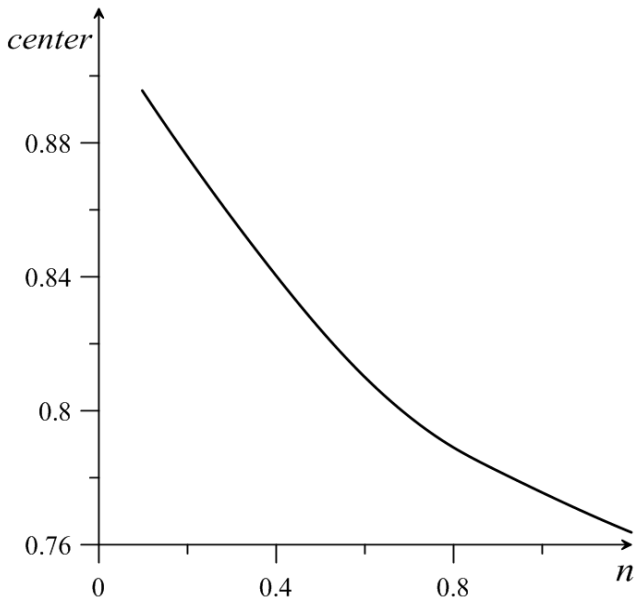


Рис. 5. Зависимость продольной координаты центральной точки основного вихря от n.

Таким образом, проведено численное моделирование течения степенной жидкости в квадратной каверне при малых числах Рейнольдса. Результаты, полученные для ньютоновской жидкости, показали хорошее согласование с данными, опубликованными в литературе.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 12-08-00313а) и Гранта Президента РФ (МК-3687.2014.1).

Список литературы:

1. Бреббия К., Теллес Ж., Вроубел Л., Методы граничных элементов. – М.: Мир, 1987. – 524 с.

2. Ponomareva M.A., Filina M.P., Yakutenok V.A. The indirect boundary element method for the two-dimensional pressure- and gravity-driven free surface Stokes flow // WIT Transactions on Modelling and Simulation. – 2014. – Т. 57. – С. 289-304.

3. Liu M. B., W. P. Xie, G. R. Liu. Modeling incompressible flows using a finite particle method // Applied Mathematical Modeling. – 2005. – Т. 29. – С. 1252–1270.

4 Shamekhi A., Aliabadi A. Non-Newtonian lid-driven cavity flow simulation by mesh free method // ICCES. – 2009. – Т.11. – №.3. – С. 67-72.

5. Lashckarbolok M., Jabbari E. Collocated Discrete Least Squares (CDLS) meshless method for the simulation of power-law fluid flows // Scientia Iranica. – 2013. – № 20 (2). – С. 322-328.

6. Li Q., Hong N., Shi B. and Chai Z. Simulation of Power-LawFluid Flows in Two-Dimensional Square Cavity Using Multi-Relaxation-Time Lattice Boltzmann Method // Commun. Comput. Phys. – 2014. – Т.15. – № 1. – С. 265-284.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМЕ ЧАСТИЦА-ПОДЛОЖКА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Б.С. Зенин, к.ф.-м.н., доцент,
Ю.А. Храпковская, студент гр. 4БМ31
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30
тел.(3822) 56-41-14
E-mail: ylia-kallipso@mail.ru

Современное машиностроение предъявляет к материалам особые требования. Это связано с повышенными нагрузками на детали машин и механизмов, поэтому практически все детали при их изготовлении включают в себя обязательный этап дополнительной поверхностной обработки. Среди активно используемых технологий упрочнения поверхности методы газотермического напыления покрытий представляют несомненный интерес [1].

Напыление покрытия на поверхность детали представляет собой процесс нанесения с помощью высокотемпературной скоростной струи дисперсного порошка или капель расплавленного напыляемого материала, осаждающегося на основном металле при ударном столкновении с его поверхностью. Качество газотермических покрытий, в значительной степени зависит от адгезии напыляемых частиц. Величина адгезии определяется целым рядом условий, среди которых теплофизические условия играют ведущую роль. Таким образом, можно считать, что образование прочной связи частицы с подложкой происходит в результате термически активируемого процесса химического взаимодействия материалов частицы и основы в контакте [2]. В качестве характеристики термического процесса взаимодействия частицы с подложкой можно рассматривать термический цикл в контакте (рис. 1), который показывает изменение температуры со временем. Время t_0 , которое соответствует времени кристаллизации расплавленной частицы на подложке, обеспечивает наибольший прогрев поверхностного слоя подложки.

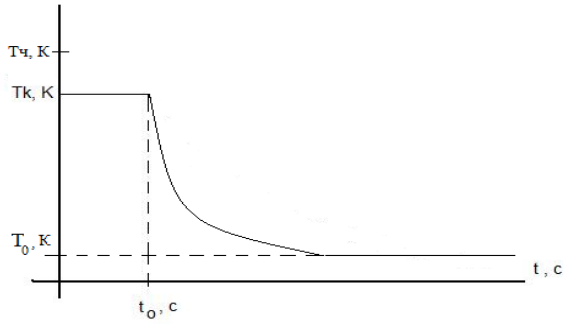


Рис. 1. Термический цикл в контакте напыленная частица – подложка.

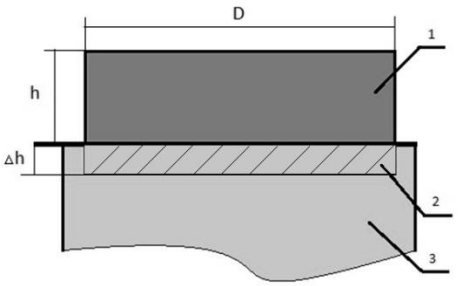


Рис. 2. Схема формирования сплета: 1 – сплет, 2 – «горячий» слой, 3 – подложка.

Цель настоящей работы – рассмотреть характер распределения тепловой энергии и провести ее количественную оценку в системе напыленная частица – подложка в момент завершения кристаллизации частицы. В общем случае можно рассматривать четыре варианта условий взаимодействия движущейся со скоростью v частицы с подложкой (А):

$T_ч > T_{m\,ч}$ (частица расплавлена и перегрета, $T_ч = T_{m\,ч} + \Delta T$)

$T_ч = T_{m\,ч}$ (частица расплавлена)
$T_ч = T_{m\,ч}$ (частица не расплавлена)
$T_ч < T_{m\,ч}$ (частица не расплавлена, $T_ч = T_{m\,ч} - \Delta T$),

Здесь $T_{m\ ч}$ – температура плавления частицы. В соответствии с законом сохранении энергии запишем уравнение баланса энергии в системе частица-подложка до и после столкновения

$$W_к + Q_{T0ч} = Q_ч + Q_п + \Delta W \qquad (1)$$

где $W_к$ - кинетическая энергия частицы в момент встречи ее с подложкой, $Q_{T0ч}$ - тепловая энергия аккумулированная в напыляемой частице, $Q_ч$ - тепловая энергия, сохраняемая в частице к моменту полной кристаллизации, $Q_п$ - тепловая энергия, переданная в подложку, ΔW – потери энергии.

Пренебрегая потерями ΔW и считая, что кинетическая энергия переходит в тепло, будем рассматривать уравнение (1), как уравнение теплового баланса, слагаемые которого для каждого из четырех вариантов (А) определяются отдельно. Учитывая важную роль поверхности в создании адгезионной связи покрытия с основой, выделим в подложке поверхностный слой, температура которого отличается от контактной температуры (рис. 2) не более чем на 30^0, и назовем его «горячим» слоем. С учетом принятых допущений и условий для варианта (2А) уравнение теплового баланса можно представить в виде

$$W_к + Q_{Tч} + Q_L = Q_ч + Q_{гсл} + Q_{ост}, \qquad (2)$$

где $Q_{Tч}$ – энергия, определяемая температурой нагрева частицы, Q_L- скрытая теплота кристаллизации, $Q_{гсл}$ - энергия в «горячем» слое подложки, $Q_{ост}$ - остаточная энергия, передаваемая в объем подложки.

Преобразуем уравнение (2) к виду, удобному для расчета

$$(m_ч \cdot v^{2)} / 2 + C_ч \cdot m_ч (T_{пл} - T_0) + L \cdot m_ч = C_ч \cdot m_ч (T_{срч} - T_0) + m_{гсл} C_п (T_{ср\,гсл} - T_0) + m_{ост} C_п (T_{ср\,ост} - T_0) \qquad (2а)$$

где $m_ч$, $m_{гсл}$, $m_{ост}$, $T_{срч}$, $T_{ср\ гсл}$, $T_{ср\ ост}$ – массы и средние температуры частицы (сплета), горячего слоя и остального объема подложки соответственно.

Материалы основы и покрытия, условия напыления. В качестве модельных материалов при проведении численных расчетов были выбраны для подложки – железо, для напыляемой частицы – никель, вольфрам и алюминий. Теплофизические характеристики материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Теплофизические характеристики материалов.

Материал	$T_п$, *К*	ρ_o, *кг/м*^{3}	*С, Дж/кг·К*	*L, Дж/кг·10*^{3}
Fe	1810	7870	432,9	276
W	3693	19300	269	185
Ni	1728	8900	364	305
Al	933	2702	903	393

Расчет проводили для следующих условий: диаметр частицы D=0,1·10^{-3} м; скорость v = 100 м/с; температура подложки T_0 = 300 К; температура частицы $T_ч = T_{пл}$.

Распределение температуры в подложке в момент полной кристаллизации частицы для определения толщины «горячего» слоя при заданном ΔT = 30^0 получено с помощью компьютерной программы CRISTALL [3,4].

Результаты расчетов. Необходимые для расчетов по формуле (2а) данные для выбранных материалов и заданных условий напыления представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики системы частица-подложка при формировании сплета.

Материал	S, $м^2 \cdot 10^{-18}$	$h_{гсл}$, $м \cdot 10^{-7}$	$m_ч$, $кг \cdot 10^{-9}$	$m_{гсл}$, $кг \cdot 10^{-15}$	$m_{ост}$, $кг \cdot 10^{-10}$	$T_{срч}$, K	$T_{ср\ гсл}$, K	$T_{ср\ ост}$, K
W	1,99	2,19	10,1	1,35	3,53	3246	2784	1534
Ni	1,72	3,1	4,6	1,92	4,53	1561	1379	832
Al	0,11	5,27	1,4	3,26	7,72	879	811	548

При получении этих данных принимали, что частица после деформации затвердевании принимает форму цилиндра (сплет) высотой h и диаметром D, S – площадь контакта сплета с подложкой. Тепловой поток нормален к поверхности, объем «горячего» и нагретого слоя определяется контактной площадью S и соответствующей глубиной прогрева подложки $h_{гсл}$. Результаты расчета составляющих теплового баланса (2) представлены в таблице 3.

Таблица 3. Распределение энергии в системе частица-подложка при кристаллизации сплета.

Материал	$W_к$, Дж·10^{-5}	Q_T, Дж·10^{-3}	Q_L, Дж·10^{-3}	$Q_ч$, Дж·10^{-3}	$Q_{г\ сл}$, Дж·10^{-10}	$Q_{ост}$, Дж·10^{-3}
W	5,05	9,21	1,86	5,42	9,14	5,72
Ni	2,33	2,42	1,42	2,14	7,74	1,73
Al	0,71	0,81	0,56	0,74	0,59	0,63

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что при выбранной скорости v=100 м/с состояние частицы перед столкновением с подложкой определяется в основном тепловой энергией Q_T, величина которой зависит от температуры плавления материала частицы. В ряду *W, Ni, Al* эта составляющая энергии частиц возрастает в ≈10 раз. Доля кинетической энергии частиц рассматриваемых материалов составляет 0,45% (W), 0.52% (Ni), 3.38% (Al) 3,38 % от начальной энергии частицы.

Распределение энергии в системе частица-подложка к моменту затвердевания частицы (максимальный прогрев подложки) показывает, что основная доля энергии распределяется между сплетом и общим объемом нагретой части подложки. На долю «горячего» слоя, ответственного за образование адгезионной связи покрытия с основой, приходится для исследуемых материалов лишь малая доля от общей энергии.

На основании полученных данных можно определить эффективность процесса напыления Э для выбранных материалов и заданных условий напыления, результаты представлены в таблице 4.

$$Э = ((W_к + Q_{Tч} + Q_L) / Q_{гсл}), \quad (3)$$

Таблица 4. Энергетическая характеристика процессов напыления для разных материалов.

Материал	$W_к + Q_{Tч} + Q_L$, $Дж \cdot 10^{-3}$	$Q_{гсл}$, $Дж \cdot 10^{-10}$	$Э$, 10^{-7}
W	11,14	9,15	1,22
Ni	3,87	7,74	0,49
Al	1,36	0,59	2,26

Как показали проведенные расчеты, эффективность процесса напыления, т.е. доля энергии, которая обеспечивает формирование адгезионных связей на контактной границе, оказывается чрезвычайно мала. Это связано с большими потерями энергии на сопутствующие процессы: нагрев газа, оборудования, потери на излучение и др.

Для повышения качества газотермических покрытий (увеличения адгезии) в настоящее время широко используются различные способы ввода дополнительной энергии в поверхностный «горячий» слой подложки (энергетическая активация) – дробеструйная обработка, предварительный подогрев напыляемой поверхности, увеличение скорости напыляемых частиц, использование экзотермических порошков и др.

Список литературы:

1. Борисов Ю.С., Борисова А.Л. Плазменые порошковые покрытия. – К.: Техника, 1986. – 204 с.
2. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напыления. Теория, технология и оборудование. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1992. – 432 с.
3. Митюшова Ю.А., Зенин Б.С. Сравнительный анализ адгезионных и когезионных связей газотермических покрытий. Труды Xl Всероссийской школы-семинара с международным участием. Томск. НИ ТПУ. – 2011. С. 137–142.
4. Храпковская Ю.А. , Зенин Б.С. Энергетическая активация атомов подложки при формировании газотермического покрытия // Современные материалы, техника и технологии в машиностроении: Сборник материалов международной конференции. – 2014. – Т. 1. – С. 22–25.

Научное издание

ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

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

ВТСНТ - 2015

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка *А.П. Зыкова*
А.М. Богдан
Н.В. Мартюшев

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 30.03.2013 Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 54,44. Уч.-изд.л. 49,23.
Заказ 200. Тираж 200 экз.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru