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
II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием
«Высокие технологии в современной науке и технике»

ВТСНТ - 2013

27–29 марта 2013 г.

В двух томах

Том 2

Томск 2013

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

Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике». В 2 т. Т. 2 / под ред. В.В. Лопатина, А.Н. Яковлева; Томский политехнический университет. − Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. − 468 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
В.В. Лопатин, доктор физико-математических наук, профессор ТПУ;
А.Н. Яковлев, кандидат физико-математических наук, проректор-директор ИФВТ ТПУ.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013
© Обложка. Институт физики высоких технологий, 2013
В932

Оглавление

Секция 4. Химические и биотехнологии.

ОБРАЗОВАНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ
Е.В. Абдульменова, Е.Т. Ким 12
СИНТЕЗ 2-АЦИЛОКСИ ФЕНОЛГЛИКОЗИДА, СОДЕРЖАЩЕГО ОСТАТОК КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ
Д.Л. Аветян, Б.А. Родин, А.С. Буянкина 14
РЕАКЦИИ 1,1-ДИХЛОРОЛЕФИНОВ С ДИХЛОРКАРБЕНАМИ
Э.К. Аминова, А.В. Иванова, Э.А. Мустафина, А.Н. Казакова 16
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАФИНАТАХ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗНОЙ КРАТНОСТИ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА К СЫРЬЮ
С.А. Антонов, Ю.В .Еремина 18
ОБЕЗВОЖИВАНИЕ НЕФТИ НА ПРОМЫСЛАХ
Р.Ф. Ахметов, аспирант каф. НХТ 20
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА (ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)БИПИРИДИЛНИКЕЛЯ (I) И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИЯХ С ОЛЕФИНАМИ
А. И. Вильмс, И. А. Бабенко, ... 21
ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА
Ю. Р. Абдрахимов, А.Х. Басирова 26
БИОСОРБЦИЯ ИОНОВ УРАНА ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД
В.В. Боков 29
ДЕНАТУРАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ С ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ СУБСТРАТОМ
В.А. Бухтояров, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский. 31
МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СОЛОМЫ КУКУРУЗЫ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА
А.Л. Бычков, В.А. Бухтояров, О.И. Ломовский 33
РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МИКРООРГАНИЗМОВ С ВЫСОКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ
Е. С. Голубева, А.В. Брянская, Т.Н. Горячковская, С.Е. Пельтек 35
АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТЫ КАК НОВЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ СПОНТАННОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ
О. А. Гусельникова 39
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АРИЛИРОВАНИЯ СТИРОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРИЛ ДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ
Е.С. Дементьева, А.Г. Фефелова, П.С. Постников, М.Е. Трусова 42
ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ НА ОСНОВЕ ЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
А.И. Дмитриев. 45
KINETICS OF HYDROGEN-INDUCED DIRECT PHASE TRANSFORMATION IN Y_2FE_{17} NANOCRYSTALLINE MAGNETIC ALLOY
S.B. Rybalka, E.V. Dodonova, E.A. Kobetskaya 46
СИНТЕЗ АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ИОДСУЛЬФОКСОЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
А.А. Дроздова 51
1,1-ДИФТОРНАФТАЛИН-2(*1H*)-ОН В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА
Дян О.Т., Заикин П.А., Нефедов А.А., Фадеев Д.С. 54
ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА НПЗ ООО «ТОМСКНЕФТЕПЕРЕРАБОТКА»
И. А. Епифанова 56
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАН−ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ
А.А.Иванова, А.Т.Гильмутдинов. 59

ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ
А.М. Кинзин, А.Г. Осипенко, А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов 63
СИНТЕЗ ДИСТИРИЛАРЕНОВ В МИКРОВОЛНОВОМ РЕАКТОРЕ
Я. О. Кириченко..... 65
3,1-БЕНЗОКСАЗИНЫ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
С.А. Красько, С.Р. Иванова, Э.М. Батталов. 68
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРЕНДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ В ОТСУТСТВИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
Н.В. Крахалёва, М.А. Морозова..... 70
СИНТЕЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КОРИЧНЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ $PD(OAC)_2$
К.В. Кутонова 73
РАДИАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ
В.М. Ле, В.Д. Жевняк, В.Х. Пак, В.А. Невоструев. 76
ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ФЕРМЕНТАЦИОННОЙ СРЕДЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ БИОУДОБРЕНИЯ «АЗОЛЕН»
Т.Н. Леонтьева, Е.В. Кузина,..... 79
МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
И.О. Ломовский..... 81
ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПРОПАНА НА НАНОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
Маркова Е. Б., Красильникова О. К., Серов Ю. М..... 83
СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИОДИРОВАНИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АРЕНОВ, ПОЛУЧЕНИЕ П-ИОДФЕНИЛЖИРНЫХ КИСЛОТ
О.В. Матвеева..... 86
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА КОРЫ ОСИНЫ НА АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТОВ
Л. К. Мингажева 89
ДИХЛОРКАРБЕНИРОВАНИЕ 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ
Н.Н.Михайлова, А.Н. Казакова, А.С. Гусева 91
ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОТРУБЧАТЫХ ПОКРЫТИЙ TIO2, ДОПИРОВАННЫХ ФТОРОМ И АЗОТОМ
А.Н. Морозов, А.И. Михайличенко 94
РАЗРАБОТКА СОВРЕМЕННОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ
Ю.А. Муксунова..... 97
ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ МИКРООРГАНИЗМАМИ ШТАММА *OCHROBACTRUM SP.* ИБ ДТ-5.3/2
С.Р. Мухаматдьярова, Т.Ю. Коршунова, О.Н. Логинов. 100
СИНТЕЗ 6'(4-АЦЕТОКСИЦИННАМОИЛ) ГЛЮКОПИРАНОЗЫ
Нагорная М.О. 101
СИНТЕЗ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛАИ БЕНЗОКСАЗОЛА
Т. Т. Х. Нгуен..... 103
АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТЫ КАК N-ЭЛЕКТРОФИЛЫ В СИНТЕЗЕ 3-НИТРОФОРМАЗАНОВ
П.В. Петунин 106
МЕХНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА – РИСОВОЙ ЛУЗГИ
Е.М. Подгорбунских, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский 109
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИФЕНОЛОВ В РЕАКЦИЯХ ФОРМИЛИРОВАНИЯ
Д.В. Полтавец 112

ИЗО(ТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ –КООРДИНАЦИОННЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Е.В.Черкасова, Д.Н Продан 115
ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОТ К НОРБОРНЕНУ
Г.З. Раскильдина, Н.Г. Григорьева, С.С. Злотский 117
РАЗРАБОТКА БИОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ФЕРМЕНТОВ ЛИПАЗ
Ю. В. Самойлова, К. Н. Сорокина, М. А. Нуриддинов, А. С. Розанов 119
СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОТРУБКАМИ
А. С. Сатыбекова 123
НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ, ПОКРЫТЫЕ УГЛЕРОДОМ КАК СУБСТРАТ ДЛЯ КОВАЛЕНТНОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ БИОМОЛЕКУЛ
Н.С. Солдатова 125
ТЕХНОЛОГИЧНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТА ОСЕЛЬТАМИВИРА
Е.Г. Сонина, А.И. Калашников 128
СИНТЕЗ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ВИНИЛХЛОРИДОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНА
А. Ш. Сунагатуллина, Е. А. Филиппова, Р. Н. Шахмаев, В. В. Зорин. 130
НЕОЖИДАННАЯ ПЕРОКСИДАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, ПОКРЫТЫХ УГЛЕРОДОМ
Н.С. Сургутская 132
О ФТОРИРОВАНИИ 2,7-НАФТАЛИНДИОЛА И 7-МЕТОКСИ-2-НАФТОЛА РЕАГЕНТОМ SELECTFLUOR™
Д. В. Трофимова, П. А. Заикин 136
ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТОЛИПОСОМ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ИХ СТАНДАРТИЗАЦИЯ
О.Н. Трусова 138
МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ БУРОГО УГЛЯ
Т.С. Уразова, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский 141
ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТА НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ ОТ СТАРЕНИЯ И УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ
В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева 143
СИНТЕЗ РАЗЛИЧНЫХ АРИЛИОДОКСОЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
А.Э. Чаусова 145
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА ИЗ ОТХОДОВ СИБАЙСКОГО ФИЛИАЛА УЧАЛИНСКОГО ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА
Д.В. Четверикова, С.П. Четвериков, М.Д. Бакаева 148
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ
Е.Г. Шаполова, О.И. Ломовский. 151
МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕТОДА ТЕРМОВОЛЬЮМЕТРИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ДВОЙНОГО ГИДРАТА ТРИБУТИЛФОСФИНОКСИДА С МЕТАНОМ
А. Е. Шубников 155
МНОГОСЕКЦИОННАЯ СУШКА ГРАНУЛИРОВАННОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО СОРБЕНТА
Шулятников С.А., Овчинников Н.Л., Овчинников Л.Н. 158
СИНТЕЗ БЕНЗОИЛ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛЮКОЗЫ
М. А. Ключенко 161

Секция 5. Проблемы надежности машиностроения и машиностроительные технологии.

ПРОЦЕССЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПО НОВОЙ ДВУХСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ.
Б.С. Семухин, Л.М. Алтарева 166
ВЛИЯНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ
Г.Ю. Баимова 170
ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 30ХГСН2А
Богданов.О.А, Власов. И.В. 172
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКА СВМПЭ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ МАЛЫХ ДОЗАХ ОБЛУЧЕНИЯ
Бондаренко Я.А. 176
ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ МУФТ
А.В. Боровков, А.Е. Микулич 180
ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УЗЛОВ СОЧЛЕНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СТЕРЖНЕВЫХ СИСТЕМ
Ю.Ф. Буйницкая 182
АВТОМАТИЗАЦИЯ РАСЧЁТОВ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ С КОСЫМИ ЗУБЬЯМИ
А.Д. Букатин 184
ОБОРУДОВАНИЕ ПОГРУЖЕНИЯ ЗАБИВНЫХ СВАЙ
Всяких К. А. 187
РОЛЬ ПОВОРОТНЫХ МОД ДЕФОРМАЦИИ В УСТАЛОСТНОМ РАЗРУШЕНИИ ТИТАНА
М.Ю. Грошева, Т.Ф. Елсукова, Ю.Ф.Попкова 190
ФРАКТАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
Д.Х. Доржиев, А.А. Попов 195
РАЗВИТИЕ МЕТОДА СДВИГОВОЙ СПЕКЛ-ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ
С.В. Панин, А.В. Еремин, М.В. Бурков 197
ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ИОНАМИ TI^+ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОЙ ПОДЛОЖКИ НА АДГЕЗИЮ И ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ SI–AL–N
Нейфельд В.В., Калашников М.П., Жарков С.Ю., Пузанова К.С. 201
МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ ГОРНОШАХТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ
С. М. Журавский, Д. С. Карцев 205
ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАТЕЛЕЙ БУРОВОГО РАСТВОРА
О.П. Ивкина, А.В. Черемнов, Ан И-Кан 208
ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНА
М.А. Камзина, К.М. Бейсенбай 210
МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ СФЕРИЧЕСКИЙ ШАРНИР ГУКА СО СВОБОДНЫМ ТЕЛОМ.....
С.В. Каральников, В.В. Дюпин 214
ОЦЕНКА ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЯХ
А.Р.Кифятова, В.В.Кравцов 217
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6
О.К. Кичуткина. 221
ГИДРОУДАРНЫЕ БУРОВЫЕ МАШИНЫ.
Коровкин П.В. 224
АНАЛИЗ АВАРИЙНОЙ СИТУАЦИИ РАЗРЫВ ГЛАВНОГО ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ТРУБОПРОВОДА ДИАМЕТРОМ 500 ММ НА ТРЕТЬЕМ ЭНЕРГОБЛОКЕ КОЛЬСКОЙ АЭС.
И.И. Коростелева 228

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ
Д.В. Косолапов 232
СВЧ УСТРОЙСТВА АДАПТИВОГО ТИПА ДЛЯ ИНТЕСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ СНЕЖНО-ЛЕДЯНОЙ МАССЫ
М.С. Лапочкин, О.Г. Морозов 234
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НА ТИТАНОВЫХ ПОДЛОЖКАХ
Ю.В. Ли, А.А. Козулин, С.С. Кульков 239
НАДЕЖНОСТЬ РАБОТЫ ШЕСТЕРЕНЧАТЫХ НАСОСОВ
И.А. Массон 242
СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД
Массон И.А. 245
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ Х18Н10Т ПРИ КОМБИНИРОВАНИИ ПРОКАТКИ С ОБРАТИМЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ ВОДОРОДОМ
Е.В. Мельников, Е.Г. Астафурова 248
ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКЕ ТРУБ ИЗ СТАЛИ 15Х5М
В.А.Минкевич, П.Н.Бармин, А.М.Файрушин 251
ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА НЕПРЕРЫВНО-ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК СТАЛИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФАСОННОГО ПРОКАТА
Т.В. Морхат 253
ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ 38ХН3МФА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ
А.А. Мохнаткина 255
ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ИОНАМИ TI^+ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОЙ ПОДЛОЖКИ НА АДГЕЗИЮ И ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ SI–AL–N
Нейфельд В.В., Калашников М.П., Жарков С.Ю., Пузанова К.С. 258
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ
М.Б. Новоженин, А.Г. Лютов 262
ОСОБЕННОСТИ КАРТИН ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ
М.В. Надежкин, А.Г. Лунев, С.А. Баранникова, А.П. Павлов, Д.А. Косинов 266
СИСТЕМЫ НАБЛЮДЕНИЕ ЗА СТЫКОМ ПРИ СВАРКЕ
Полищук В.А. 271
ГИДРОИМПУЛЬСНЫЙ МЕХАНИЗМ КАК РАБОЧИЙ УЗЕЛ СВАЕБОЙНОЙ МАШИНЫ
А.В. Пономарев 274
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ АВТОМОБИЛЬНЫМ ТРАНСПОРТОМ
Ю. Р. Абдрахимов, А.В. Федосов, Д.Н. Прокина 277
ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА МОДИФИЦИРУЮЩИХ ЛИГАТУР AL-ZR И AL-TI, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ КОНСТРУКЦИОННОГО СПЛАВА АМГ10Ч
М.В. Резанова, Г.Г. Крушенко. 282
ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОРИСТОСТИ НА КАЧЕСТВО ОТЛИВОК СИЛОВЫХ АГРЕГАТОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
М.В. Резанова, Г.Г. Крушенко. 285
ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ ПОКРЫТИЯ ПРИ ХОЛОДНОМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ
Н.С. Ряшин, С.В. Клинков, И. Ядройцева, В.Ф. Косарев, И. Смуров 288
ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ЗАЩИТНУЮ СПОСОБНОСТЬ
Аль-Гаййим Сафаа Мохаммед Хуссеин, В.В.Кравцов. 292
ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ НЕЛИНЕЙНОЙ ЗАДАЧИ О НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ С ОТВЕРСТИЕМ
Е.М. Сигова 295

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННОГО СПЛАВА AL-40SN
А.Л. Скоренцев, Н.М. Русин, Е.А. Колубаев 299
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ ПРУТКОВ С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ.
А.Б. Скосырский, Е.Ф Дударев., А.Н. Табаченко 303
РЕИНЖИНИРИНГ КАК ФАКТОР ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЯ
Т.И. Терегулов**,** Г.Г. Халитов 306
ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ ГИДРОМЕХАНИКИ
Тырышкин Е.В. 309
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕЛЕМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ГИДРАВЛИЧЕСКИМ КАНАЛОМ СВЯЗИ ПРИ СОПРОВОЖДЕНИИ БУРЕНИЯ НАПРАВЛЕННЫХ УЧАСТКОВ СКВАЖИНЫ
Г.Г. Халитов, Т.И. Терегулов 313
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ МАТЕРИАЛА НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ FE-TI
Хисамутдинов Р.Ш., Мячин Ю.В. 315
РАЗРУШЕНИЕ БУРИЛЬНЫХ ТРУБ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АГРЕССИВНОЙ СРЕДОЙ
Р.Ф. Хусаинова. 320
ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСИЛИЯ ЗАЦЕПЛЕНИЯ КОНИЧЕСКОЙ ПЕРЕДАЧИ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ТЕЛАМИ КАЧЕНИЯ
А.В. Черемнов, Ф.Р. Алиев, Ан И-Кан 323
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СВАРКИ С ДВУХСТРУЙНОЙ ГАЗОВОЙ ЗАЩИТОЙ НА СВОЙСТВА И ГЕОМЕТРИЮ ШВА
Чинахов Д.А 327
ТАХОМЕТРИЯ ЧАСТОТЫ ДВИГАТЕЛЯ БУРИЛЬНЫХ МАШИН
П.Г. Юровский 332

Секция 6. Моделирование физико-химических процессов в современных технологиях

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФРОНТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В УСЛОВИЯХ СВС-СВАРКИ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ
К.А. Алигожина, ... 338
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ БИОСОВМЕСТИМОГО ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ
Г. М. Аникеева, А. Ю. Смолин 341
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ КИСЛОРОДНУЮ РЕЗКУ МЕТАЛЛОВ
Анисимова М. А. 345
ГЕНЕРАЦИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ВОРОНОГО
Е.Е. Батухтина, В.А. Романова. 347
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ЗАМКНУТОЙ ОБЛАСТИ
Н.С.Бондарева, М.А. Шеремет, ... 350
МНОГОУРОВНЕВЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ МЕЗОНАПРЯЖЕНИЙ
П.С. Волегов, П.В. Трусов, А.Ю. Янц 353

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ ИНДУЦИРОВАННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯМИ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО
М.В. Гранкин, А.И. Бажин 358
СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 2-МЕТИЛАЛКАНОВ С ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
Дезорцев С.В., Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Подъячева К.И. 360
ИНЖЕКЦИЯ ГОРЯЧЕГО ГАЗА КАК ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ДОБЫЧИ ГАЗА ИЗ ГАЗОГИДРАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
Дмитриев В.Л., Потапов А.А. 365
СТРУКТУРА ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ГРАНИЦ НАКЛОНА И ГРАНИЦ СМЕШАННОГО ТИПА В НИКЕЛЕ
Дмитриенко Д.В., Полетаев Г.М., Дябденков В.В., Старостенков М.Д. 369
РАСЧЕТ ДВИЖЕНИЯ И ПРОГРЕВА ВЯЗКОЙ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ В ТРЕХМЕРНОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ КАНАЛЕ.
Д.А. Желнерович 373
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗВИТИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИТЕЛЬНОСТИ УДАРНО-ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
О.В. Иванова, С.А. Зелепугин 375
МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ
А.С. Кованцев, А.П. Клишин, С.В. Руднев, А.Н. Закутаев 377
ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ДВУХФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЧЕТОМ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО УПРОЧНЕНИЯ
Н.С. Кондратьев, П.В. Трусов 380
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ КАНАЛЬНОМ ПРЕССОВАНИИ
В.А. Красновейкин, А.А. Козулин, В.А. Скрипняк 384
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ДИНАМИЧЕСКИЙ ИЗГИБ
Ю.В. Ли, А.А. Козулин 387
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ДОПОЛИАМИДИРОВАНИЯ ПОЛИАМИДА-6
Липин А.А., Базаров Ю.М., Липин А.Г 389
ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ИЗЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОГРАЖДАЮЩИХ ТВЕРДЫХ СТЕНОК НА РЕЖИМЫ СОПРЯЖЕННОГО ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ С ИСТОЧНИКОМ ЭНЕРГИИ
С.Г.Мартюшев, М.А. Шеремет 393
КОНСТИТУТИВНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ УПРУГОВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГПУ–ПОЛИКРИСТАЛЛОВ, ИСПОЛЬЗУЮЩАЯ НЕСИММЕТРИЧНЫЕ МЕРЫ НАПРЯЖЕННОГО И ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
П.В. Трусов, К. В. Мацюк 397
СХЕМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИНКОНГРУЭНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
С.Н. Моглоева, В.И. Луцык, А.Э. Зеленая, М.Д. Парфенова 399
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ
Р. С. Буркина, К. М. Моисеева 404
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПО ПРОВОДЯЩЕМУ КЛАСТЕРУ ОДНОМЕРНОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРЫ
В.А. Найданова, В.С. Байдышев 408
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭКСИЛАМПЫ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА
В.О. Нехорошев, Д.В. Шитц, В.Ф. Тарасенко 411
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ TI–CU В УСЛОВИЯХ РЕГУЛИРУЕМОГО НАГРЕВА
О.О. Оноприенко 413
LIQUID IMMISCIBILITY GAP TECHNOLOGY WITHIN THE TERNARY SYSTEMS
A.H. Osokina, V.I. Lutsyk, A.E. Zelenaya, M.V. Lamueva 418

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ПОТОКОМ ИОНОВ ДВУМЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ
Е.С. Парфёнова, А.Г. Князева, В.Н. Демидов 422
АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ NI-AL
Санников А.В., Полетаев Г.М., Микрюков В.Р. 425
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ ПРИ МАЛЫХ СТЕПЕНЯХ НАПОЛНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
Сенатова О.А., Бочкарева С.А. 428
ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА В МЕТОДЕ АТОМАРНОЙ СТАТИКИ ДЛЯ ЗАДАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ С ГПУ-РЕШЕТКОЙ
И.Ю. Зубко, М.В.Симонов 431
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛАМИ К ОЦЕНКЕ РАВНОВЕСНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГПУ-РЕШЕТКИ
И.Ю. Зубко, М.В.Симонов 432
ДИНАМИКА ЗВУКОВЫХ ВОЛН В НАСЫЩЕННЫХ ГАЗОМ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ
Ситдикова Л.Ф., Дмитриев В.Л. 433
МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УДАРНЫХ ВОЛН
Скрипняк В.В., Ваганова И.К., Скрипняк В.А. 438
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ
Скрипняк В.В., Ваганова И.К., Скрипняк В.А. 440
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧЕЛОВЕКА С КОМПЬЮТЕРОМ НА ЕСТЕТСТВЕННОМ ЯЗЫКЕ
Д.А. Суранова 442
ИНЖЕНЕРИЯ ДЕФЕКТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В КРИСТАЛАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Д.М. Фреик, Т.А. Паращук, Р.И. Грицак 445
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАПОЛНЕНИЯ ЗАКОЛОННОГО ПРОСТРАНСТВА СКВАЖИНЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Халитова Э.Г., Белоусов А.О. 447
ГЕНЕРАЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В МОДЕЛЯХ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ГЦК-МЕТАЛЛОВ, ОСНОВАННЫХ НА КОНЦЕПЦИИ УПРОЧНЕНИЯ И ОТДЫХА
Черепанов Д.Н., Барбакова Е. А., Старенченко В.А. 450
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВИД ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ОДНОМЕРНОГО ИЗИНГОВСКОГО МАГНЕТИКА
Е.В. Шабунина, М.Е. Шабунин, Д.В. Спирин 455
ОПИСАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕКУЧЕСТИ И УЧЕТ РОТАЦИОННОЙ МОДЫ ДЕФОРМИРОВАНИЯ В РАМКАХ УПРУГОВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ
А.И. Швейкин, Э.Р. Шарифуллина 458
ИНИЦИИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ ЭНЕРГИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МАЛОЙ ДОЛЕЙ ПРОДУКТА
В.А. Щербакова 460
МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРУЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ТЕОРИЙ ПЛАСТИЧНОСТИ
А.Ю. Янц, П.В. Трусов, Л.А. Теплякова 463

СЕКЦИЯ 4

ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИИ

ОБРАЗОВАНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

Е.В. Абдульменова, студентка группы 4Б13, Е.Т. Ким, студентка гр. 4БМ22
Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел.: 89138438195
E-mail: lyamina@tpu.ru

Существует множество методик по созданию искусственной патины, но главная проблема заключается в том, что не существует определённой закономерности получение того или иного цвета. Это осложняет работу с различными объектами, потому что приходится действовать методом проб и ошибок, не зная какой цвет получится, в конце концов. Это затрудняет восстановление великих памятников культуры, которые передают дух своей эпохи.

Изучению фазового состава патин, их защитных свойств посвящено в последнее время много работ [1, 2]. Однако прежде чем исследовать оксидные слои, образованные при той или иной обработке, необходимо тщательно подобрать методики, позволяющие получать на поверхности меди патины с воспроизводимым составом. Цель данной работы – на модельных объектах получить патины различной окраски с использованием описанных в литературе методик.

Таблица 1.

Состав травителя для меди

Реагент	% масс
HNO_3	300
H_2SO_4	200
NaCl	2
$ZnSO_4$	1,5

В работе были использованы образцы меди размером 1×1 см. Перед патинированием поверхность меди обрабатывали травителем, состав которого приведен в таблице 1.

Основные результаты работы представлены в таблице 2. Если патина получалась не равномерной, повторяли обработку до тех пор, пока слой не становился устойчивым и плотным.

Таблица 2.

Состав растворов для патинирования меди [3, 4].

Цвет	Состав, % масс.	Методика	Наблюдение
Тёмно-коричневый	$NiSO_4$ – 20 $KClO_3$ – 3 H_2O – 77	Избыток раствора удаляют с поверхности ватой и оставляют до получения желаемой окраски. Затем поверхность ополаскивают водой. После высыхания палеруют сукном.	На поверхности образовалась светло-зелёная плёнка

Цвет	Состав, % масс.	Методика	Наблюдение
Оливковый; коричневый	$KClO_3$ – от 5 до 7 $Cu(NO_3)_2$ – от 4 до 5 NH_4Cl – 0,7 H_2O – от 90,3 до 87,3	Обезжиренный и промытый образец погружают на 10–15 минут в раствор нагретый до 60–70 °С	После первой обработки образовалась оливковая патина, через 3 дня цвет приобрёл коричневый оттенок
Зеленоватый с чернотой	NaCl – 12,6 NH_4Cl – 12,6 10% NH_4OH – 10 CH_3COOH – 64,8	Раствор наносят на поверхность, обильно смачивая водой. Затем погружают в воду, нагретую до 30–35 °С, промывают холодной водой и осушают. Процесс повторяют 3-4 раза.	Первый слой патины имел зелёную окраску, второй – в центре тёмно-зелёную окраску, по периметру тёмно-коричневую ближе к чёрному.
Тёмно-оливковый	$Cu(NO_3)_2$ – 20 $AgNO_3$ – 0,8 HNO_3 – 9 H_2O – 70,2	Раствор наносят на поверхность и оставляют до высыхания. Очищают поверхность от рыхлого слоя солей и повторяют обработку через 10–12 суток.	Первый слой патины имел светло-зелёную окраску, второй – тёмно-оливковую.
Коричневый	$CuSO_4$ – 12 H_2O – 88	Образец погружают в кипящий раствор на 10 минут.	Насыщенный коричневый цвет
Коричневый	$Cu(CH_3COO)_2$ – 5 10% NH_4OH – 7 CH_3COOH – 3 H_2O – 85	Зачищенный объект разогревают на плитке, смазывают раствором и протирают воском и скипидаром.	Коричневая патина
Коричневый (бронза)	$Cu(CH_3COO)_2$ – 0,5 10% NH_4OH – 1 H_2O – 98,5	Смазывают поверхность раствором, сушат над огнём до тех пор, пока не исчезнет зелёное окрашивание. Разбавляют раствор водой и смазывают им поверхность 10–20 раз, просушивая над огнём.	Коричневая патина
Зелёный	Неочищенная олеиновая кислота	Поверхность в несколько приёмов натирают губкой пропитанной	Толстый слой зеленой патины

Цвет	Состав, % масс.	Методика	Наблюдение
		раствором.	
Зелёный	CH_3COOH – 2 H_2O – 98	Смачивание разведенным раствором уксусной кислоты мелких вещей производится погружением их в раствор, а крупных, поливом. Процедуру проводят не менее двух раз в сутки. Когда цвет станет заметным раствор можно заменить водой.	Первый и второй слой патины имел светло-зеленый оттенок

В результате проделанной работы нами были получены патины на поверхности меди, в целом совпадающие по окраске с литературными данными. Исключением является эксперимент с раствором $NiSO_4 + KClO_3 + H_2O$, патина в этом случае получилась светло-зелёной.

Список литературы

1. Ling He, Junyan Liang, Xiang Zhao, Baolian Jiang. Corrosion behavior and morphological features of archeological bronze coins from ancient China. // Microchemical Journal. - 2011. – №99. – P.203– 212.
2. Maria Francesca Alberghina, Rosita Barraco, etc. Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes. // Spectrochimical Acta. - Part B. – 2011. - №66. – P.129–137.
3. К. Никитин, Е.П. Мельников. Химия в реставрации. Л.: Химия, 1990. – 304 с.
4. Г.Г. Бродеран Золотая рецептура. М: Альфа, 1992. – 272 с.

СИНТЕЗ 2-АЦИЛОКСИ ФЕНОЛГЛИКОЗИДА, СОДЕРЖАЩЕГО ОСТАТОК КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Д.Л. Аветян, Б.А. Родин, А.С. Буянкина, студенты гр.4Д21
Научный руководитель: Е.В. Степанова, асп., инж.
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-563-861
E-mail: dla1@tpu.ru

В природе существует множество растений, обладающих лечебными свойствами, из-давна используемыми в народной медицине. Одним из таких растений является осина: её ко-ра содержит комплекс биологически активных веществ, основными из которых являются фенолгликозиды [1]. Но для создания на основе экстракта осиновой коры лекарства с анало-гичными свойствами, нужно выявить основные действующие компоненты и получить их в чистом виде. Для этого выгодно использовать методы их химического синтеза, поскольку выделение

фенолгликозидов напрямую из природного сырья – более дорогой и трудоёмкий процесс, дающий крайне низкие выходы. Стоит отметить, что упоминаний о синтезе этих гликозидов в литературе почти нет, как и нет упоминаний о синтезируемом нами фенолгли-козиде.

В то же время, в литературе [2] есть упоминания о том, что в гидролизатах метаноль-ных экстрактов, получаемых из растений семейства Ивовые, в том числе, осины обыкновен-ной, были обнаружены различные коричные кислоты. То есть, в самих растениях кислоты находятся не в свободном виде, а в виде сложных эфиров. Этот факт позволяет предполо-жить, что в растениях могут существовать некоторые соединения этих кислот, в том числе фенолгликозиды, ацилированные по одной или нескольким спиртовым группам глюкозы или агликона. Получение одного из таких соединений и является нашей основной задачей.

Таким образом, цель нашей работы – поиск синтетических путей и условий для направленного синтеза фенолгликозида, содержащего в качестве ацильного остатка, остаток коричной кислоты (2-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-глюкопиранозилокси) - бензилциннамоата) **7**. В дальнейшем предполагается изучить гликозид на предмет фармакологических свойств и нахождения в коре осины обыкновенной.

В качестве исходных субстратов были использованы глюкоза **1**, *о*-крезол, и *транс*-коричная кислота (*Рис.1*). С целью получения углеводного донора для реакции гликозилиро-вания, глюкоза **1** подвергалась полному ацетилированию с последующей заменой ацетоксиг-руппы аномерного атома углерода *пер*-ацетата **2** на бром. Гликозилирование проводили по методу Кеннигса-Кнорра с помощью полученной ацетобромглюкозы **3** с применением ката-лизатора фазового переноса (бензилтрибутиламмония бромида), в системе хлороформ-вода.

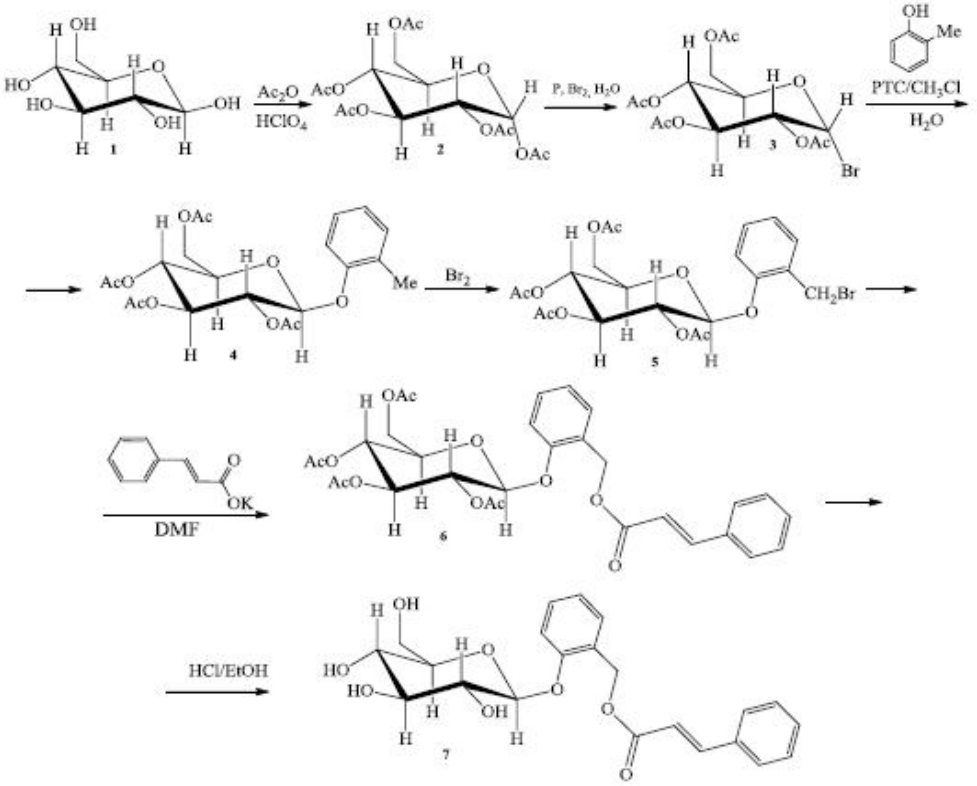


Рис.1 Схема синтеза 2-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-глюкопиранозилокси) - бензилцин- намоата 7

Полученный гликозид **4** подвергали радикальному бромированию с получением соединения **5**, и далее, замещали в нем бром на остаток коричной кислоты. Селективное снятие ацетильных групп гликозида **6** проводили с применением системы HCl–EtOH-$CHCl_3$ с полу- чением целевого гликозида **7.**

Таким образом, нами был впервые синтезирован фенолгликозид, содержащий в качестве ацильного остатка, остаток коричной кислоты, имеющий высокую вероятность быть обнаруженным в растениях семейства Ивовые и обладающий потенциальной биологической активностью.

Список литературы

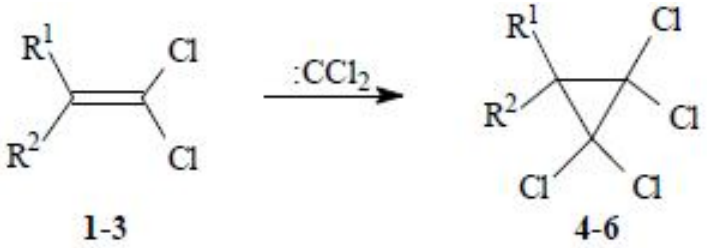
1. Boeckler G. A., Gershenzon J., Unsicker S. B. Phenolic glycosides of the Salicaceae and their role as anti-herbivore defenses // Phytochemistry **2011**, 72 (13) pp 1497–1509
2. L. Pobłocka-Olech, M. Krauze-Baranowska, D. Głod, A. Kawiak, E. Łojkowska. Chroma-tographic Analysis of Simple Phenols in Some Species from the Genus *Salix* // *Phytochem. Anal.* **2010**, 21, 463-469

РЕАКЦИИ 1,1-ДИХЛОРОЛЕФИНОВ С ДИХЛОРКАРБЕНАМИ

Э.К. Аминова (асп), А.В. Иванова (асп), Э.А. Мустафина (студ.), А.Н. Казакова (к.х.н., м.н.с.)
Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра общей и аналитической химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 242-08-54
E-mail: k-elmira-k@yandex.ru

Благодаря реакции олефинирования, разработанной В.Г. Ненайденко[1], 1,1-дихлоролефины становятся доступными продуктами органического синтеза. Нами рассмотрено их дигалогенкарбенирование на примере 1,1-дихлорнонена 1, β,β-дихлорстирола 2 и α-метил-β,β-дихлорстирола 3.

В изученных условиях[2] выход 1,1,2,2-тетрахлор-3-гептилциклопропана 4 из олефина 1 практически количественный.



1-3 **4-6**

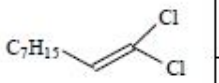
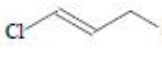
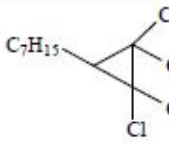
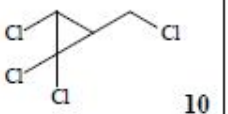
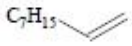
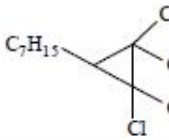
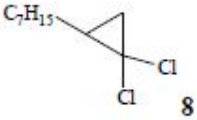
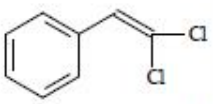
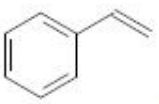
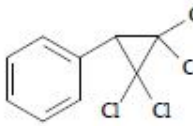
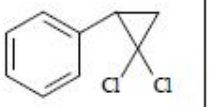
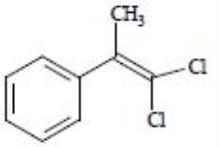
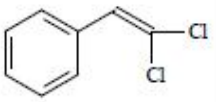
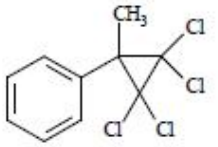
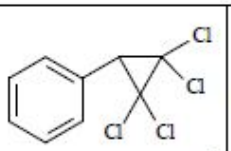
$R^1 = C_7H_{15}$, $R^2 = H$ (**1, 4**); $R^1 = Ph$, $R^2 = H$ (**2, 5**); $R^1 = Ph$, $R^2 = CH_3$ (**3, 6**).

Методом конкурентной реакции установлено, что дихлоролефин 1 в изученных условиях в 4 раза менее активен алкена 7 и в 8 раз превосходит 1,3-дихлорпропен 9. (табл.).

Ранее отмечалось, что β,β-дихлорстирол 2 в карбенировании инертен[3], однако, в наших условиях через 15 ч в реакционной массе был обнаружен 1,1,2,2-Тетрахлорциклопропан 5 с выходом 20%. Присутствие метильного заместителя в α-положении (соединение 3) выход соответствующего циклопропана 6 не увеличило. отметим, что согласно работе[4] α-метилстирол активнее стирола. По нашим данным (табл. 1) β,β-дихлорстирол 2 более чем на порядок уступает в активности стиролу 9. Этот результат хорошо объясняется известными представлениями о том, что рост активности олефина связан с эффектом стабилизации заместителями при двойной связи положительного заряда, возникающего при подходе дихлоркарбена[5].

Таблица 1.

Относительная активность олефинов в реакции дихлоркарбенирования. Мольное соотношение: а:в = 0.0025:0.0025, 16 г 50% р-ра naoh, 15 мл chcl3, 0.01 г. Катамина аб, т 40 °с, время реакции 0.1 ч.

Исходные соединения		Продукты реакции		A/B
A	B			
 1	 9	 4	 10	8/1
	 7	 4	 8	1/4
 2	 11	 5	 12	1/20
 3	 2	 6	 5	1/1.5

Список литературы

1. Ненайденко В.Г., Шастин А.В., Музалевский В.М., Баленкова Е.С. // Известия ан, Серия химическая. – 2004 – т. 53. – с. 2647-2649.
2. Шириазданова А.Р., Казакова А.Н., Злотский С.С. // Башкирский химический журнал.– 2009. – т. 16., №2. − с. 142-146.
3. Костиков Р.Р., Дрыгайлова Е.А., Головкина Е.А., Комендатов А.М., Молчанов А.П. //Журнал органической химии. – 1987. – т. 23, №10. – с. 2170-2174.
4. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Кспехи химии гем-Дихлорциклопропанов. − саарбрюккен: lap lambert academic publishing gmbh &Co. Kg, 2011. − 89 с.
5. Зефиров н.с., казимирчик и.в., лукин к.л. циклоприсоединение дихлоркарбена к Олефинам. − м.: наука, 1985. − 152с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАФИНАТАХ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗНОЙ КРАТНОСТИ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА К СЫРЬЮ

С.А. Антонов, Ю.В .Еремина
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»
Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»
E-mail: antonov_sa@bk.ru

Одной из проблем, возникающей при получении масел для новой техники, является удовлетворение требований по вязкостным свойствам при низких пусковых и высоких рабочих температурах двигателей и механизмов. В связи с этим все большее значение приобретают стабильные (с низкой испаряемостью), малосернистые, высокоиндексные базовые масла (с индексом вязкости значительно выше 100), обеспечивающие не только хорошие пусковые свойства, необходимую вязкость при рабочих температурах, но и высокую приемистость к пакетам многофункциональных присадок [1].

Применение стабильной высокоиндексной базы обеспечивает улучшение эксплуатационных характеристик товарных масел, которое не достигается ни применением новых многофункциональных присадок, ни загущением масел высокополимерными добавками [2].

Основой производства нефтяных масел в России являются экстракционные процессы: деасфальтизация, селективная очистка и депарафинизация рафинатов. Применение избирательных растворителей в масляном производстве тесно связано с формированием эксплуатационных свойств базовых масел. Путем подбора параметров очистки формируется антиокислительная стабильность, антикоррозионные свойства, лако-, нагаро- и осадкообразующие свойства масел. Формирование вышеуказанных свойств происходит в процессе селективной очистки [3].

Наиболее важными компонентами смазочных масел являются ароматические углеводороды, содержание которых достигает 20-25 % мас. в маслах селективной очистки. Для выбора наиболее рациональной технологической схемы производства масел из смеси сернистых нефтей и подбора к ним эффективных присадок, необходимо знание состава присутствующих ароматических углеводородов.

В данной работе исследовалось влияние кратности растворителя к сырью на распределение полициклических ароматических углеводородов в рафинатах. В качестве сырья использовался масляный погон, полученный из смеси сернистых западно-сибирских, удмуртских и самарских нефтей. Процесс селективной очистки N-метилпирролидоном осуществлялся в лабораторных условиях методом периодической экстракции с псевдопротивотоком в три ступени в цилиндрическом стеклянном экстракторе, снабженным мешалкой. Данный метод позволяет создать условия, близкие к условиям противоточного процесса, протекающего в промышленной экстракционной колонне [4]. Сырье и растворитель заливались в экстрактор. Температура экстракции первой, второй и третьей ступеней соответствовала температурам верха, середины и низа экстракционной колонны. Соотношение сырья к растворителю варьировалось в пределах 1:0,8-1,2 (мас.). Селективная очистка проводилась при перемешивании в течение 20 мин., затем

мешалка отключалась и в течение 40 мин. происходило отстаивание. Рафинатный раствор (верхняя фаза) отделялся от экстрактного раствора (нижняя фаза). Из рафинатного раствора отгонялся растворитель под вакуумом в атмосфере азота.

Для рафинатов определялись физико-химические свойства по единым стандартным методикам. Количественное определение содержания полициклических ароматических углеводородов проводилось УФ-спектрометрически на приборе Shimadzu UV-1700 [5]. Полученные данные представлены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 следует, что при увеличении кратности растворителя к сырью от 0,8 до 1,2:1 (мас.), у рафинатов закономерно снижается плотность, вязкость, показатель преломления, что согласуется с изменением такого показателя качества, как цвет, его значение снижается на 3-6 ед. ЦНТ.

Таблица 1

Характеристика дистиллята и рафинатов селективной очистки

Наименование показателя	Дистиллят	Соотношение растворитель : сырье (мас.)		
		0,8:1	1:1	1,2:1
Плотность при 20 ^{o}C	0,896	0,885	0,873	0,870
Вязкость при 100 ^{o}C, мм^2/с	4,47	5,02	4,93	4,3
Показатель преломления при 50 ^{o}C	1,4919	1,4718	1,4703	1,4665
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % мас.:	10,39	4,82	3,6	2,78
- нафталиновые	4,65	3,08	2,5	2,06
- фенантреновые	3,5	1,04	0,8	0,51
- хризеновые	1,35	0,54	0,3	0,21
- пиреновые	0,21	0,06	0	0
- сумма 1,2-бензантраценовых и 3,4-бензфенантреновых	0,68	0,1	0	0
Цвет, ед. ЦНТ	8,0	5,0	3,0	2,0

Сопоставляя данные УФ - спектрального анализа установлено, что в рафинате 0,8:1, по сравнению с сырьем, снижается содержание нафталиновых с 4,65 до 3,08 % мас., фенантреновых с 3,5 до 1,04 % мас., хризеновых с 1,35 до 0,54 % мас., пиреновых с 0,21 до 0,06 % мас., суммы 1,2-бензантраценовых и 3,4-бензфенантреновых структур с 0,68 до 0,1 % мас. Рафинат 1:1, по сравнению с сырьем и рафинатом 0,8:1, характеризуется более низким содержанием нафталиновых – 2,5 % мас, фенантреновых - 0,8 % мас., хризеновых - 0,3 % мас., отсутствием пиреновых и суммы 1,2-бензантраценовых и 3,4-бензфенантреновых. В рафинате 1,2:1, по сравнению с сырьем и выше описанными рафинатами содержится меньшее количество нафталиновых – 2,06 % мас., фенантреновых - 0,51 % мас., хризеновых структур - 0,21 % мас., и также как и в рафинате 1:1 отсутствуют пиреновые, 1,2-бензантраценовые и 3,4-бензфенантреновые структуры. Во всех полученных рафинатах основную часть конденсированных ароматических

структур составляют нафталиновые (43-64 %). Снижение содержания полициклических ароматических структур с 10,39 % мас. в сырье до 4,82-2,78 % мас. в рафинатах согласуется с изменением основных физико-химических свойств.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект № СП-1876.2013.1

Список литературы

1. Шабалина Т.Н., Каминский С.Э. Гидрокаталитические процессы в производстве масел. - Самара: ГУП. Изд-во Самарский государственный технический университет, 2003. - 56 с.
2. Плешакова Н.А., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А., О.Н. Соколова. Включение гидрокаталитических процессов в схему производства масел ООО «НЗМП». Научно-технический вестник ОАО "НК "Роснефть", 2009.- № 1.- 62 с.
3. Р.Г. Нигматуллин, П.А. Золотарев, Н.Р. Сайфуллин и др. Селективная очистка масляного сырья. М.: Нефть и газ, 1998. - 208 с.
4. Е.В. Смидович, И.П. Лукашевич, О.Ф. Глаголева и др. Практикум по технологии переработки нефти; под ред. Е.В. Смидович. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
5. Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие. Под ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И. -Л.: Недра, 1984. - 431 с.

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ НЕФТИ НА ПРОМЫСЛАХ

Р.Ф. Ахметов, аспирант каф. НХТ
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г.Уфа, ул. Космонавтов, 1, тел.: 8-927-943-85-09
E-mail: rust_89_08@mail.ru

Подготовка нефти на промыслах занимает важное положение среди основных процессов, связанных с добычей, сбором и транспортированием товарной нефти потребителю. От качества подготовленной нефти зависят эффективность и надежность работы магистрального трубопроводного транспорта, качество полученных из нее продуктов.

Нефть, добываемая на промыслах, кроме механических примесей, солей, растворенных газов содержит значительные количества пластовых вод. В среднем России обводненность добываемой нефти составляет 82% [1].

Наличие пластовой воды в нефти удорожает ее транспортировку по трубопроводам и переработку. Увеличение затрат на транспортировку связанно не только с перекачкой балластовой воды, но и с увеличением вязкости нефти [2]. Стоит также отметить и то, что со временем эмульсии повышают свою устойчивость, поэтому с целью недопущения образования стабильных эмульсий следует проводить подготовку нефти с использованием химических реагентов. Свежие эмульсии легче поддаются разрушению, поэтому обезвоживание и обессоливание нефтей необходимо проводить на промыслах.

Для разрушения нефтяных эмульсий применяют следующие процессы:

- Механические – отстаивание, центрифугирование, фильтрование и т.д.;
- Химические – обработка деэмульгаторами;
- Электрические – обработка в электрическом поле переменного и постоянного тока.

Из механических процессов наибольшее распространение получили процессы отстаивания с предварительным нагревом и обработкой деэмульгаторами нефтяных эмульсий. Процессы центрифугирования не нашли широкого применения из-за низкой пропускной способности и высоких эксплуатационных затрат. Главными недостатками процессов фильтрования является быстрая засоряемость фильтров [3].

Электрические процессы разрушения эмульсий совмещают с термохимической обработкой поступающего сырья. Подобные меры позволяют увеличить глубину обезвоживания нефти.

Не последнюю роль в процессе обезвоживания играют деэмульгаторы. В настоящее время большое распространение получили деэмульгаторы из полимерных цепей окисей этилена, алкилфенолов, аминосоединений и каучукообразных материалов, содержащих гидроксильные акцепторные группы. На практике используют смеси полимеров с различными молекулярными массами и гидрофобными свойствами, т.к. невозможно подобрать универсальный деэмульгатор обладающий одинаковой эффективностью в разрушении эмульсий. Подобные меры позволяют существенно увеличить растворимость ПАВ в нефти, а также снизить их расход [4].

Стоит отметить и то, что для различных нефтей необходимо подбирать свои индивидуальные методы обезвоживания, опираясь на ее свойства и режимы обработки. В то же время, устранение причин образования эмульсий позволяет существенно снизить затраты на подготовку нефти.

Список литературы

1. Гаврилов В.П. Правда о российских углеводородах. – Независимая газета, 08.09.2009
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002, 672 с.
3. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Учебник. Москва: Издательство «Химия», 1972, 360 с.
4. Логинов В.И. Обезвоживание и обессоливание нефтей. – М.: Химия, 1979 г. – 216 с.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА (ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)БИПИРИДИЛНИКЕЛЯ (I) И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИЯХ С ОЛЕФИНАМИ

А. И. Вильмс, к.х.н., И. А. Бабенко, студент гр. 3311
Иркутский государственный университет, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова 126, химический факультет
E-mail: legatt112@yandex.ru

Полимеризация, олигомеризация и димеризация олефинов являются важнейшими промышленными процессами наших дней. Нейтральные и катионные

комплексы никеля используют в высокоэффективных гомогенных процессов олигомеризации этилена, например в SHOP-процессе [1,2].

Относительно недавно было показано, что бидентантные дииминовые комплексы никеля позволяют проводить широкий спектр каталитических превращений низших олефинов – от димеризации до высокомолекулярной полимеризации [3]. Особо важно, что на дииминовых комплексах никеля возможно получать α-олефиновые продукты [4-6] при стабилизации комплексов никеля диминовыми лигандами возможно получать каталитически активные системы с заданными свойствами.

С другой стороны, никелоцен $NiCp_2$ в сочетании с металлоорганическими соединениями непереходных металлов MR является эффективным катализатором олигомеризации алкенов и алкинов [7,8]. В процессе формирования катализатора происходит обмен Ср-группы на алкильную группу и последующий распад промежуточного никельорганического интермедиата, сопровождающийся восстановлением переходного металла до более низких степеней окисления.

Наряду с этим существуют данные, указывающие на то, что в каталитических системах (КС) на основе соединений никеля достаточно трудно точно предсказать валентное соединение металла в тот или иной момент существования системы. В первую очередь это связано с тем, что при одновременном присутствии соединений Ni(0) и Ni(II) в системе очень легко образуются достаточно устойчивые высокоспиновые парамагнитные комплексы никеля(I) [9], и роль этих комплексов в катализе до сих пор четко не обозначена. Учитывая также, что в ряде работ [10-15] было показано, что комплексы переходных металлов в низких степенях окисления являются устойчивыми и сами могут проявлять высокую активность в олигомеризации ненасыщенных углеводородов, можно сделать вывод, что комплексные соединения Ni в низких степенях окисления играют определенную роль в катализе.

В этой связи большой интерес представляют циклопентадиенильные комплексы Ni(I), стабилизированные бидентантными N-донорными лигандами, в качестве потенциально активных частиц в процессах олигомеризации и полимеризации ненасыщенных углеводородов.

Учитывая, что роль комплексов никеля в необычных степенях окисления (+1) до сих пор четко не обозначена, исследования каталитических свойств практически отсутствуют в мировой литературе, а синтез таких комплексов представляет сложную, иногда неразрешимую задачу, поэтому **целью** настоящих исследований явился синтез комплекса (η^5-циклопентадиенил)никеля(I), стабилизированного бидентантными N-донорными лигандами и исследование его каталитической активности.

В качестве стабилизирующего N-донорного лиганда был выбран 2,2'-бипиридил, поскольку он, во-первых, является самым простым из доступных нам лигандом, содержащим
диазобутадиеновый фрагмент, такой как в лигандах Брукхард-типа.

Во-вторых, отсутствие каких-либо объемных заместителей при углеродных атомах, соседних с атомом азота, дает возможность предполагать наличие особых каталитических свойств (образование линейных α-олефинов в первую очередь).

В-третьих, у бипиридила есть хорошая возможность варьировать как геометрические, так и донорно-акцепторные свойства путем введения функциональных заместителей.

Ранее [16] нами успешно было показано, что независимо от способа получения моноциклопентадиенильных комплексов Ni(I) либо по реакции восстановления никелоцена (использование металлорганических соединений, щелочного металла, термического воздействия), осуществляемого в присутствие стабилизирующих лигандов L (L = PPh_3, $P(OEt)_3$, bipy/2, COD/2), либо по реакции контрдиспропорционирования между никелоценом и соответствующим комплексом NiL_4, происходит образование моноциклопентадиенильных комплексов Ni(I) состава $CpNiL_2$.

В данной работе, используя открытую нами ранее реакцию взаимодействия между комплексами Ni(II) и комплексами Ni(0), был осуществлен синтез комплекса CpNi(bipy).

Индивидуальный комплекс Ni(I) был выделен в виде мелких темно-фиолетовых кристаллов и идентифицирован методом ЭПР.

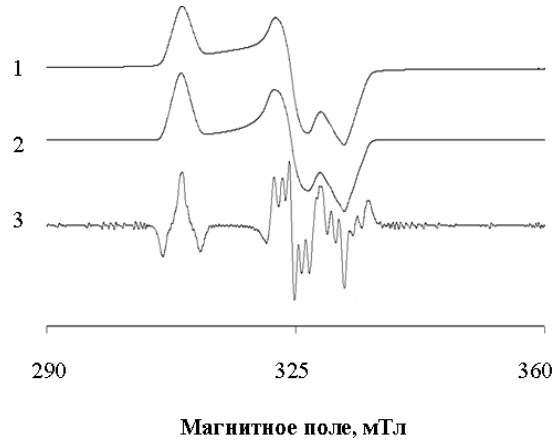


Рис.1. Экспериментальный (1) и моделированный (2) спектры ЭПР комплекса CpNi(bipy) в растворе толуола при T = 77K. (3) Вторая производная спектра ЭПР.

В спектре ЭПР (рис.1) бипиридильного комплекса сверхтонкая структура (СТС) от ядер ^{14}N плохо разрешена, ее удается надежно разрешить только при использовании процедуры двукратного дифференцирования сигнала ЭПР.

Параметры ЭПР бипиридильного комплекса в пределах ошибки измерения совпадают с литературными данными для этого комплекса, полученным для твердого раствора [17].

Данные ЭПР указывают на то, что в комплексе CpNi(bipy) плоскости циклопентадиенильного и бипиридильного лигандов взаимно ортогональны, что в свою очередь согласуются с рентгеноструктурными данными [18].

Выделенный комплекс в индивидуальном виде был протестирован на каталитическую активность в реакциях олиго- и полимеризации олефинов в интервале температур 40–80°C и давления 0,1–3 МПа. Обнаружено, что этот комплекс в отсутствие каких-либо сокатализаторов не способен вести процесс олигомеризации этилена, пропилена и стирола в толуоле даже при давлении этилена 3 МПа. Однако добавление всего 5 мольных частей $AlEtCl_2$ приводит к быстрому поглощению этилена при давлении этилена всего 0,3 МПа.

КС относительно стабильна во времени, после работы более 2 часов скорость расходования этилена практически не изменялась. Типичная кинетическая кривая расхода этилена во времени представлена на рис.2.

При использовании $AlEt_2Cl$ вместо $AlEtCl_2$ также наблюдается поглощение этилена с образованием его олигомеров (бутенов и гексенов в соотношении 4:1). А вот при добавлении к раствору комплекса Ni(I) $AlEt_3$, МАО и $BF_3{\cdot}OEt_2$ никакого поглощения этилена не наблюдается.

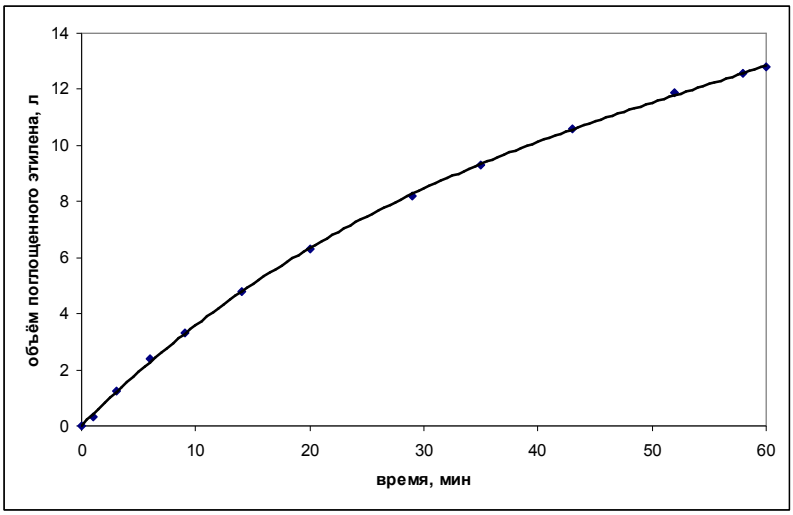


Рис.2. Кинетические кривые расходования этилена в реакции олигомеризации на КС CpNi(bipy)/$AlEtCl_2$ (толуол, 60 мл, 70 ^{0}C, Al:Ni = 5, C_{Ni}=2,5·10^{-4} моль/л, $P_{этилена}$ = 2 МПа).

Эти эксперименты позволяют предполагать о том, что атом переходного металла в ходе формирования не меняет свою степень окисления, т.е. остается одновалентным, а роль алюминийорганического соединения сводится к созданию свободных координационных мест в ближайшем окружении иона переходного металла, и катализ идет на координационно-ненасыщенном комплексе Ni(I), стабилизированном молекулами субстрата.

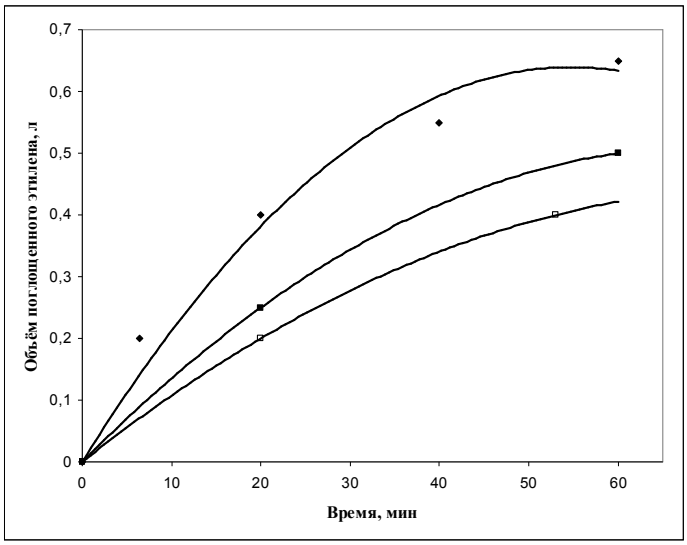


Рис.3. Зависимость активности КС CpNibipy/$AlEtCl_2$ в зависимости от мольного соотношения компонентов Ni:Al ■ – 1 / 5 ♦ – 1 / 10 □ – 1 / 15 (P = 0,3 МПа; гептан; 40 °C).

Отличительной особенностью этих КС (кроме КС CpNi(bipy)/$AlEt_3$) является то, что полученные продукты линейны (*бутен-2, гексен-2, гексен-3*) и среди них практически отсутствуют (обнаружены лишь следовые количества) α-олефины.

Подводя итог по проделанной работе можно прийти к следующим выводам:

1. комплекс CpNi(bipy) в сочетании с $AlEtCl_2$ и $AlEt_2Cl$ проявил каталитическую активность в олигомеризации этилена;
2. каталитическая система на основе CpNi(bipy) и алюминийорганических соединений проявляет достаточно высокую селективность. Получаются только линейные олигомеры;
3. выявлено оптимальное мольное соотношение Al:Ni = 10. Дальнейшее увеличение доли алюминийорганического соединения ведет к снижению каталитической активности (рис.3.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.B37.21.0802 от 31 августа 2012 г. «Электронные переносы в комплексах Ni(I) с дииминовыми редокс-активными лигандами».

Список литературы

1. Keim W. Pros and cons of homogeneous transition metal catalysis. Illustrated for SHOP (shell higher olefin process). // Chem. Ing. Tech. – 1984. – V. 56, № 2. – P. 580 – 585.
2. Vogt D. Aqueous-Phase / D. Vogt, B. Cornils, W.A. Herrmann // Organometallic Chemistry, Wiley–VCH. – Weinheim. - 1998. - P.541.
3. Johnson L. K. New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and .alpha.-Olefins/ L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart // J. Am. Chem. Soc.- 1995.- V. 117.- № 23.- P. 6414-6415
4. Killian C. M. Living Polymerization of α-Olefins Using Ni(II)−α-Diimine Catalysts. Synthesis of New Block Polymers Based on α-Olefins / C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart // J. Am. Chem. Soc.- 1996.- V. 118.- P. 11664-11665
5. Killian C. M. Preparation of Linear α-Olefins Using Cationic Nickel(II) α-Diimine Catalysts / C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart // Organometallics.- 1997.- V. 16.- P. 2005-2007
6. Preishuber-Pflugl P. Highly Active Supported Nickel Diimine Catalysts for Polymerization of Ethylene / P. Preishuber-Pflugl, M. Brookhart // Macromolecules.- 2002.- V. 35.- P. 6074-6076
7. Pasynkiewicz S. Polymerization of alkynes on nickelocene based catalysts: considerations on polymerization mechanism. / S. Pasynkiewicz, E. Olędzka, A. Pietrzykowski // J. Mol. Catalysis. A. 2004. V. 224. p. 117-124
8. Pasynkiewicz S._Nickelocene catalysts for polymerization of alkynes: mechanistic aspects S. Pasynkiewicz, E. Oledzka, A. Pietrzykowski // Appl. Organomet. Chem. 2004. V. 18. N 11. P. 583
9. Сараев В.В. Контрдиспропорционирование между катионными комплексами Ni(II) и фосфиновыми комплексами Ni(0)/ В.В. Сараев, П.Б. Крайкивский, Д.А. Матвеев, А.С. Кузаков, А.И. Вильмс, А.А. Федонина // Координационная химия.- 2008.- т.34.- №6.- с.446-450
10. Patrick Crewdson et al., Organometallics 2005, 24, 5214
11. Claire Temple et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7050
12. Amir Jabri et al., J. AM. CHEM. SOC. 2006, 128, 9238
13. Saraev V.V. et all. // J. Mol. Catal. A. 2010. V. 315 P. 231
14. Флид В.Р. и др. // Теорет. эксперим. Химия. – 1990. – Т. 26, N4. - С.490
15. Сараев В.В. и др. Кинетика и катализ. - 2007. - Т. 48, N 6 – С 834

16. Вильмс А.И. Комплексы одновалентного никеля – прекурсоры катализаторов олигомеризации ненасыщенных углеводородов. Дис… канд. хим. наук: 02.00.15 / А.И. Вильмс; Иркут. гос. универ. – Иркутск, 2007. – 143 с.
17. Barefield E.K. Cyclopentadienylbis(ligand)nickel(I): Synthesis and Characterization, Including the X-ray Structure of η5-Cyclopentadienyl-1,1'-bipyridyInickel(I). Observations on the Mechanism of Substitution of Nickelocene / E.K. Barefield, D.A. Krost, D.S. Edwards, D.G. Van Derveer, R.L. Trytko and S.P. O'Rear // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 10. p. 6219-6222.
18. Barefield E.K. Cyclopentadienylbis(ligand)nickel(I): Synthesis and Characterization, Including the X-ray Structure of η5-Cyclopentadienyl-1,1'-bipyridyInickel(I). Observations on the Mechanism of Substitution of Nickelocene / E.K. Barefield, D.A. Krost, D.S. Edwards, D.G. Van Derveer, R.L. Trytko and S.P. O'Rear // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 10. p. 6219-6222.

ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Ю. Р. Абдрахимов, д. т. н., проф., А.Х. Басирова, магистрант
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450044, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, тел. (347) 242-03-70
E-mail: barxat.08@mail.ru

Попутный нефтяной газ – это ценнейшее топливо и сырье для нефтехимии, но несмотря на это Россия занимает первое место в мире по объемам сжигания ПНГ.

По данным Минприроды из 60 млрд куб. м ПНГ, добываемых в России ежегодно, утилизируется только половина, остальное же сжигается в факелах и приводит к 500 тыс. т ежегодных вредных выбросов в атмосферу и десяткам миллиардов долларов упущенной выгоды.

Всемирная экологическая организация Гринпис провела исследование, в соответствии с которым при "технологических потерях" и сжигании ПНГ в атмосферу выбрасываются диоксид углерода и активная сажа. В результате горения газа в факелах в России ежегодно образуется почти 100 млн т выбросов CO - при условии эффективного сжигания всего объема газа [1].

Только в некоторых российских нефтяных компаниях объем использования ПНГ приближается к требованиям правительства, согласно которым он должен составлять 95 %. Между тем в других нефтедобывающих странах использование ПНГ достигает 95-98 %. Например, в США попутный газ используется для получения этилена и пропилена – в России для их производства используется прямогонный бензин [2].

Среди возможных путей утилизации попутного нефтяного газа: закачка в недра для повышения пластового давления и использование на местах для выработки электроэнергии, идущей на нужды нефтепромыслов. Также возможно использование ПНГ в качестве топлива на электростанциях, но это возможно лишь при выделении значительных и устойчивых объемов газа.

Энергомашины электростанций работают на попутном нефтяном газе, подготовленном в соответствии с техническими требованиями производителей. Величины метанового индекса и теплотворной способности газа являются

основными требованиями, предъявляемыми к топливному газу для ГПЭС. Метановый индекс характеризует детонационную стойкость топливного газа (аналогично октановому числу для бензинов).

При работе на газе, не удовлетворяющем техническим требованиям, происходит детонация в двигателях внутреннего сгорания, «деградация» энергомашин и, как следствие, недостаточная выработка электроэнергии (60÷70% от номинальной мощности). В связи с этим актуально подготавливать природный нефтяной попутный газ для использования его в качестве топлива.

Существует способ промысловой подготовки (изменения компонентного состава) топливного газа низкотемпературной сепарацией. Он заключается в создании холода: либо внутреннего (компримированием с последующим дросселированием), либо внешнего (применением специальных холодильных машин) и отделения сконденсировавшихся в результате охлаждения «тяжелых» углеводородов. Но его реализация требует высоких капитальных и эксплуатационных затрат, что увеличивает себестоимость произведенной электроэнергии [3,4].

Также известен способ включающий сепарацию и фильтрацию от капельной жидкости и механических примесей, подачу в топливный газ азотно-воздушной смеси с содержанием азота 90÷99 об.% и подачу топливного газа на газопоршневые электростанции. Однако он не позволяет подавать низконапорный газ, а также предполагает строительство азотной станции [6].

Из множества выделяется способ промысловой подготовки топливного газа, включающий компримирование с помощью жидкостно-кольцевого компрессора, сепарацию и фильтрацию от капельной жидкости и механических примесей. Данный метод заключается в том, что с целью повышения метанового индекса и снижения теплотворной способности газ направляют на мембранное разделение на топливный «легкий» газ и низконапорный «тяжелый» газ, при этом топливный газ подают для питания газопоршневых электростанций, а низконапорный «тяжелый» газ рециркулируют на прием жидкостно-кольцевого компрессора. В качестве рабочей жидкости в жидкостно-кольцевом компрессоре может использоваться как нефтепромысловая сточная вода, так и подготовленная нефть.

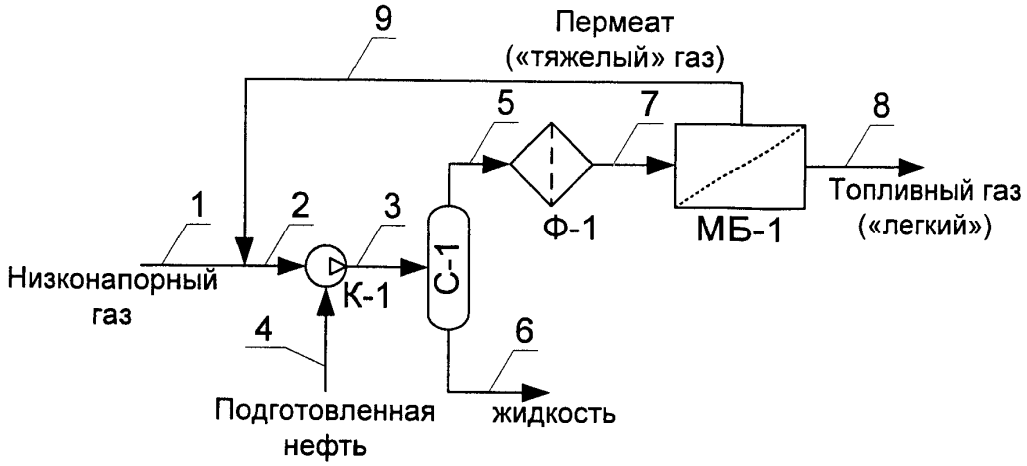


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема способа подготовки топливного газа

Поступающий по трубопроводу 1 низконапорный попутный нефтяной газ смешивается с пермеатом, поступающим по трубопроводу 8 («тяжелый» газ мембранного газоразделения) и далее объединенный поток по трубопроводу 2 поступает на компримирование в жидкостно-кольцевой компрессор К-1. В компрессор К-1 по трубопроводу 4 подается рабочая жидкость - подготовленная нефть. Компримированная газо-жидкостная смесь по трубопроводу 3 поступает в сепаратор С-1 на разделение. Газ из сепаратора С-1 по газопроводу 5 отводится на очистку от капельной жидкости в фильтр Ф-1, а жидкость (газонасыщенная нефть с водным конденсатом) по трубопроводу 6 - на установку подготовки нефти. Очищенный в фильтре Ф-1 газ по газопроводу 7 поступает на разделение в мембранный блок МБ-1, где разделяется на «легкий» топливный газ, направляемый по газопроводу 8 на газопоршневую электростанцию и «тяжелый» газ - пермеат, циркулируемый по газопроводу 8 в приемный трубопровод компрессора К-1.

Изменение метанового индекса и теплотворной способности топливного газа приведено в таблице 1.

Таблица 1

Изменение метанового индекса и теплотворной способности попутного нефтяного газа при подготовке

Состав, мол.%	Исходный газ	Подготовленный топливный газ
N_2	0,089	0,164
CO_2	0,183	0,484
CH_4	25,618	61,834
C_2H_6	7,126	10,219
C_3H_8	25,159	16,932
i-C_4 H_{10}	10,773	4,053
n- C_4H_{10}	14,754	4,824
i- C_5 H_{12}	4,007	0,640
n-C_5H_{12}	3,632	0,551
∑-C_6H_{14}+	15,150	0,541
H_2 O	6,491	0,242
Свойства		
Плотность, кг/нм^3	2,17	1,23
Молярная масса, г/моль	47,72	27,13
Метановый индекс	21,8	40,2
Низшая теплотворная способность, МДж/нм^3	100,15	58,04

Данные значения демонстрируют осуществление подготовки топливного газа в области значений метанового индекса и теплотворной способности. Подготовка топливного газа до требований спецификаций определяется в каждом конкретном случае в зависимости от состава и физико-химических свойств газа [7].

Реализация данного способа промысловой подготовки позволит повысить метановый индекс и снизить теплотворную способность топливного газа, а как следствие, стабильность работы энергомашин

Список литературы

1. Ежедневная электронная газета // utro.ru: [сайт]. URL: http://www.utro.ru/articles/2013/02/21/1102724.shtml
2. Р. М. Разетдинов, Ю. Р. Курамшин, А. М. Тахауов // Журнал «Турбины и дизели». сентябрь 2009. С. 16-17;
3. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П. Переработка нефтяных и природных газов. - М.: «Химия», 1981. - С.168;
4. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата. - М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. - С.305, 324;
5. Чуракаев А.М. Переработка нефтяных газов. Учебник для рабочих. М.: Недра, 1983. - С.98;
6. Способ подготовки топливного газа: пат. 2376341 Рос. Федерация. № 2008119147/15: заявл. 14.05.2008: опубл. 20.12.2009.;
7. Способ подготовки топливного газа: пат. 2444559 Рос. Федерация. № 2010104233/05: заявл. 08.02.2010: опубл. 20.08.2011.;
8. Жунусова Э.Б. Использование нефтяного газа: проблемы и решения // Нефтегазовые технологии. – М., 2001. – № 4. – С. 20-22.

БИОСОРБЦИЯ ИОНОВ УРАНА ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

В.В. Боков, студент гр. 4ГМ21
Научный руководитель: М.В. Чубик, к.м.н., доц.,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.563-861
E-mail: vbokov@tpu.ru

Ухудшение экологической ситуации к концу двадцатого века, вызванной технико-производственными причинами, побудило нас искать способы улучшения экологии. Одним из факторов, ухудшения окружающей среды, является загрязнение воды промышленными стоками, которые содержат ионы радиоактивных металлов. Решение этой проблемы заключается в поиске эффективных методов удаления ионов радионуклидов из загрязненных водоемов. В настоящее время существует множество методов очистки сточных вод:

- Механический (флотация, мембранная технология)
- Биологический (использование микроорганизмов [1-3])
- Физико-химический (выпаривание, испарение и кристаллизация, сорбция, флотация, ионообменная и электрохимическая очистка)

Проанализировав различные методы очистки открытых водоемов, мы пришли к выводу, что микробиологическая очистка наиболее эффективна для удаления и восстановления урана из водных систем.

Очистка водных сред искусственно подобранными микроорганизмами имеет следующие преимущества:

- микробные клетки имеют высокую адсорбционную способность;
- они могут адсорбировать уран селективно;
- производство микробных биомасс дешевое;
- скорость накопления достаточна высокая;

В результате исследования [6] было выяснено, что количество адсорбированного урана различается для разных видов микроорганизмов (рис.1).

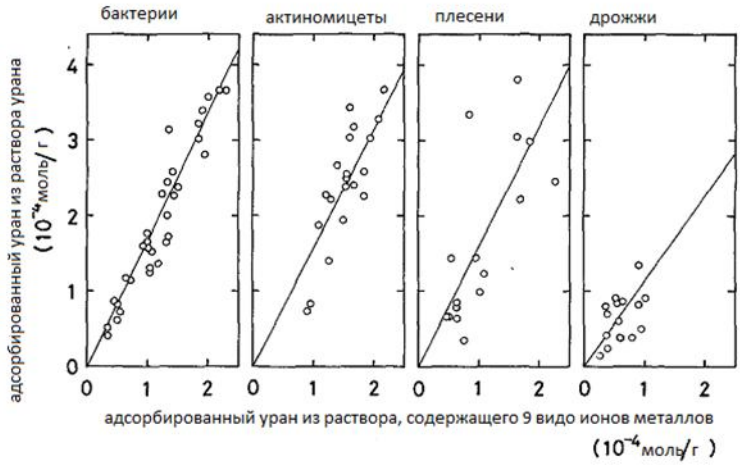


Рис.1. Связь между способностью микроорганизмов к поглощению урана из раствора урана и их способностью к селективному поглощению урана из раствора, содержащего 9 видов ионов металлов

Из рисунка 1. видно, что бактерии, актиномицеты и дрожжи имеют выраженную зависимость между способностью поглощать уран из раствора, содержащего только уран, и их способностью к селективному поглощению урана. В случае с плесенями ситуация иная. *Penicillum lilacinum,* например, может накапливать большое количество урана из раствора, содержащего только уран, но селективная адсорбция из раствора смеси ионов металлов сравнительно низкая.

В последние годы много внимания уделяется применению хитиновых сорбентов. Хитин – единственный полисахарид, в молекуле которого имеется азот, входящий в ацетиламидную группу. Благодаря этому, хитин и ряд его производных обладают мощными сорбционными свойствами. Основным механизмом сорбции у хитина является образование хелатов, поэтому он связывает практически все тяжелые металлы, в том числе и актиниды, и индифферентен к легким металлам, например, к таким биогенным элементам, как калий, натрий, кальций и другие[5]. Большое содержание хитина, в стенках плесневых грибов рода *Aspergillus niger*, обусловило наш выбор именно этих грибов

Разница в результатах среди разных видов микроскопических грибов может быть объяснена тем, что процентное содержание хитина и хитозана в плесенях варьируется в зависимости от видов грибов, возраста и других условий.

Нашей лабораторией запланирован блок экспериментов по оценки эффективности сорбции радионуклидов плесневыми грибами, а так же определение показателя относительной сорбции радионуклидов. Так как наше исследование будет применяться в открытых водоемах, с повышенным содержанием радионуклидов, нами будет смоделирован процесс сорбции радионуклидов плесневыми грибами, включающий неблагоприятные факторы окружающей среды, такие как:

- Температура воды
- Температура окружающей среды
- Кислотность водоемов

- Микробиологический состав открытых водоемов

Список литературы

1. J.L. Zhou. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi // Appl Microbiol Biotechnol. 1999. - Вып. 51. - С. 686-693.
2. A. Nakajima, T. Sakaguchi. Selective accumulation of heavy metals by microorganisms // Appl Microbiol Biotechnol. 1986. - Вып. 24. - С. 59-64.
3. Md. Naseem Akhtar, K. Sivarama Sastry, P. Maruthi Mohan. Mechanism of metal ion biosorption by fungal biomass // BioMetals. 1996. - Вып. 9. - С. 21-28.
4. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Российский химический журнал, 2006. - №5. - С. 55-63
5. M. Tsezos, B. Volesky // Biotechnology and Bioengineering, 1982, v. 24, p. 385-401
6. J.L. Zhou // Appl Microbiol Biotechnol, 1999, v. 51, p. 686-693

ДЕНАТУРАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ С ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ СУБСТРАТОМ

В.А. Бухтояров, инженер, А.Л. Бычков, к.х.н., О.И. Ломовский, д.х.н., проф.
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Россия, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18,
тел. (383) 332-40-02 факс (383) 332-28-47
E-mail: buh@solid.nsc.ru, bychkov_a@solid.nsc.ru

Биогенные полимеры и их комплексы – природное сырье широко распространены и обладают огромным промышленным потенциалом. В частности, наблюдается рост интереса к получению моторных топлив из лигноцеллюлозного сырья с помощью механохимических и биотехнологических методов [1, 2]. Поэтому изучение процессов, происходящих при механической, а также температурной обработке индивидуальных ферментов и их смесей с лигноцеллюлозным сырьём является приоритетной задачей не только с точки зрения фундаментальной науки, но и с точки зрения химической технологии.

Целью данной работы было определение влияния лигноцеллюлозного субстрата на денатурацию целлюлозолитических ферментов при совместной обработке в механохимических активаторах.

В ранее проведённых экспериментах с сухими ферментными препаратами и их растворами [3, 4] было показано, что ферментные препараты в растворённой форме менее устойчивы к термической обработке, чем без растворения; константа скорости денатурации отличается на 2 порядка. При этом показана зависимость скорости денатурации от влажности ферментов. При содержании воды более 30 % ферментный препарат денатурирует с той же скоростью, что и предельно разбавленный раствор.

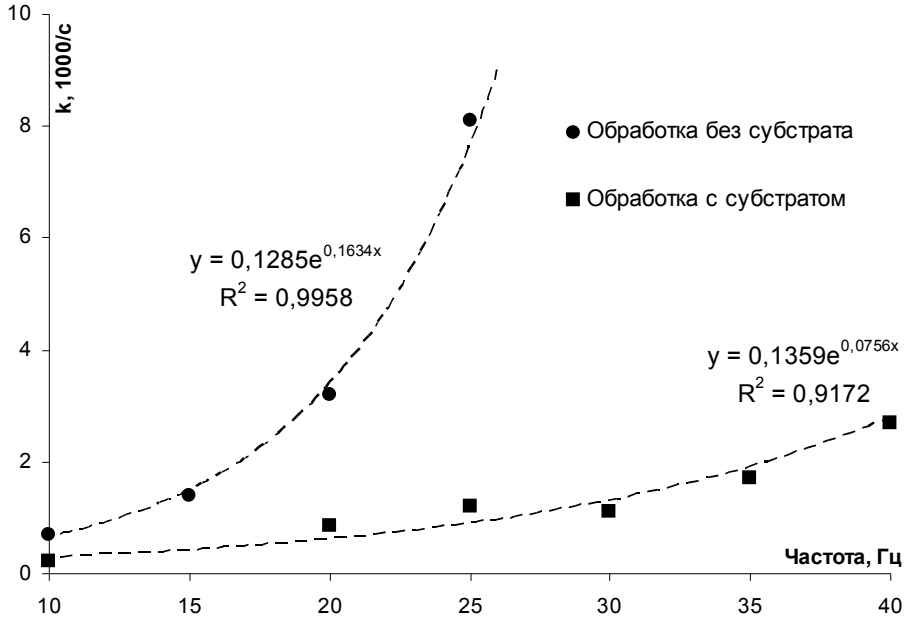


Рис. 1. Зависимость константы скорости денатурации ферментов от интенсивности механической обработки ферментов

В связи с этим, было высказано предположение, что для механохимических процессов целесообразно использовать сухие ферментные препараты, а проводить растворение лишь после проведения механической активации с лигноцеллюлозой.

Для изучения влияния субстрата на скорость механической денатурации ферментов были проведены следующие эксперименты. В шаровую мельницу типа «аттритор» [5] помещали 200 г ферментного препарата ЦеллоЛюкс-А (ПО «Сиббиофарм», г. Бердск) или смеси ферментов с лигноцеллюлозным субстратом. В качестве лигноцеллюлозного субстрата использовалась предварительно активированная солома кукурузы.

На рис. 1. показано, что в случае механической обработки с субстратом, ферментный препарат гораздо медленнее теряет целлюлозолитическую активность. Однако следует строго контролировать энергонапряжённость активатора для предупреждения денатурации.

Таким образом, показано, что целлюлозолитический ферментный препарат ЦеллоЛюкс-А более устойчив к термической и механической денатурации в сухой форме и в присутствии субстрата. Полученные данные позволяют более предсказуемо управлять процессами механохимического осахаривания целлюлозы в низкомолекулярные углеводы.

Список литературы

1. Голязимова О.В., Политов А.А. Интенсификация процесса измельчения опилок // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16. - № 5. – С.598-592.
2. The method of producing bioethanol from lignocellulose: Patent WO/2009/005390 A1 / Lomovsky O.I., Korolev K.G., Politov A.A., BershakO.V., Lomovskaya T.F. – 08.01.2009.

3. Бычков А.Л., Бухтояров В.А., Ломовский О.И. Денатурация целлюлозолитических ферментов в присутствии воды // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 19. – С.479-483.
4. Bychkov A.L., Buchtoyarov V.A., Lomovsky O.I. Thermal and mechanical denaturation of cellulase in solution and in solid phase // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. – 2011. – V. 5(1). – P.4-10.
5. Витязь П.А., Горобцов В.Г., Жорник В.И. Патент РБ на полезную модель № 6143 «Аттритор для получения нанопорошков».

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СОЛОМЫ КУКУРУЗЫ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА

А.Л. Бычков, к.х.н., В.А. Бухтояров, инженер,О.И. Ломовский, д.х.н., проф.
Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18 тел. 8(923)-246-8932
E-mail: bychkov_a@solid.nsc.ru

Получение компонентов биотоплива из возобновляемого лигноцеллюлозного сырья является важной и актуальной задачей для химической и биотехнологической промышленности. Для большинства из регионов мира подобрано подходящее сырьё, включая лигноцеллюлозу произрастающих в регионе растений, невостребованные отходы сельского хозяйства, городской мусор [1-3]. Проиллюстрирована энергетическая и экологическая эффективность внедрения различных видов биотоплива, например биоэтанола, биобутанола, биогаза. Изучаются различные методы переработки лигноцеллюлозы в компоненты биотоплива и продукты химической промышленности [4, 5].

С точки зрения экологической чистоты и простоты производимых операций довольно привлекательными выглядят механоферментативные методы переработки лигноцеллюлозы, так как они не образуют отходов производства и не загрязняют окружающую среду. Кроме того, стадия механической активации линоцеллюлозы протекает без растворения, экстракции, и позволяет получать активированные полупродукты в твёрдом виде, что позволяет значительно упростить технологию переработки и хранения.

Известно, что за реакционную способность лигноцеллюлозных материалов отвечает множество факторов: химический состав (в большей мере содержание лигнина, ингибирующего ферменты), удельная площадь поверхности, степень кристалличности и степень полимеризации целлюлозы. В случае использования какого-то одного лигноцеллюлозного материала с постоянным химическим составом, его реакционная способность определяется, прежде всего, типом и интенсивностью механического воздействия, реализуемого в измельчителе или активаторе. Механическое воздействие приводит к тому, что площадь поверхности, степень кристалличности и другие факторы меняются в той или иной степени, приводя к увеличению или уменьшению реакционной способности измельчаемого материала.

Целью данной работы было экспериментальное изучение процессов, происходящих при обработке соломы кукурузы в полупромышленной центробежно-

роликовой мельнице. В результате обобщения полученной информацией необходимо было сформулировать ряд требований к созданию новых (и модификации уже известных) центробежно-роликовых мельниц.

В работе показаны процессы, протекающие при многократной механической обработке соломы кукурузы в центробежной роликовой мельнице ТМ-30 (ЗАО «Новиц», Новосибирск). Приведены данные, иллюстрирующие влияние удельной площади поверхности, морфологии, степени кристалличности целлюлозы на реакционную способность обработанного материала. На первом этапе механической обработки наблюдается образование плотных агрегатов, состоящих из измельчённых частиц. При увеличении времени обработки агрегаты разрушаются и высвобождают частицы для дальнейшего измельчения.

Установлено, что клетки с диаметром выше 30 мкм не устойчивы по отношению к механическому воздействию и разрушаются на более мелки фрагменты. Помимо морфологии частиц, увеличение реакционной способности лигноцеллюлозного материала в 2,8 раза (максимально достигнутое увеличение первоначальной скорости гидролиза) связано с 4,8 кратным увеличением площади поверхности, а удвоение общего выхода углеводов – с уменьшением степени кристалличности целлюлозы с 64 до 31 % (рис. 1).

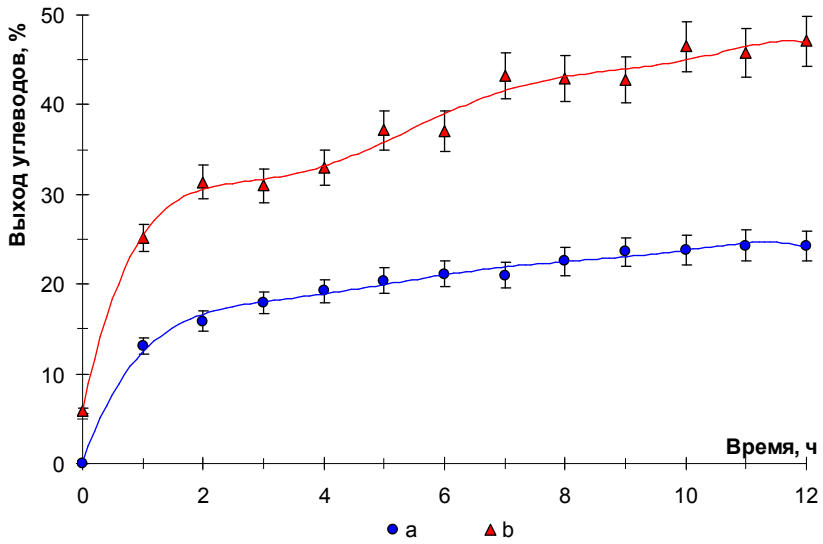


Рис. 1. Кинетика ферментативного гидролиза исходной (a) и механически активированной (b) соломы кукурузы

Сделан ряд предложений касающихся модификации существующих и создания новых центробежных роликовых мельниц, предназначенных для переработки растительного сырья. В зоне измельчения необходимо чередовать ударное воздействие со сдвиговым воздействием, что позволит предотвратить образование излишне больших агрегатов. Для соблюдения баланса «затраченная энергия – увеличение реакционной способности» необходимо подбирать величину зоны измельчения под каждый тип лигноцеллюлозного сырья.

Список литературы

1. Kim S., Park J.M., Kim C.H. Ethanol Production Using Whole Plant Biomass of Jerusalem Artichoke by Kluyveromyces marxianus CBS1555 // Appl. Biochem. Biotechnol. – 2013. – № 169. – P.1531-1545.

2. Menezes E.G.T., Carmo J.R., Menezes A.G.T. et al. Use of Different Extracts of Coffee Pulp for the Production of Bioethanol // Appl. Biochem. Biotechnol. – 2013. – № 169. – P.673-687.
3. Sasmal S., Goud V.V., Mohanty K. Characterization of Biomasses Available in the Region of North-East India for the Production of Biofuels // Biomass and Bioenergy. – 2012. – № 45. – P.212-220.
4. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., Lomovsky O.I. Ultrastructural changes of cell walls under intense mechanical treatment of selective plant raw material // Biomass and Bioenergy. – 2012. – №. 47. – P.260-267.
5. Shapolova E.G., Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Mechanochemical processing of agricultural wastes into complex feed additives for animals // Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety. – 2012. – V. 6(3). – P.65-77.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МИКРООРГАНИЗМОВ С ВЫСОКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Е. С. Голубева, А.В. Брянская, Т.Н. Горячковская, С.Е. Пельтек
Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, Пирогова 2
Институт цитологии и генетики СО РАН
630090, Новосибирск, Россия, пр.ак.Лаврентьева,10

Запас полезных ископаемых с каждым годом уменьшается, а потребности человечества в энергии возрастают. Природосберегающие технологии приходят на смену уже имеющимся промышленным, основанным на использовании невозобновляемых источников сырья и энергии. В качестве одного из перспективных возобновляемых источников сырья и энергии рассматривается лигноцеллюлозная биомасса растений.

Целлюлоза – растительный полисахарид, являющийся одним из самых распространенных органических веществ на Земле. Имеющиеся биотехнологические способы деполимеризации целлюлозы ограничены ферментативным катализом. В настоящее время известен широкий спектр микроорганизмов, проявляющих целлюлозолитическую активность и имеющих различные комплексы целлюлозоразлагающих ферментов. Однако, культуры микроорганизмов далеко не во всех случаях обладают способностью одновременно и эффективно разлагать различные источники целлюлозы и продуцировать экономически значимые продукты. Поэтому целью данной работы является создание комплексов микроорганизмов, эффективно разрушающих целлюлозу с возможностью дальнейшего использования конечных продуктов ее разложения.

В современных биотехнологиях переработки растительного сырья в целевые продукты одним из ключевых промежуточных продуктов является глюкоза [1]. По этой причине большое количество современных разработок посвящено получению сахаросодержащих субстратов из растительной биомассы [2]. Однако, брожение гидролизатов, полученных из предварительно обработанной лигноцеллюлозной биомассы, часто сопряжено с затратными процессами предобработки, очистки сырья и детоксикации отходов.

При использовании микроорганизмов процесс переработки целлюлозы становится экологически безопасным. Традиционно, для получения спирта, используют дрожжи *Saccharomyces cerevisiae.* Однако, при использовании дрожжей выход конечного продукта (этанола) уменьшается из-за конкуренции процессов брожения и дыхания. Часть глюкозы при этом расходуется на дыхание и безвозвратно переходит в CO_2 и H_2O. При использовании в качестве продуцента этанола бактериальной культуры выход продукта возрастает практически в 2 раза по сравнению с процессом, в котором используются дрожжи.

В работе были поставлены следующие задачи:

- Провести скрининг природных микробных сообществ на средах с различными источниками целлюлозы.
- Определить целлюлазную активность накопительных культур микроорганизмов.
- Привести выделение чистых культур на средах с различными источниками целлюлозы.
- Идентифицировать чистые и накопительные культуры молекулярно-биологическими методами по последовательности гена 16S рРНК.

Природные образцы были отобраны из 11 соленых озер Новосибирской области. Отобранный природный материал пробы помещали в среду, где единственным источником углерода были целлюлозосодержащие субстраты (фильтровальная бумага, измельченная биомасса Мискантуса китайского, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), микрокристаллическая целлюлоза(МКЦ)). Был проведен скрининг более 40 природных ассоциаций микроорганизмов. Оценку целлюлазной активности проводили методом, основанным на количественном определении восстанавливающих сахаров, образующихся в результате гидролиза целлюлозы фильтровальной бумаги под действием ферментов целллюлозолитического комплекса бактерий. За единицу целлюлолитической активности (1ед. ЦлА) принято количество ферментов, которое катализирует гидролиз целлюлозы фильтровальной бумаги с образованием 1 мкмоля восстанавливающих сахаров (в пересчете на глюкозу) за 1 час при температуре 37 ^{0}С. Содержание восстанавливающих сахаров, образующихся в результате ферментативной реакции, определяли колориметрическим методом с использованием реактива ДНС (динитросалициловой кислоты). Также в данной работе была использована методика оценки целлюлазной активности по диаметру зон просветления на чашках с питательной средой, окрашенной красителем Конго красным. Бактериальные консорциумы были высеяны на агаризованные среды с Na-КМЦ в качестве источника углерода. После того как культуры выросли, чашки прокрашивали красителем Конго красным. По диаметру зон просветления окраски вокруг выросших колоний судили о наличии и активности продуцируемых культурами ферментов целлюлазного комплекса [3]. Из активных консорциумов бактерий на следующем этапе выделяли чистые культуры методом многократного пересева на питательные среды с различными целлюлозосодержащими источниками. Таксономическая принадлежность культур определена молекулярно-биологическими методами по последовательности гена 16S рРНК.

При проведении скрининга природных проб было отобрано 15 культур, активно разлагающих целлюлозосодержащие субстраты (рис.1).

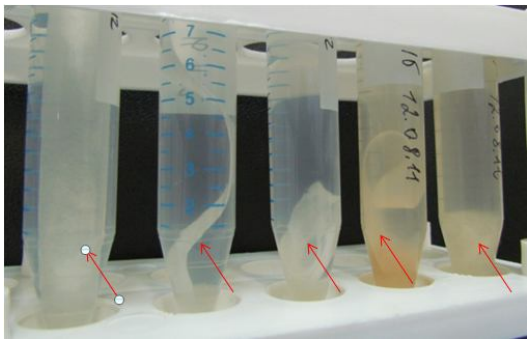


Рис.1. Скрининг коллекции природных образцов. Накопительные культуры, активно разрушающие фильтровальную бумагу (показано стрелками)

Культуры отличались друг от друга скоростью разложения субстратов. Удобным субстратом для сравнения целлюлозолитической активности проб является фильтровальная бумага. Всего было выбрано восемь проб, интенсивно разлагающих целлюлозу фильтровальной бумаги. В таблице 1 перечислены образцы, проявившие наибольшую активность.

Таблица 1

Разрушение фильтровальной бумаги целлюлозолитическими комплексами микроорганизмов

Источник природного образца	Активность по отношению к ф/б
Озеро Соленое (1)	+++
Озеро Соленое (48)	+++
Озеро Кротовая Ляга	+++
Озеро Соленое (2)	+++
Озеро Горькое (51)	+++
Озеро Большое Топольное	+++
Озеро Иткуль	+++
Озеро Бергуль	+++

Примечание: +++ – происходит быстрое разложение фильтровальной бумаги

Культуры, которые проявили способность разрушать целлюлозу фильтровальной бумаги, были перенесены на агаризованную среду с Na-КМЦ в качестве источника углерода. После того, как отметился рост культур, их обработали Конго красным. При этом отчетливо проявились зоны просветления вокруг колоний, обладающих эндоглюконазной активностью. Для выделенных культур были характерны ареолы диаметром 2 - 7 мм (рис.2).

Оценка целлюлозолитической активности, проведенная с ДНС, показала, что накопительные культуры обладают активностью от 2 до 40 ЦлА.

На следующем этапе работы из накопительных культур были выделены чистые культуры микроорганизмов, способные использовать в качестве единственного источника углерода целлюлозосодержащие субстраты. Получено 8 культур, использующих в качестве субстрата молотый мискантус (рис.3).

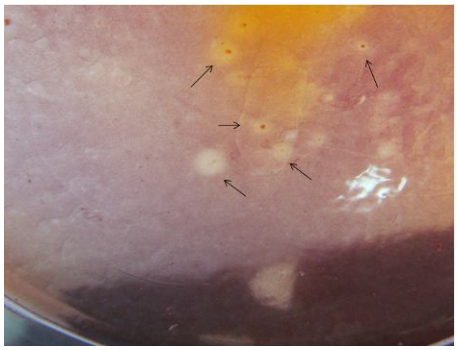


Рис. 2. Определение целлюлазной активности природной пробы оз. Соленое. Колонии, вокруг которых наблюдается зона просветления красителя, показаны стрелками

Рис.3. Чистые культуры, выращенные на агаризованной минеральной среде с молотым мискантусом в качестве единственного источника углерода. Озеро Соленое (48)

Установлено, что выделенные культуры морфологически представляют собой палочки прямые палочки до 10 мкм, с закругленными или обрубленными концами, часто в парах или цепочках, для большинства клеток установлено спорообразование.

Исследования, проведенные молекулярно-биологическими методами, позволили определить таксономическую принадлежность выделенных штаммов. В результате проведенной работы было установлено, что выделенные культуры относились к родам Bacillus, Paenibacillus и Lysinibacillus.

В рамках дальнейшей работы по разработке комплекса микроорганизмов с высокой целлюлозолитической активностью планируется провести оценку активности чистых культур, выделенных на среде с целлюлозосодержащими субстратами. После сравнения активности чистых культур будет создан комплекс микроорганизмов, способный разрушать целлюлозу эффективнее, чем природные образцы.

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-04-12093-офи-м и Интеграционным проектом СО РАН № 94.

Список литературы

1. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass. Joseph B. Binder and Ronald T. Raines (2010). Proceedings of the National Academy of Sciences, U.S.A. 107, 4516 - 4521.
2. Sultana, A., A. Kumar, et al. (2010). "Development of agri-pellet production cost and optimum size." Bioresource Technology 101(14): 5609-5621.

3. Клесов А.А., Рабинович М.Л. Ферментативный гидролиз целлюлозы // Биологическая химия. Итоги науки и техники. – Москва, 1982. – Т. 8, № 11. – С. 1490–1496.

АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТЫ КАК НОВЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ СПОНТАННОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

О. А. Гусельникова, студент гр. 5А98
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
тел. +7-952-895-88-46
E-mail: guselnikovaoa@tpu.ru

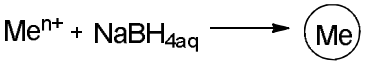
Нанохимия магнитных материалов – одно из наиболее активно развиваемых направлений современной науки. Основными областями биомедицинского применения магнитных наночастиц являются диагностика и инструменты исследований (биосенсоры, контрасты для МРТ, метод магнитная сепарация) и адресное терапевтическое воздействие (целевая доставка терапевтических молекул и управляемая локальная гипертермия опухолей) [1-4].

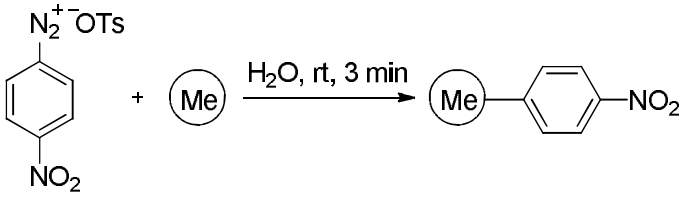
Известно, что арендиазоний тозилаты способны спонтанно модифицировать наночастицы металлов (железо, никель, кобальт и серебро), покрытые углеродной оболочкой в водных суспензиях при комнатных температурах [5]; графитовые электроды, увеличивая их чувствительность в вольтамперометрическом анализе ряда органических субстратов и наноалмазы[6]. Однако модификация поверхности металлов с использованием солей диазония является процессом недостаточно исследованным.

Тем не менее существует необходимость придания нужных свойств поверхностям металлических наночастиц с помощью их модификациями различными функциональными группами. Таким образом, целью моей работы был синтез наночастиц металлов и изучение процесса поверхностной модификации с использованием арендиазоний тозилатов.

Наночистицы синтезировались путем добавления водного раствора переходного металла к раствору боргидрида натрия при перемешивании. Реакция проходила мгновенно и с бурным выделением газа. По данной методике были получены наночастицы железа, кобальта, никели, меди и палладия [7].

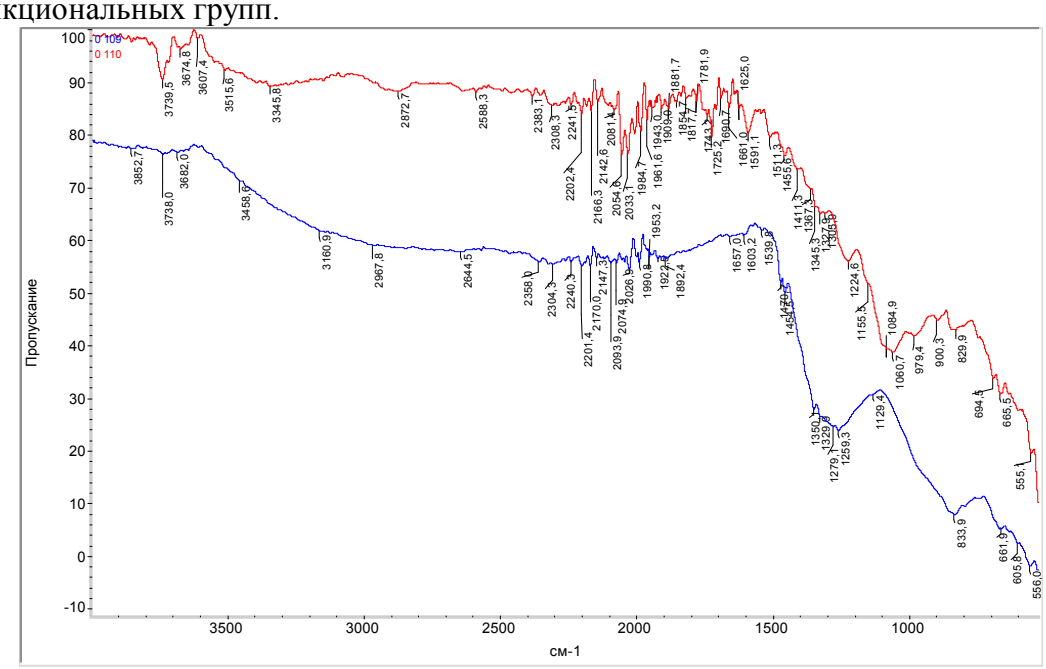
Модификация осуществлялась при комнатной температуре добавлением водного раствора п-нитроарендиазоний тозилата к свежеприготовленной суспензии наночастиц металла:



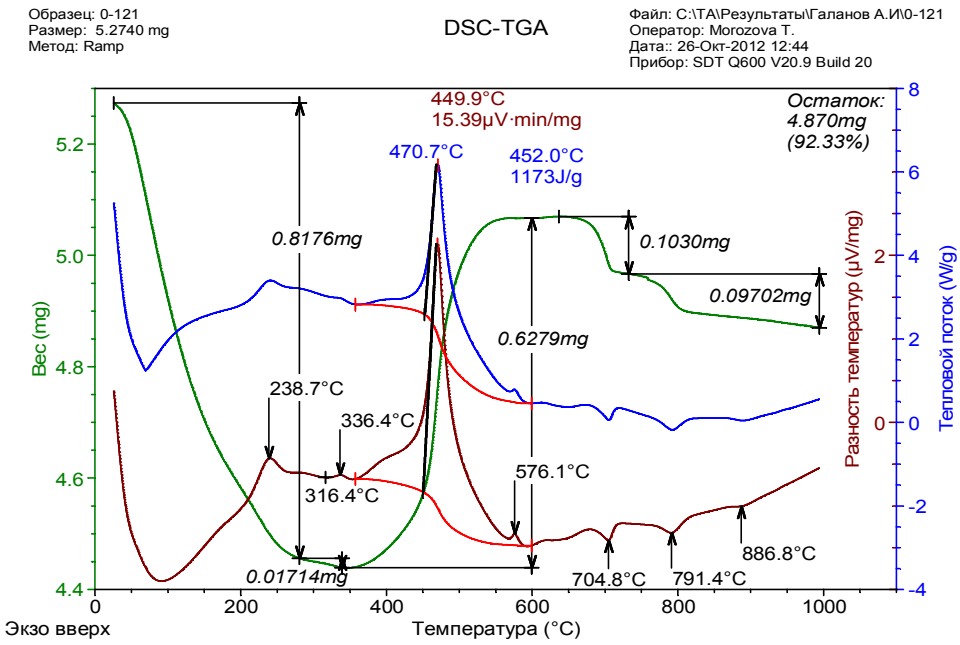


Для изучения структурных характеристик полученных наночастиц использовались методы ИК спектроскопии и совмещенного термического анализа: термогравиметрия, термогравиметрический анализ и высокотемпературной дифференциальная сканирующая калориметрия.

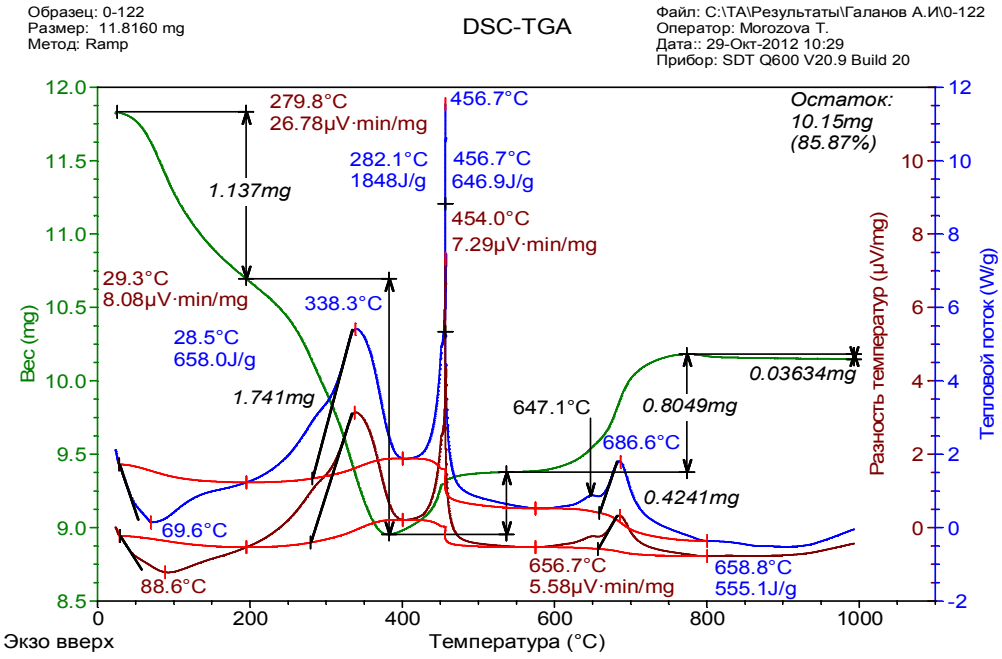
Сравнительный анализ ИК-спектров немодифицированных и модифицированных наночастиц металлов показывает существенные различия в структуре поверхностей. Так, в ИК спектрах немодифицированных наночастиц следует отметить наличие широкой полосы в области 3250-3350 см-1, возможно связанной с колебаниями связи B-OH и сигналы в области 1250-1350 см-1, ассоциируемые с наличием оксидной фазы металла и отсутствие соответствующих сигналов в модифицированных образцах. При рассмотрении ИК спектров модифицированных наночастиц можно отметить наличие сигналов в области 1300-1400 см-1 характерных для нитро группы валентных колебаний N=O и других, идентифицируемых, как нитрофенильные фрагменты. Различие в соответствующих полосах поглощения, отраженное в ИК спектрах немодифицированных и модифицированных наночастиц говорит о присутствии соответствующих функциональных групп.



Спектр ТГ-ДСК-ДТА немодифицированных наночастиц в атмосфере кислорода показывает экзотермический пик при 400 ºС, который говорит об окислении поверхности наночастиц.



Данные ТГ-ДСК-ДТА анализа модифицированных и немодифицированных образцов значительно отличаются для всех металлов. При термическом разложении модифицированных образцов в среде аргона наблюдается экзотермические пики при температуре 400-450 ºС , ассоциируемые с разложением органических слоев на поверхности наночастиц. На спектре отходящих газов во время экзотермических процессов происходит активное окисление органических слоев и выделение CO2. При проведении анализа модифицированного образца в атмосфере кислорода наблюдается пик, связанный с окислением поверхностных органических групп.



Таким образом, показано, что арендиазоний тозилаты способны модифицировать поверхность наночастиц металлов. Полученные композитные материалы были охарактеризованы рядом физико-химических методов.

Список литературы

1. Першина А.Г., Использование магнитных наночастиц в биомедицине, Бюлл. Сиб. Мед., № 2, 2008, с. 70-78
2. Newman J., Welcome to Biosensors: A New Open-Access Journal, Biosensors, 2011, 1, p. 1-3
3. Gühlke M., Magnetic separation and SERS observation of analyte molecules on bifunctional silver/iron oxide composite nanostructures, J. Raman Spectrosc. 2012, 43, p. 1204–1207
4. Wang YX., Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application, Quant Imaging Med Surg, 2011; №1, p. 35-40
5. П.С. Постников, М.Е. Трусова, Арилдиазоний тозилаты как новые эффективные агенты ковалентной прививки ароматических групп к углеродным оболочкам металлических наночастиц, Российские нанотехнологии, 2010, № 7-8, с. 49-50
6. О.А. Мартынюк, Возможности применения новых органомодифицированных электродов в контроле качества соков и нектаров, Известия ТПУ, 2011, т. 318, №3, с. 65-68
7. G. N. Glavee, Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe2B Powders, Inorg. Chem., 1995, №34, p. 28-35

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АРИЛИРОВАНИЯ СТИРОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРИЛ ДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ

Е.С. Дементьева, магистрант гр. 4ГМ11, А.Г. Фефелова, аспирант П.С. Постников, к.х.н.,стр.преподаватель, М.Е. Трусова, к.х.н., доцент
Национальный Исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050,563-861
E-mail: elen6000@mail.ru

В настоящее время особенно актуальны реакции, протекающие с образованием связи С-С, часто используются в современном органическом синтезе для получения сложных химических соединений. Которые в свою очередь, обладают высокой биологической активностью и используются в различных отраслях промышленности, в том числе для получения душистых веществ и красителей [1].

На сегодняшний день палладиевый катализ является одним из важнейших инструментов органического синтеза [2]. Именно с его помощью проводятся

реакции с-с сочетания. В данный момент хорошо изучены реакции образования с-с связи с участием арилдиазоний тетрафторборатов, где ключевым недостатком является как дороговизна катализатора, так и длительное время реакции [3]. Использование достаточно доступных по цене медных катализаторов не обеспечивает высоких выходов. В то время как арилдиазоний тозилаты (АДТ), полученные научной группой профессора Филимонова В.Д. еще не до конца изучены в ряду реагентов, применяемых в этих процессах [4]. По этой причине ведутся активные исследования органических производных пара-толуолсульфокислоты.

Мы изучили влияние количества каталитических соединений палладия на примере ацетата палладия $Pd(OAc)_2$. Был синтезирован п-нитростильбен с использованием соответствующей тозилатной соли и стирола. Важно было определить какое мольное количество катализатора будет давать наибольший выход стильбена. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

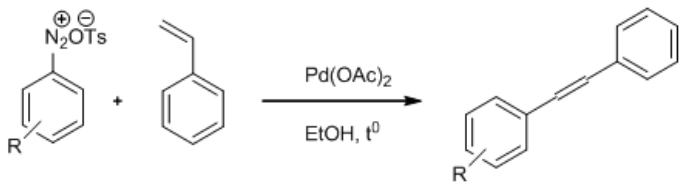
Результаты определения влияния количества катализатора на выход продукта

R=	Количество kat, mol %	Выход стильбена,%	Время реакции, мин
p-NO_2	1	60	17
	2	63,1	15
	3	63	15

Из таблицы результатов видно, что в указанных условиях АДТ довольно быстро проявляют высокую активность в реакции арилирования, о чем свидетельствует быстрота протекания реакции. Также было замечено, что использование 2 mol % и 3 mol % приводит к практически одинаковому выходу. Однако использование 2 mol % будет выгоднее с точки зрения экономики.

Таким образом, нами было определено, что целесообразнее использовать катализатор $Pd(OAc)_2$ в количестве 2 mol % для достижения высоких выходов продуктов в короткий промежуток времени.

Используя сказанное выше, были получены различные производные стильбена, где в качестве исходных субстратов применялись арилдиазоний тозилаты. Мы проводили арилирование стирола АДТ в этиловом спирте с использованием в качестве катализатора ацетат палладия по схеме:



Реакция проводилась при температуре 60 °C. Результаты представлены в таблице 2:

Таблица 2

Результаты арилирования стирола АДТ под действием $Pd(OAc)_2$

R=	Выход стильбена,%	Время реакции, мин
p-NO_2	63	15
m-NO_2	94	15
o-NO_2	54	10
p-CH_3	53	15
p-OCH_3	71	15
o-OCH_3	82	10
p-CN	76	15

Как видно по данным таблицы, высокая активность АДТ в важнейшей реакции образования новых С-С связей приводит к высоким выходам соответствующих стильбенов. Также очевидным преимуществом данного метода является то, что время реакции не превышает 15 мин.

На этом работа по исследованию реакции образования новой С-С связи с использованием АДТ не закончена. В настоящее время ведется работа по образованию производных стильбенов с другими заместителями. И мы надеемся, что с помощью более подробного изучения совокупности производных стильбенов удастся подобрать оптимальные условия реакции для достижения максимальных выходов.

Список литературы

1. Емельянов А. Г., Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности, М., 1971.

2. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Manas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // Chemical Reviews., 2006., Vol. 106., p. 4622-4643.

3. Francois Le Callonnec, Unprecedented substoichiometric use of hazardous aril diazonium tosylates in the Heck-Matsuda reaction via a double catalytic cycle // Organic letters, 2011, Vol. 13, №10, 2646-2649.

4. Filimonov V. D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H. and Ki-Whan Chi. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // *Org. Lett.*, 2008, 10, 3961.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ НА ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКАХ НА ОСНОВЕ ЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.И. Дмитриев, к.ф.-м.н.
Институт проблем химической физики РАН, 142432, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1, тел. (49652) 251-34
E-mail: aid@icp.ac.ru

Молекулярные магнетики обладают разнообразным сочетанием физических характеристик, нетипичных для классических неорганических магнитных материалов. Магнитными свойствами металлорганических соединений можно управлять воздействием света, электрического тока и механического давления. Были обнаружены также новые типы молекулярных магнитов, в которых обменное взаимодействие чувствительно к влажности окружающего воздуха, де/регидратации. При повторении циклов гидратации – дегидратации образцы не разрушаются и воспроизводят свои характеристики. В результате гидратации – дегидратации в молекулярных магнетиках происходят структурные преобразования: меняются координационное окружение ионов, симметрия соединения и обменное взаимодействие магнитных центров. При этом структурный фазовый переход сопровождается еще и сменой типа магнитного упорядочения.

Примерами соединений, свойствами которых можно управлять с помощью изменения содержания кристаллизационной воды в образце, являются новые молекулярные магнетики на основе цианидных комплексов переходных металлов: $Cu_3^{II}[W^{V}(CN)_8]_2(pyrimidine)_4 \cdot 8H_2O$ [1, 2] и $Co_2[Nb(CN)_8] \cdot 8H_2O$ [3]. В зависимости от количества содержания кристаллизационной воды в этих соединениях изменялась температура спонтанного магнитного упорядочения.

Цель работы заключалась в том, чтобы методом электронного спинового резонанса установить, на какие параметры спиновой динамики влияет кристаллизационная вода в молекулярных магнетиках $Cu_3^{II}[W^{V}(CN)_8]_2(pyrimidine)_4 \cdot 8H_2O$ и $Co_2[Nb(CN)_8] \cdot 8H_2O$.

В работе дегидратация молекулярных магнетиков проводилась путем выдерживания порошкообразных образцов при температуре ~ 300 К и давлении ~ 1 мм рт. ст. в течение 1 ч. В работе был использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса Bruker E500, работающий в X-диапазоне частоты (частота микроволнового поля ν = 9,4 ГГц), с прямоугольным резонатором типа H_{102}, частотой модуляции 100 кГц, диапазоном развёртки постоянного магнитного поля 0 - 15 кЭ. Микроволновая мощность составляла 0,64 мВт, добротность резонатора варьировалась в диапазоне Q = 3800 – 4100. Спектры записывались в виде зависимостей первой производной поглощения микроволновой мощности по магнитному полю dP/dH. В экспериментах температура изменялась в диапазоне от 4 К до 260 К с относительной точностью ± 0.5 К в криостате ESR 900 Oxford Instruments.

Спектры электронного спинового резонанса молекулярного магнетика $Cu_3[W(CN)_8]_2(pyrimidine)_2 \cdot 8H_2O$ содержат две линии, резонансные поля и ширины которых чувствительны к дегидратации образца. Одна из этих линий соответствует дегидратированной фазе, а другая – фазе, содержащей кристаллизационную воду.

Спектры электронного спинового резонанса образца $Co_2[Nb(CN)_8] \cdot 8H_2O$ при высоких температурах (Т > 50 К) содержат линии, отвечающие отдельным

невзаимодействующим парамагнитным ионам Co^{2+} и Nb^{4+}, резонансные поля и ширины которых чувствительны к дегидратации образца в силу изменения локальной симметрии окружения ионов и величины расщепления спиновых уровней кристаллическим полем. При температурах ниже 12 К спектр электронного парамагнитного резонанса перестраивается в спектр ферромагнитного резонанса, в котором уже нельзя выделить вклады отдельных ионов. Аппроксимация спектра ферромагнитного резонанса уравнением Блоха – Бломбергена позволила по значению ширины линии рассчитать время спин-спиновой релаксации, которое уменьшается при дегидратации от 50 пс до 17 пс при температуре T = 4 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-07-31072), а также ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (соглашение № 8755 от 01.10.2012).

Автор признателен проф. Моргунову Р. Б. за постоянное внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения.

Список литературы

1. Ohkoshi S., Tsunobuchi Y., Takahashi H., Hozumi T., Shiro M., Hashimoto K. Synthesis and Alcohol Vapor Sensitivity of a Ferromagnetic Copper-Tungsten Bimetallic Assembly // Journal of American Chemical Society. – 2007. – № 129. – P. 3084–3085.
2. Коплак О.В., Кирман М.В., Дмитриев А.И., Tokoro H., Ohkoshi S., Моргунов Р.Б. Влияние дегидратации на электронный спиновый резонанс в молекулярном магнетике $Cu_3[W(CN)_8]_2(pyrimidine)_2 \cdot 8H_2O$ // Физика твердого тела. – 2013. № 55. – С. 911–915.
3. Imoto K., Takahashi D., Tsunobuchi Y., Kosaka W., Arai M., Tokoro H., Ohkoshi S. Humidity-Sensitive Magnet Composed of a Cyano-Bridged Co^{II}–Nb^{IV} Dimetallic Assembly // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – № 26. – P. 4079–4082.

KINETICS OF HYDROGEN-INDUCED DIRECT PHASE TRANSFORMATION IN Y_2FE_{17} NANOCRYSTALLINE MAGNETIC ALLOY

S.B. Rybalka, Ph.D., Associate Professor, E.V. Dodonova, Ph.D. student, E.A. Kobetskaya, student gr. RPM11
Donetsk national technical university, 83000, Donetsk, Artema st.,58, phone.(0502)-534-604
E-mail: hidp@ukr.net

At present the intermetallic compounds of R_2M_{17} (R=Sm, Y, Dy, Ho, Gd) type have attracted much attention because of their interesting magnetic properties [1,2]. In particularly, R_2M_{17} compounds demonstrate very interesting magnetic phenomenon during their interaction with interstitial atoms (H, N, C, B) [3-5].

For instance, the new perspective technology well known as a HDDR-process (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination) in R_2M_{17} type alloys (Sm_2Fe_{17}, Sm_2Co_{17}, $Nd_2Fe_{14}B$ etc.) alloys for permanent magnets allows improve their structure and magnetic properties by hydrogen-induced reversible phase transformations [6].

The most significant aspect of the HDDR process is that there is a dramatic change in the microstructure from an initial grain size of typically ~150μm to a very fine, uniform grain size of about 0.1-0.3μm [6]. On magnetisation, the HDDR nanocrystalline powder exhibits an appreciable coercivity and this means that, in its simplest net shape form, the powder can be mixed with a thermosetting resin to produce an isotropic and anisotropic permanent magnet by compression moulding

In particular, at HDDR-treatment the Y_2Fe_{17} alloy undergoes the direct hydrogen-induced phase transformation at temperatures above 500˚C with decomposition of initial alloy on hydride YH_2 phase and α-phase of Fe that can be described by the following scheme:

$$Y_2Fe_{17} + H_2 \rightarrow YH_2 + \alpha\text{-}Fe \quad (1)$$

Then, the reverse phase transformation takes place during hydrogen evacuation at higher temperatures with recombination decomposed phases into initial Y_2Fe_{17} matrix phase and can be described by the following reaction:

$$YH_2 + \alpha\text{-}Fe \rightarrow Y_2Fe_{17} + 2H_2\uparrow \rightarrow Y_2Fe_{17} \quad (2)$$

And finally, after the completion of recombination stage the treated alloy as a rule consist of the nanocrystalline phase of Y_2Fe_{17}.

It is obviously that the clear outstanding of kinetic features of the above hydrogen-induced phase transformations will allow in follows to control microstructure and magnetic properties of this alloy. For instance, investigation of kinetics of such type direct and reverse hydrogen-induced transformations carried out earlier in Sm_2Fe_{17} and $Nd_2Fe_{14}B$ type alloys [7-8], give us possibility to establish the basic features of these transformations: temperature intervals of development of transformations in $Nd_2Fe_{14}B$ type alloys; to establish diffusive-controlled character of transformations; to construct for the first time T-T-T diagrams (Temperature-Time-Transformation or isothermal kinetics diagrams) for transformations; to establish influence of kinetics parameters on microstructure features of alloys [9-10].

For Y_2Fe_{17} alloy above-mentioned kinetic peculiarities have been not known yet until present and therefore, the main goal of present work was to investigate the features of kinetics of the hydrogen-induced direct phase transformation (1) in Y_2Fe_{17} alloy at temperatures range of 610-750˚C in hydrogen pressure of 0.1 MPa.

Samples of Y_2Fe_{17} alloy were prepared by arc melting in an argon atmosphere of high purity. The raw materials of Y, Fe were at least 99.9% pure. The arcmelted ingots were wrapped in molybdenum foil, sealed in a steel tube, annealed at 1273 K for 24 h in a highly-purified argon atmosphere and then quenched to room temperature, resulting in a single-phase compound of the 2:17-type structure.

All kinetic experiments by investigations of kinetics of direct hydrogen-induced phase transformation has been carried out on special hydrogen-vacuum equipment using a special magnetometric Sadikov's method [7]. Samples of Y_2Fe_{17} alloy as powders (~50 μm, ~1.2 g) were placed into a reaction chamber which was evacuated up to ~0.1 Pa vacuum. Then alloy was heated in vacuum to temperatures within 610-750˚C with continuous evacuation. After establishing isothermal conditions, the reaction chamber was filled with hydrogen up to 0.1 MPa pressure. The evolution of hydrogen-induced direct

phase transformation in Y_2Fe_{17} alloy was monitored continuously by meaning the increase of the amount of α-Fe ferromagnetic phase in the sample. Further, in accordance with obtained data the isothermal kinetic curves of phase transformation have been plotted. X-ray analysis was performed using of DRON-3 difractometer in Fe-Kα radiation.

Thus, we shall remind, that the heating of an alloy Y_2Fe_{17} in hydrogen atmosphere results in development of direct phase transformation leading to alloy decomposition with formation of a hydride YH_2 phase and phase α-Fe (see the equation (1)) which was established by X-ray difraction experiment.

The results of research of kinetics of hydrogen-induced direct phase transformation in Y_2Fe_{17} alloy are generalized in Fig. 1 in form of kinetic curves.

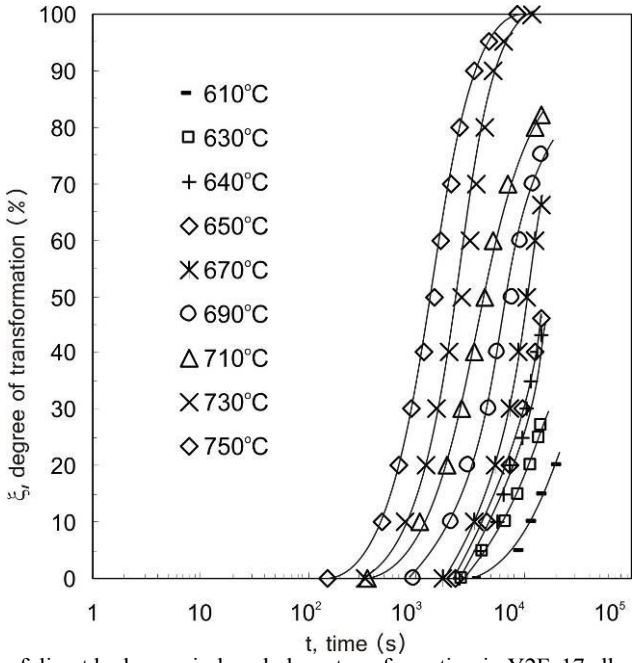


Fig. 1. Kinetic curves of direct hydrogen-induced phase transformation in Y2Fe17 alloy at temperatures from 610 to 750˚C and under hydrogen pressure of 0.1 MPa

The results of studying a direct hydrogen-induced phase transformation in Y_2Fe_{17} alloy are generalised in Figure 1. As follows from Fig. 1, at temperatures 610, 630, 640, 650, 670 and 710˚C hydrogen-induced direct phase transformation not has been completed for transformation time of 1.44×10^4 s. At lower temperatures the direct phase transformation is not finished completely for experimental time with reaching at 610˚C only 20% of completeness, then at 630˚C – 27%, 640˚C – 43%, 650˚C – 46%, 670˚C – 66%, 690˚C – 75% and at 710˚C – 82%. Thus, at increase of temperature up to 730 and 750˚C transformation has been completed for 1.08×10^4 s and 0.912×10^4 s, respectively.

As can be seen from Fig. 1, with increasing of transformation temperature in narrow interval (140˚C) from 610˚C up to 750˚C the direct phase transformation lead to very strong acceleration of transformation in some order of magnitude.

Because of this, it is necessary also to note, that at all temperatures there is a noticeable incubation period of a phase transformation (from 0.33×10^4 s at 640°C to 0.015×10^4 s at 760°C).

As can be seen in Figures 1, the shape of the kinetic curves with a gradual slowdown of the transformation rate with decrease temperature and also dependence of the incubation period on the temperature let us suggest [11] that phase transformations

develop by the mechanism of nucleation and growth. It is necessary to note that the results obtained in this work are similar to the our earlier data [7,8], where the kinetics of hydrogen-induced phase transformations in $Nd_2Fe_{14}B$ and Sm_2Fe_{17} alloys was studied; direct and reverse phase transformations in these alloys greatly accelerates as the temperature increases within 610°C–750°C, too.

Further, as well known from classic kinetic theory of phase transformations in condensed state [11], in particular in accordance with Becker-Döering model of nucleation kinetics [12-13] if plots dependence $\ln t_\xi$ on $1/T$, where t_ξ is the transformation time, which it is necessary for reaching of some degree of transformation ξ and T is the transformation temperature, we can determine an effective energy of phase transformation process. For this goal experimental data from Fig. 1 were re-plotted in co-ordinates $\ln t_\xi$ versus $1/T$ which are shown in Fig. 2. The slopes of the straight lines give us the values of the effective activation energies for hydrogen induced direct phase transformation in Y_2Fe_{17} alloy.

The obtained values of an activation energy determined for some degrees of transformation varying from 163 up to 242 kJ/mol. Thus, above obtained values of an activation energy correspond to the values of an activation energy of the iron atoms diffusion in R–T alloys (where R is a rare-earth metal, T – a transition metal) ~250 kJ/mol [14], whereas activation energy for hydrogen atoms diffusion in R–T alloys is 45 kJ/mol [14].

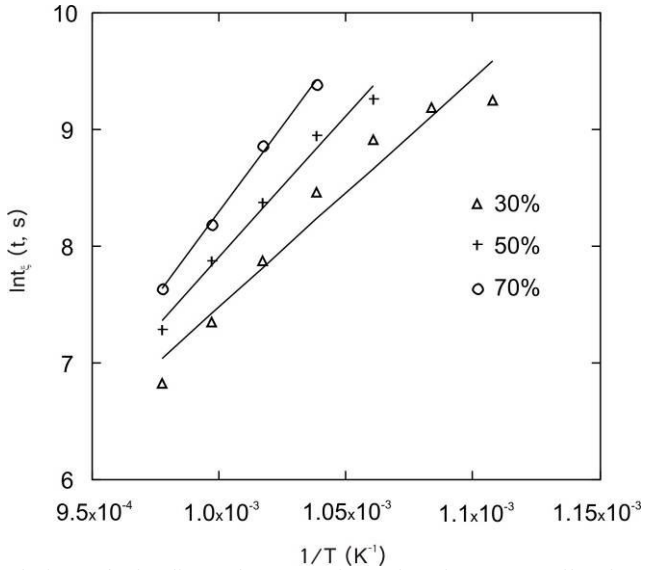


Fig. 2. Dependence lntξ on 1/T for direct phase transformations in Y2Fe17 alloy for 30, 50 and 70 % of degrees of phase transformation

Thus, can be believed that the above investigated direct hydrogen-induced phase transformations in Y_2Fe_{17} alloy are controllable by diffusion of iron atoms to growing α-Fe phase centers.

It is established experimentally that with increase of temperature from 610°C up to 750°C the evolution process of direct hydrogen-induced phase transformations in Y_2Fe_{17} alloy accelerates too.

Also it is established that at all transformation temperatures there is noticeable incubation period of transformation (from 0.33×10^4 s at 640°C to 0.015×10^4 s at 760°C).

On the base of the analysis carried out on the base of classic kinetic theory of phase transformations in condensed state has been established that hydrogen-induced

phase transformations in Y_2Fe_{17} alloy occur by the mechanism of nucleation and growth.

Activation energy of transformation process determined from kinetic data varying from 163 up to 242 kJ/mol that it is correspond to the values of activation energy of the iron atoms diffusion in R–T type alloys.

It is shown that phase transformations kinetics in the investigated interval of temperatures is controllable by diffusion of iron atoms to growing new α-Fe phase centers.

References

1. Mandal K., Yan A., Kerschl P., Handstein A., Gutfleisch O., Müller K-H. The study of magnetocaloric effect in R_2Fe_{17} (R = Y, Pr) alloys // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2004. – Vol. 37. – No. 9.– P. 2628–2631.
2. Bao-gen Shen, Zhao-hua Cheng, Bing Liang et. al. Structure and magnetocrystalline anisotropy of $R_2Fe_{17-x}Ga_x$ compounds with higher Ga concentration // Appl. Phys. Lett.– 1995. – Vol. 67. – No. 11.– P. 1621–1623.
3. Fujii H., Sasaki I., Koyama K. Interstitial alloys as hard magnetic materials // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – Vol. 242-245. – P.59–65.
4. Nikitin S.A., Ovtchenkov E.A., Salamova A.A., Verbetsky V.N. Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on the magnetocrystalline anisotropy of Y_2Fe_{17} // J. Alloys Compd.– 1997. – Vol. 260. – P. 5–6.
5. Bartolome´ J., Mukherjee S., Rillo C., Plugaru N., Piquer C. Magnetic relaxation phenomena in R_2Fe_{17} (R=Y, Dy, Er, Ho) and C and H derivatives // J. Alloys Compd.– 2003. – Vol. 208-210. – P. 208–210.
6. Liu Yi, Sellmyer D.J., Shindo D. Handbook of Advanced Magnetic Materials. – Boston: Springer, 2006. – 1802 p.
7. Rybalka S.B., Dodonova E.V., Didus V.A. Some kinetic and microstructural aspects during hydrogen- induced phase transformations in $Nd_2Fe_{14}B$ alloys // J. Alloys Compd.– 2005. – Vol. 401-406. – P. 588–594.
8. Rybalka S.B., Dodonova E.V., Skokov K. P. The kinetics of growth of new phases during hydrogen-induced phase transformations in Sm_2Fe_{17} hard magnetic alloy // Bull. South Ural State University: Mathematics, Mechanics, Physics. – 2011. – Vol. 32. – No. 5. – P. 109–114.
9. Clarke J.C., Gutfleisch O., Sinan S.A., Harris I.R. The disproportionated structure of Sm_2Fe_{17} observed by high resolution scanning electron microscopy // J. Alloys Compd.– 1996. – Vol. 232. – L12–L15.
10. Rybalka S.B. Nanocrystalline microstructure formation during hydrogen-induced phase transformations in $Nd_2Fe_{14}B$ hard magnetic alloy // Letters on Materials. – 2012. – Vol. 2. – No. 1. – P. 49–53.
11. Christian J.W., The Theory Transformations in Metals and Alloys. – Oxford: Pergamon Press, 2002. – 1216 p.
12. Becker R. Kinetische behandlung der keimbildung in uebersaetigen daempfen // Ann. Der Phys. – 1935. – Bd 24. – N. 8. – S. 712-752.
13. Becker R. Die keimbildung bei der ausscheidung in metallischen mischkristallen // Ann. Der Phys. – 1938. – Bd 32. – N. 1. – S. 128-138.
14. Coey J.M.D. Interstitial intermetallics // J. Magn. Magn. Mater. – 1996. – Vol. 159. – P.80–89.

СИНТЕЗ АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ИОДСУЛЬФОКСОЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.А. Дроздова, магистрант гр. 4ГМ11
Научный руководитель: *М. С. Юсубов, д.х.н., проф.*
Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,
634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, 563-861
E-mail: DrNastia@mail.ru

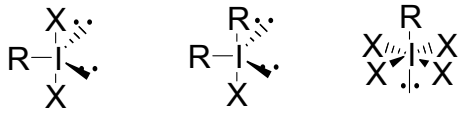
В данной работе описываются методы получения соединений поливалентного иода, и применение их для синтеза иодсульфоксолов с различными ароматическими заместителями, а также разработка одностадийного метода получения иодсульфоксолов.

Соединения поливалентного иода относятся к двум основным структурным типам:

1 соединения трехвалентного иода, также называемые λ3-иодины;

2 соединения пятивалентного иода, также называемые λ5-иодины (3).

Атом иода в трехвалентных соединениях имеет 10 электронов на внешнем уровне, и геометрию тригональной искаженной бипирамиды с двумя гетероатомными лигандами L занимающими осевое положение, и менее электроотрицательную арильную группу, обе электронные пары находятся в экваториальном положении (1)1. Трехвалентный атом иода иодониевых солей с двумя карбонильными лигандами также имеет псевдотригональную бипирамидальную геометрию (2). Обе модели показаны на рисунке 1.



1 **2** **3**

Рис.1. Общая схема строения соединений поливалентного иода

В поливалентной модели R2IX 2 имеет место линейная трехцентровая, четырехэлектронная связь высокой поляризации, она длиннее и слабее по сравнению с обычной ковалентной связью. Благодаря этой связи соединения поливалентного иода демонстрируют такую высокую электрофильную активность2.

На основе соединения трехвалентного иода, известного как IBS, полученного по известной методике3, впервые были синтезированы арилзамещенные иодсульфоксолы, как показано на рисунке 2.

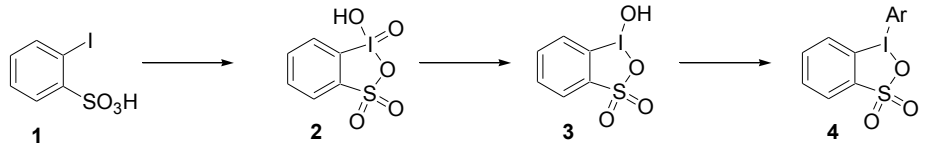


Рис.2. Схема синтеза арилзамещенных иодсульфоксолов

В результате прямого окисления 2-иодбензолсульфокислоты широко используемым окислителем OXONE получается продукт 2, обладающий малой стабильностью и самопроизвольно переходящий в продукт 3 через несколько дней хранения или в результате контакта с органическими растворителями4 .

Также для синтеза соединения 3 нами впервые была использована методика, ранее применяемая для синтеза IBX. В результате был получен желаемый продукт с выходом 85%. Данное соединение (3) обладает хорошими окислительными свойствами, способно с легкостью окислять первичные и вторичные спирты до альдегидов и кетонов соответственно5.

На второй стадии был получен арилиодсульфоксол 4. Реакция проводилась в полярных растворителях, с использованием трифторметан сульфокислоты, при 0оС в течение 12 часов.

Недостатком данного синтеза является многостадийность, а также продолжительность реакции. Поэтому нами был разработан одностадийный метод получения арилзамещенных иодсульфоксолов. Для этого иодониевая соль, полученная на первом этапе, сразу же была вовлечена во вторую стадию арилирования. Схема синтеза представлена на рисунке 3.

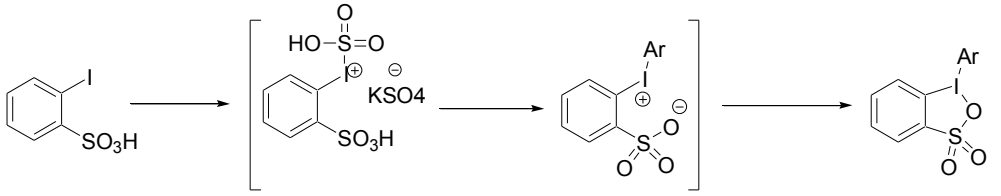


Рис.3. Одностадийный метод получения арилзамещенных иодсульфоксолов

Данный синтез проводился при 0оС с использованием сильного окислителя OXONE ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$), сравнительно малых количеств серной кислоты и метилена хлористого в качестве растворителя. При этом, если заменить растворитель на более полярный, выходы реакции увеличиваются, но появляются дополнительные трудности на стадии очистки, так как и продукт и исходный реагент лучше растворимы в полярных растворителях, чем в неполярных.

В результате были получены арилиодсульфоксолы с различными заместителями in one pot. Также время этой реакции было сокращено до 4 часов. Как показала практика электронакцепторные заместители затрудняют протекание реакции, что увеличивает ее продолжительность.

Характерной особенностью данной реакции является селективное паразамещение ароматического фрагмента независимо от рода заместителя в кольце. Это обусловлено стерическим эффектом данной молекулы5.

Получаемые таким образом соединения могут быть использованы в реакциях арилирования различных ароматических соединений (рисунок 4), а также в реакциях сочетания Сузуки-Мияура в качестве субстрата (рисунок 5) 6. При этом происходит восстановление исходного реагента 1, который с легкостью может быть

выделен из реакционной смеси простой экстракцией, и затем снова использован в реакции образования арилиодсульфонатов с высокой эффективностью.

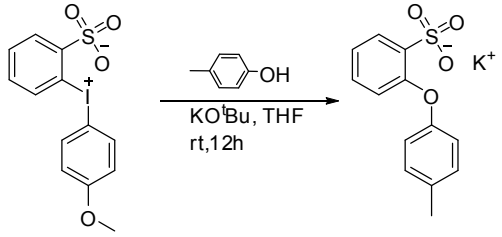


Рис. 4. Арилирование пара-гидрокситолуола

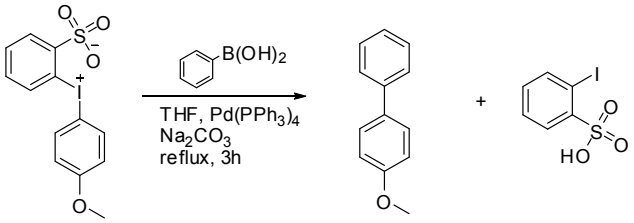


Рис. 5. Реакция сочетания Сузуки-Мияура

На данном этапе работы был получен ряд замещенных арилиодсульфоксолов (рисунок 6), где в качестве Ar выступали: бензол, толуол, мезитилен, этилбензол, третбутилбензол, хлорбензол, бромбензол, о-дибромбензол. Структура данных соединений подтверждена методом ЯМР 1Н, выходы составили 24 – 52%. Данные по результатам работы представлены в таблице 1.

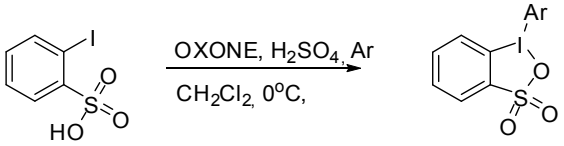


Рис. 6. Синтез арилзамещенных иодсульфоксолов

Таблица 1

Получение иодсульфоксолов с различными ароматическими заместителями

Ar	**Время реакции, ч**	**Выход, %**
бензол	4	48
толуол	4	52
этилбензол	4	34
трет-бутилбензол	4	37
мезитилен	4	51
хлорбензол	6	-
бромбензол	6	24
о-дибромбензол	6	-

В дальнейшем планируется изучение химических свойств полученных иодсульфоксолов, а также применение их в синтезе о-фторсульфобензола. Применение их в реакциях сочетания с различными ароматическими соединениями.

Список литературы

1. Zhdankin V. Stand P. Chem. Rev. **2008**, 108, 5299-5358

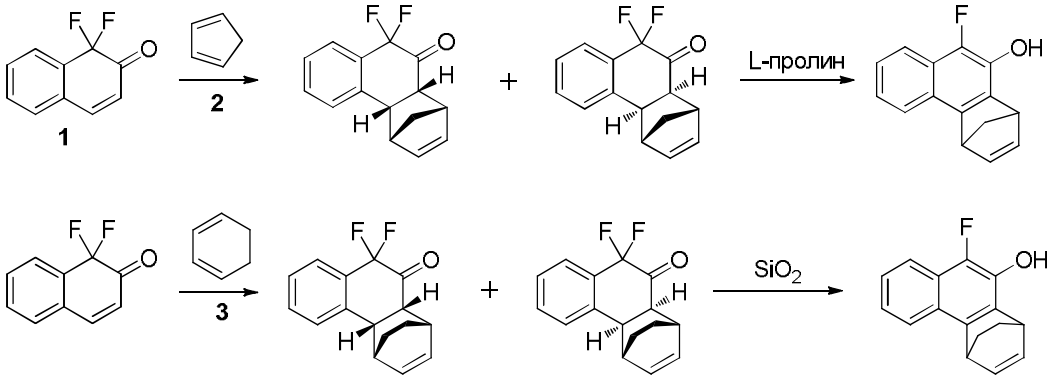
2. Yusubov M., Arkivoc, **2011** (i), 370-409
3. Koposov A., Eur: J. Chem., **2006,** 4791-4795
4. Zhdankin V., J. Org. Chem, 2010,
5. Zhdankin V., Stang p., Chem. Rev, 2008, 108, 5327-5335
6. Toshifumi Dohi, Chem. Commun., 2007, 4152-4154

1,1-ДИФТОРНАФТАЛИН-2(*1H*)-ОН В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Дян О.Т.[1,2], *Заикин П.А.*[1,2], *Нефедов А.А.*[1, 2], *Фадеев Д.С.*[2]
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
[2]*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: dyan_ok@nioch.nsc.ru

Фторированные органические соединения приобретают всё большее значение для технологического применения. Известно, что введение атома фтора влияет на электронные свойства молекулы, ее полярность и устойчивость к окислению. В этой связи особый интерес представляет разработка способов синтеза сложных фторорганических соединений из фторированных фрагментов с помощью реакции Дильса-Альдера [1].

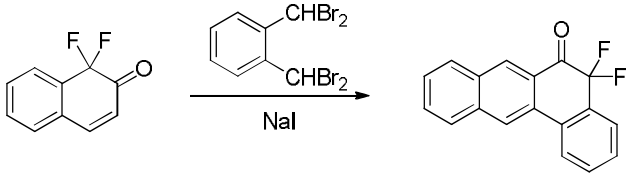
В работе изучено влияние условий на стереоселективность реакции циклоприсоединения 1,1-дифторнафталин-2(*1H*)-она **1** с 1,3-циклопентадиеном **2** и 1,3-циклогексадиеном **3**, обнаружено влияние гидрофобного эффекта на конверсию: проведение реакции с **2** в насыщенном водном растворе LiCl повышает конверсию до 80%. Показана высокая диастереоселективность циклоприсоединения для **3**: соотношение *эндо -экзо* составляет 28:1, в то время как для **2** максимальное значение составляет 9:1. Исследовано влияние микроволнового излучения на конверсию реакции. Продемонстрирована возможность использования β-циклодекстрина в качестве хирального катализатора: при проведении реакции с **2** в воде с добавлением 1 экв. β-циклодекстрина в случае *экзо*-аддукта наблюдался энантиомерный избыток 26%.



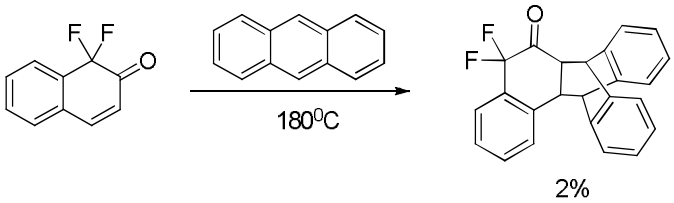
Обнаружена склонность аддуктов циклоприсоединения к ароматизации: дегидрофторирование происходит при добавлении 1 экв. *L*-пролина в случае **2** и при колоночной хроматографии на силикагеле в случае **3**.

Диен	Условия	*эндо : экзо*
2	толуол, 150˚C, MW	3 : 1
2	4,86 M LiCl	6 : 1
2	вода, 1 экв. β-циклодекстрина	3 : 1
3	толуол, 160 ˚C, MW	28 : 1

На примере взаимодействия кетона **1** с 1,2-бис(дибромметил)бензолом показана перспективность использования реакции циклоприсоединения для синтеза фторзамещеных конденсированных полиароматических соединений.



При попытке проведения реакции с антраценом при 180˚C были обнаружены следовые количества циклоаддукта.



2%

Строение полученных соединений подтверждено методами хромато-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

***

В докладе обсуждается влияние микроволнового излучения и полярности среды на конверсию и диастереоселективность реакции, возможности получения энантиомерно обогащенных аддуктов циклоприсоединения и конденсированных полиароматических соединений.

Список литературы

1. Lam Yu-hong, Stanway S.J., Gouverneur V. Recent progress in the use of fluoroorganic compounds in pericyclic reactions // Tetrahedron. 2009, №48 (65). p. 9905-9933.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА НПЗ ООО «ТОМСКНЕФТЕПЕРЕРАБОТКА»

И. А. Епифанова
Научные руководители: к.б.н. Л. И. Сваровская,
А. И. Левашова, кандидат технических наук
Национальный исследовательский томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина,30
E-mail: iren4ik@ro.ru

Защита водоемов от нефти и нефтепродуктов продолжает оставаться одной из основных проблем охраны водоемов от загрязнения промышленными сточными водами. Помимо того, углубление переработки нефти нефтехимических производств приводит не только к росту количества сточных вод, но и к усложнению ее состава, что повышает требование к очистке. На современных заводах осуществлен комплекс технологических и санитарно-технических мероприятий, направленных на снижение потребления воды для производственных целей, максимальное использование воды в системах оборотного водоснабжения, снижение количества сточных вод, сбрасываемых в водоем, и необходимую степень их очистки. Поэтому целью работы было: оценить методы очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов, используемые на заводе; произвести отбор проб с различных стадий очистки и проверить с помощью микробиологического анализа, насколько эффективно происходит очистка нефтезагрязненных стоков[1].

На заводе существует комплекс установок для очистки нефтесодержащих ливневых и химзагрязненных сточных вод типа БМ1К. Установка представляет собой наземный металлический блок ёмкостей контейнерного типа с теплоизолированными крышками, стенками и электрообогревом. Блок емкостей разделен внутренними перегородками на:

- Отстойник
- Фильтр первой ступени
- Фильтр второй ступени.

Высокая степень очистки достигается благодаря тонкослойному отстаиванию в сепараторе-разделителе. Плавающие на поверхности нефтепродукты собираются нефтесорбирующими плавающими бонами.

Глубокая очистка осуществляется на двухступенчатом фильтре.

В качестве фильтрующих материалов используются:

Сорбент, позволяющий удалять до 99% эмульгированной составляющей нефтепродуктов.

Утилизация осадка:

Осадок в отстойнике по своему составу, близок к осадкам в первичных отстойниках на станциях аэрации коммунальных сточных вод. Периодически, 2–4 раза в сезон, с помощью специального транспорта осадок удаляется из конусов отстойников и вывозится на ближайшую станцию для переработки вместе с осадками первичных отстойников.

Утилизация нефтепродуктов:

Собранные бонами нефтепродукты периодически удаляются и сжигаются.

Эксплуатация установки:

Работа установки не требует постоянного присутствия обслуживающего персонала. Работа оператора, главным образом, сводится к контролю за накопление нефтепродуктов бонами и осадка, засоренностью фильтров, своевременной организации их удаления и замены[2].

Отбор проб проводился на установке очистки нефтесодержащих сточных вод типа БМ–1К для микробиологического анализа 21, 23 августа 2012 г. Забор проб осуществлялся стерильными шприцами:

1. перед установкой БМ-1К;
2. после нефтесорбирующего бона;
3. после первой кассеты фильтров установки типа БМ–1К;
4. после второй кассеты фильтров установки типа БМ–1К (выход);
5. из колодца перед нефтеотделителем НО-20

Далее был сделан посев проб на МПА (мясопептонный агар – используется для выращивания хемоорганотрофных бактерий), а также был проведен посев проб после предварительной фильтрации на колонке с сорбентом Fe_3O_4. Результаты представлены в таблицах 1, 2 и графиках 1, 2:

Таблица 1

Результаты посева проб до и после фильтрации от 21. 08. 2012 г

№ пробы	до фильтрации, кл/мл	после фильтрации, кл/мл	% адгезии,%
1	3840000	2032	99,95
2	250000	984	99,60
3	120000	244	99,80
4	840000	560	99,93

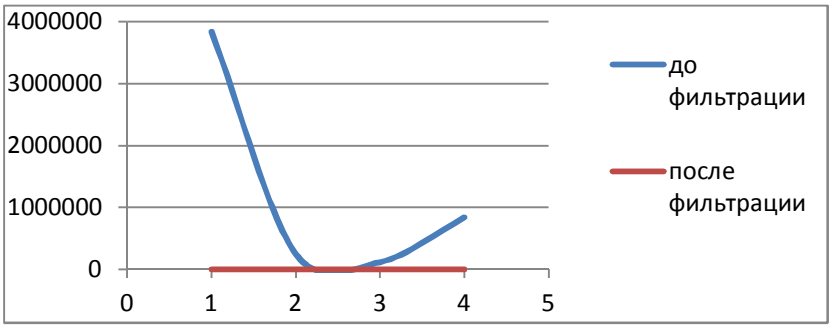


График 1. Посев проб до и после фильтрации от 21. 08. 2012 г.

Таблица 2

Результаты посева проб до и после фильтрации от 23.08.2012 г.

№ пробы	до фильтрации, кл/мл	после фильтрации, кл/мл	% адгезии,
1	3350000	3241	99,90
2	400000	328	99,92
3	560000	1160	99,79

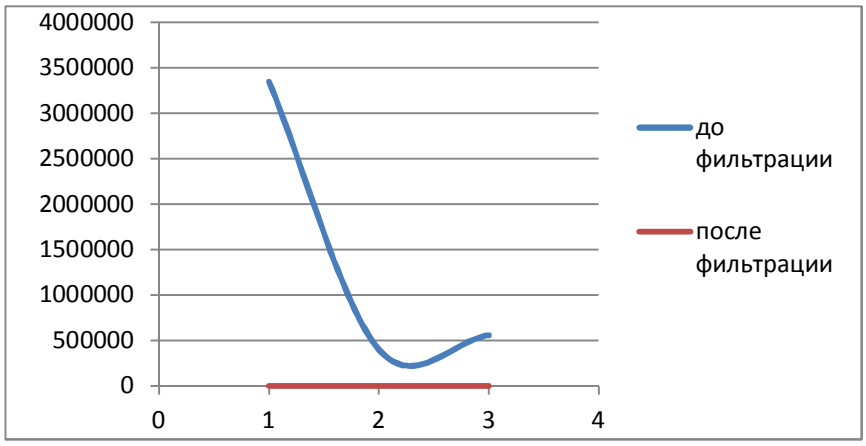


График 2. Посев проб до и после фильтрации от 23. 08. 2012 г.

По полученным результатам можно сделать вывод о том, что фильтрация на колонках через сорбент является эффективной для очистки нефтезагрязненных сточных вод. Средний коэффициент адгезии составил 0,998. Фильтрация пробы № 5, взятой из колодца перед нефтеотделителем, не дала результатов из-за большого содержания жиров, так как помимо нефтесодержащих стоков, в колодец поступали хозяйственно-бытовые. На поверхности сорбента Fe_3O_4 образовалась пленка, блокирующая процесс фильтрации.

В результате исследований получились весьма удовлетворительные результаты. Эффективность очистки установки типа БМ–1К показана в таблице 3 [3].

Таблица 3

Концентрация загрязнений сточных вод

	Концентрация загрязнений сточных вод, мг/л	
	Взвешенные вещества	Нефтепродукты
Исходная вода	150	40
После очистки	3	0,05

Для проверки этих данных был проведен микробиологический анализ сточных вод ООО «Томскнефтепереработка». Были отобраны пробы с различных стадий очистки установки типа БМ–1К и по полученным результатам, сделан вывод, что данная установка является эффективной для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов. Очищенные сточные воды соответствуют нормам качества воды в водных объектах рыбохозяйственного значения.

Направление исследований по очистке нефтесодержащих сточных вод является актуальным и важным с экологической и научной точки зрения. Предприятия химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности также заинтересованы в более глубокой очистке сточных вод и других источников загрязнения экологии.

Список литературы

1. М. Т. Голубева, К. А. Бик. «Методические указания по санитарной охране водоемов от загрязнений нефтью». М., 2011год, Сборник под редакцией Ф.Ф. Эрисмана.
2. Паспорт на установку очистки нефтесодержащих ливневых сточных вод типа БМ–1К. Конаково, 2007 г.
3. В. А. Зуев. «Оценка запасов подземных вод на водозаборе ООО «Томскнефтепереработка»». Томск, 2012 г.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТАН−ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ

А.А.Иванова, ассистент А.Т.Гильмутдинов, д.т.н.,проф.
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г.Уфа, ул. Космонавтов 1,тел.8-961-363-2006
E-mail: alfa348@yandex.ru

Процесс изомеризации является одним из самых рентабельных способов получения высокооктановых компонентов бензинов с улучшенными экологическими свойствами. Актуальность установок изомеризации также возросла с введением новых сверхжестких ограничений на экологические свойства автомобильных бензинов, включая ограничения по фракционному составу, содержанию ароматических соединений и бензола. Установки изомеризации позволяют получить топливо с характеристиками, отвечающими жестким стандартам ЕВРО-4 и ЕВРО-5.

В работе исследовалось влияние температуры на два вида катализатора применяемые в промышленном масштабе в процессе изомеризации

- Катализатор ИМП-02 является катализатором среднетемпературной изомеризации и представляет собой морденит с нанесенной на него платиной.

- Катализатор СИ-2 является катализатором низкотемпературной изомеризации и представляет сульфатированный оксид циркония, модифицированный добавкой оксида алюминия.

Были исследованы влияние давления, кратности циркуляции водорода, объемной скорости подачи сырья, состав сырья на выход изомеров и детонационную стойкость полученных изомеров на катализаторе ИМП-02.

Процесс проводился на лабораторной установке каталитических процессов.

Влияние изменения температуры на активность катализатора определяется несколькими параметрами: отношение i-C_5 / сумме C_5 , iC_6/ сумме C_6, 2,2ДМБ/ сумме C_6(рис.1, 4).

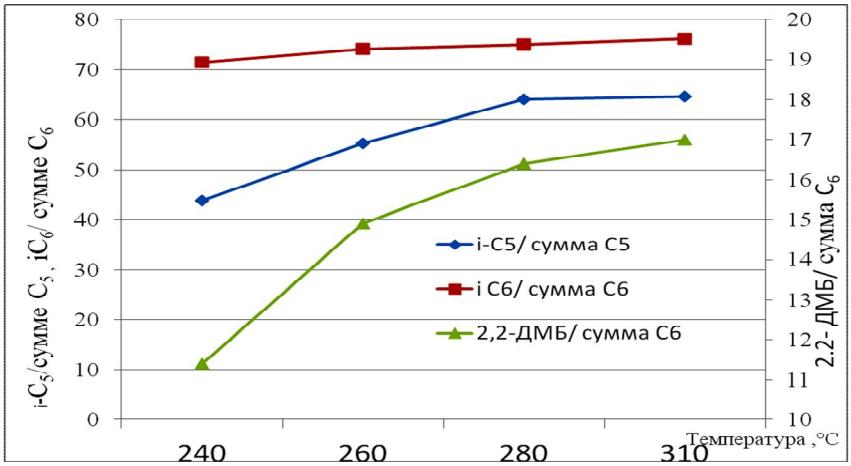


Рис.1. График зависимости содержания изопентана в его смеси с н-пентаном, изогексанов в их смеси с н-гексаном и 2,2-ДМБ в его смеси с алканами C_6 от температуры на катализаторе ИМП-02

ОЧИМ изомеризата растет с повышением температуры и при 310 °С достигает 78,3 пунктов, а прирост ОЧ 10,6 пунктов (рис.2). Выход стабильного изомеризата исключительно высок и составляет 98-99% масс., лишь при температуре 310 °С снижается до 93,7 %масс.

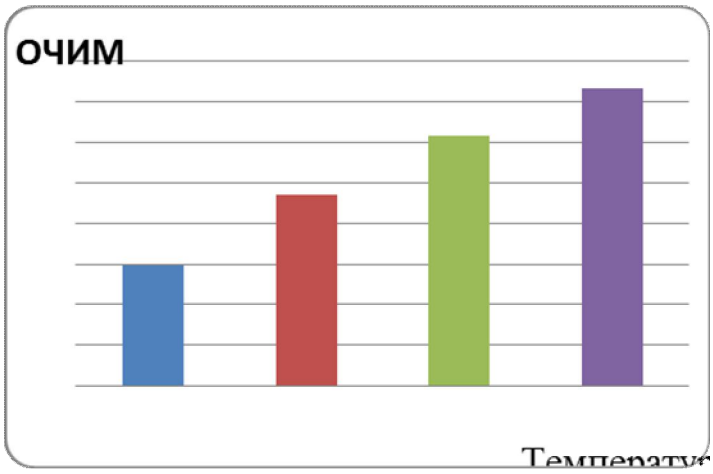


Рис. 2. Изменение прироста октанового числа продукта с повышением температуры процесса на катализаторе ИМП-02

Приведенные данные указывают на исключительно высокую селективность изомеризации. Реакции гидрокрекинга углеводородов, приводящие к образованию газообразных продуктов C_1-C_4 в рекомендуемом интервале температур имеют крайне малый удельный вес 1-3,8%.

Для оценки влияния давления на изомеризацию пентан-гексановой фракции был выбран диапазон от 3,5 МПа до 1,5 МПа, пригодный для проведения процесса на устаревших установках каталитического риформинга и высокотемпературной изомеризации. Результаты приведены на рис.3.Данные получены при температуре 250 °С, V- 2 $ч^{-1}$,кратность циркуляции водорода 600 об./об. сырья.

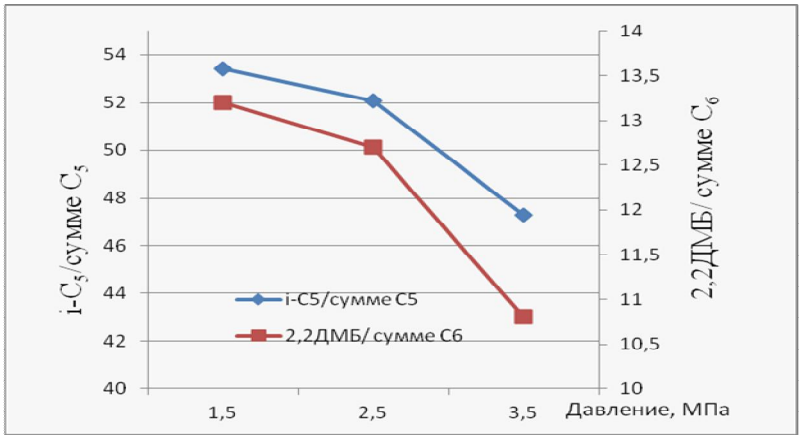


Рис. 3. Влияние давления на показатели изомеризации пентан - гексановой фракции на катализаторе ИМП-02

Снижение давления с 3,5 до 1,5 МПА приводит к повышению степени изомеризации пентана и образования 2,2 – диметилбутана (i-C_5/сумме C_5, 2,2ДМБ/ сумме C_6).При этом несколько снижается выход стабильного изомеризата C_5^+ с 99,4 до 98,8 % масс.

Повышение объемной скорости подачи сырья от 1,5 до 3 $ч^{-1}$приводит к снижению степени изомеризации пентана и гексана и соответственно ОЧИМ изомеризата.

Выход газообразных продуктов (парафиновых углеводородов C_1-C_4) незначителен (табл. 1).

Таблица 1

Влияние объемной скорости подачи сырья на основные показатели процесса изомеризации пентан-гексановых фракций

Объемная скорость,$ч^{-1}$	Содержание i-C_5/сумме C_5, % масс.	Содержание 2,2ДМБ/ сумме C_6, % масс.	Содержание i-C_6/сумме C_6, % масс.
1,5	54,6	15	78,6
2	45,3	12	75,2
3	40,5	9	73,4

Решающим фактором является состав сырья изомеризации и, прежде всего, содержание в нем пентанов, поскольку октановое число изопентана имеет высокое значение (92 п.).

В таблице 2 приведены характеристики 4 видов дебутанизированных пентан-гексановых фракций, различающихся содержанием пентанов и концом кипения. Сырье 1 представляет собой фракцию н.к.-62°, содержащую около 69% пентанов, сырье 2 имеет несколько более высокий конец кипения и около 61% пентанов. Сырье 3 с концом кипения 82° содержит около 40% пентанов. Сырье 4 получено смешением сырья 3 и н- пентана и содержит 70% парафиновых углеводородов С5.

Таблица 2

Характеристика дебутанизированных пентан-гексановых фракций

Показатели \ Сырье №	1 н.к. - 62°	2 н.к. - 68°	3 н.к. - 80°(1)	4 Н.к. - 80°(2)
Фракционный состав,° С				
н.к.	35	35	44	38
50%	41	43	52	44
90%	55	59	63	66
к.к.	62	68	82	80
Химический состав, % мас.				
C_4	1,1	0,2	0,2	0,2
изо –C_5	28,9	24,1	9,7	5,0
н-C_5	44,6	37,4	29,3	65,0
2,2+2,3 дмб	3,7	2,5	2,0	1,3
циклопентан	5,0	4,0	4,1	2,5
2 мп + 3мп	8,4	15,2	29,5	14,1
н-C_6	4,1	10,5	19Д	9,0
нафтены-C_6	3,9	5,0	5,1	2,4
бензол	0,3	1,1	1,0	0,5
октановое число, ИМ	73,2	71,4	63,9	64,7

Прирост октанового числа тем выше, чем ниже значение октанового числа исходного сырья.

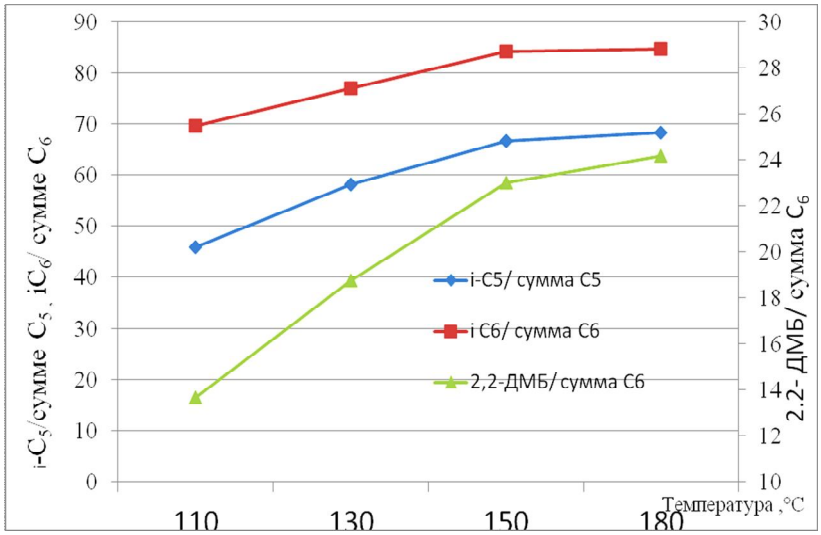


Рис. 4. График зависимости содержания изопентана в его смеси с н-пентаном, изогексанов в их смеси с н-гексаном и 2,2-ДМБ в его смеси с алканами С6 от температуры на катализаторе СИ-2

Максимальный прирост достигается на сырье 4, содержащем наибольшее количество н-пентана, изомеризация которого в значительной мере и обуславливает повышение октанового числа.

Низкотемпературный катализатор СИ-2 исследован при температурах 110-180 °С. С повышением температуры ОЧИМ изомеризата растет, и при 180 °С составляет 82,2 пунктов (рис.5).

Отношение i-C_5 / сумме C_5 , iC_6/ сумме C_6, 2,2ДМБ/ сумме C_6 в зависимости от температуры представлено на рисунке 4.

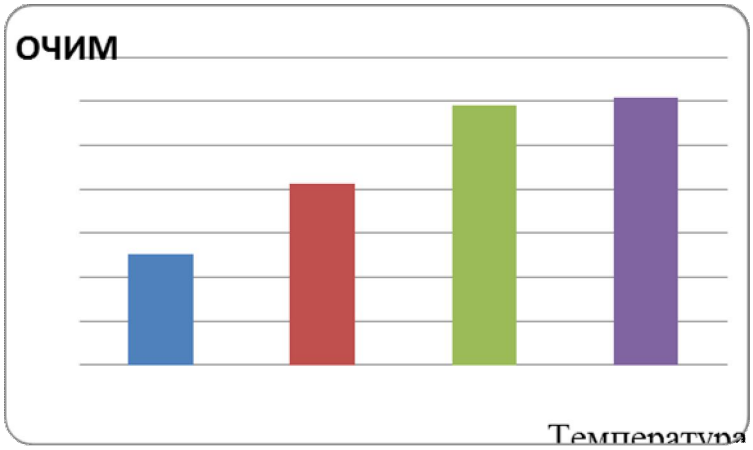


Рис. 5. Изменение прироста октанового числа продукта с повышением температуры процесса на катализаторе СИ-2

Сравнение работы катализаторов ИМП-02 и СИ-2 при различных температурах показало, что ОЧИМ изомеризата значительно выше при работе на катализаторе СИ-2.Это объясняется способностью катализатора работать при низких температурах (130-180 °С) термодинамически благоприятных для высокой глубины изомеризации парафиновых углеводородов C_5-C_6.

ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРАТА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

А.М. Кинзин, студент гр. БТС-09-01, А.Г. Осипенко, студент гр. БТП-09-01, А.В. Ахметов, аспирант, А.Ф. Ахметов, д.т.н., проф.
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, Тел.: (347) 243-15-35
E-mail: petroleum@ro.ru

На сегодняшний день индивидуальные ароматические углеводороды (АУ) (бензол, толуол, кислолы, изопропилбензол и т.д.) широко востребованы в нефтехимической промышленности при производстве пластмасс, пластификаторов, поверхностно-активных веществ и т.д. [1].

На заводе «Уфанефтехим», г. Уфа, АУ в больших количествах получают на комплексе производства ароматических углеводородов. Побочным продуктом работы комплекса является высококипящий остаток, который содержит в себе АУ структуры C_{10} и выше. В настоящий момент квалифицированного применения

этому остатку нет, его используют как разбавитель котельного топлива, в небольших количествах добавляют в товарный бензин.

Целью работы является разработка технологии переработки и утилизации высококипящего остатка производства ароматических углеводородов.

Физико-химические свойства исследуемого продукта представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства высококипящего остатка производства ароматических углеводородов

Показатель	Значение
Содержание ароматических углеводородов, % масс.: моноциклических бициклических трициклических	 65 28 2
Плотность при 20 °С, кг/м^3	914
Фракционный состав: температура начала перегонки, °С: температура отгонки, °С: 10 % 50 % 90 % 98 %	 182 186 194 284 300
Содержание общей серы, % масс.	0

Как видно из таблицы, продукт характеризуется высоким содержанием бициклических АУ. Его гидрирование позволит получить концентрат насыщенных циклических углеводородов широкого ряда, которые являются ценным компонентом для реактивных топлив [2].

Отсутствие серы в исследуемом продукте позволяет провести его гидрирование с применением высокоактивных катализаторов на основе платины.

В ходе работы были определены оптимальные технологические параметры, давление процесса составило 4 МПа, температура – 275 °С.

Физико-химические свойства полученного гидрогенизата приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства гидрогенизата

Показатель	Значение
Содержание ароматических углеводородов, % масс.: моноциклических бициклических трициклических	 5 0 0
Плотность при 20 °С, кг/м^3	830
Фракционный состав:	

температура начала перегонки, °С:	165
температура отгонки, °С:	
10 %	168
50 %	174
90 %	260
98 %	280
Содержание общей серы, % масс.	0

Следует отметить, что в процессе гидрирования непредельные связи ароматических углеводородов насыщаются водородом, при этом образуются более легкие циклические углеводороды. Это объясняет снижение плотности (с 914 кг/м^3 до 830 кг/м^3) и облегчение фракционного состава получаемого гидрогенизата.

Как видно из таблицы 2, полученный продукт характеризуется высокой плотностью, малым содержанием АУ, отсутствием содержания серы, он может быть использован как безлимитный компонент реактивных топлив марок ТС-1, РТ, Джет А-1, Т-8В [3,4,5].

Таким образом, разработанная технология позволяет утилизировать остаток производства ароматических углеводородов с получением ценного компонента реактивного топлива, который характеризуется высокой плотностью и малым содержанием АУ и отсутствием серы.

Список литературы

1. Апостолов С.А., Бабаш С.Е. и др. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. I. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
2. Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф. и др. Химмотология ракетных и реактивных топлив. М: Химия, 1987 – 304 с.
3. ГОСТ 10227-86. Топлива для реактивных двигателей.
4. ГОСТ Р 52050-2006 Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (Jet A-1).
5. ГОСТ 12308-89. Топлива термостабильные Т-6 и Т-8В для реактивных двигателей.

СИНТЕЗ ДИСТИРИЛАРЕНОВ В МИКРОВОЛНОВОМ РЕАКТОРЕ

Я. О. Кириченко, студент гр. 4ГМ11
Научный руководитель: Т. А. Сарычева, к. х. н., доц.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
E-mail: ale_ksi@mail.ru

Стириларены относятся к ряду важнейших органических люминофоров. Среди них найдены эффективные активаторы для жидких и пластмассовых сцинтилляторов, оптические отбеливатели высокомолекулярных соединений, составляющие дневных флуоресцентных пигментов и красок [1].

Диарилзамещенные соединения *n*-дивинилбензольного ряда используются в качестве активных сред для квантовых генераторов [2], светозащитных средств и стабилизаторов для полиамидов и полиолефинов [3].

Для получения стириларенов используют самые разные реакции: Виттига [4], Гриньяра [5], Меервейна [6] и другие.

Но наиболее перспективным методом синтеза диарилэтиленов является реакция Хека [7]. Однако недостатком классического варианта реакции Хека является большая продолжительность синтеза и потери палладия при использовании гомогенных катализаторов. При отделении целевого продукта от гомогенного катализатора зачастую приходится прибегать к колоночной хроматографии, что затрудняет процесс выделения.

В последние годы появились сообщения о проведении реакции Хека с использованием микроволн и ультразвука, что значительно сокращает время синтеза [8, 9]. Проблема уменьшения потерь палладия была решена на кафедре биотехнологии и органической химии ТПУ ранее путем использования гетерогенного катализатора палладия на угле, который не загрязняет продукты реакции и может использоваться многократно [10].

В последние годы появились интересные сообщения о флуоресцентных свойствах пространственно-затрудненных стириларенов [11]. В отличие от плоских молекул (нафталин, стильбен) пространственно-затрудненные молекулы более интенсивно люминесцируют в разбавленных растворах.

Ранее, нами был проведен синтез стирил- и дистириларенов реакцией Хека, заключающаяся в конденсации арилиодидов со стиролом, в присутствии трибутиламина и палладия на угле. Для проведения данной реакции был использован микроволновый реактор CEM Discover. Был получен ряд стильбенов и дистириларенов. Вещества были получены за короткое время с хорошими выходами [12].

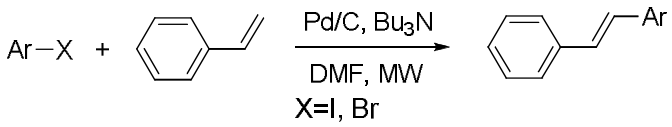


Схема 1. Синтез 1,2-диарилэтиленов.

В связи с возросшим интересом к пространственно-затрудненным дистириларенам мы получили ряд подобных соединений с использованием микроволнового реактора и гетерогенного катализатора.

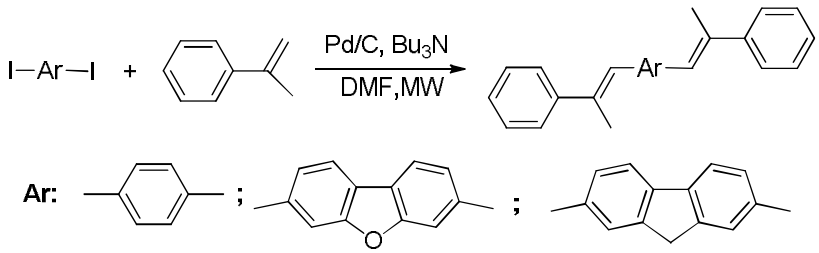


Схема 2. Синтез с использованием арилдииодидов и α-метилстирола.

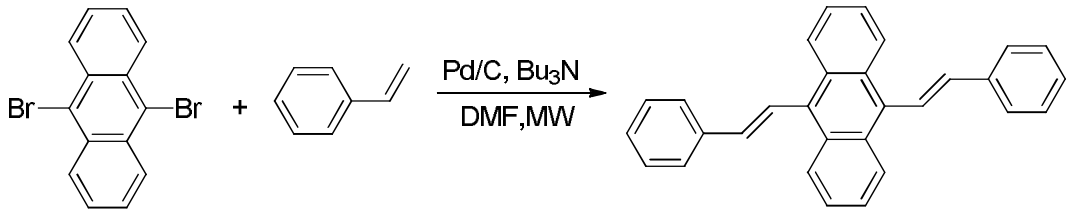


Схема 3. Синтез с использованием 9,10-дибромантрацена и стирола

Реакцию проводили в микроволновом реакторе CEM Discover. В качестве растворителя использовали диметилформамид, что является необходимым при катализе с использованием металлического палладия. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. Реакцию заканчивали при исчезновении на хроматограмме пятна, соответствующего арилгалогениду (элюент – CCl_4, проявление – УФ-облучение). После окончания синтеза реакционную смесь выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, сушили и кристаллизовали из подходящего растворителя.

Список литературы

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. – 2-е изд. Перераб. – М.: Химия, 1984, 336 с.
2. Вернигор Е.М. Химическое строение, оптические и лазерные свойства некоторых аналогов дистирилбензола. – В сб.: Тезисы 2-й Всес. Конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение» / Вернигор Е.М., Лойко Л.С., Моргун Ю.А., Муравицкий М.А., Рыжечкин С.А., Шалаев В.Н., Душанбе, 1977, г. Минск, 1977, с. 63-64.
3. Berman I.B. Lazing in same aromatic couples by means of energy transfer/ Berman I.B., Rokni M., Goldschmidt C.R. – Chem. Phys. Lett., 1973, v. 22, N 3, p. 458-460.
4. Kumari N., Kendurkar P. S., Tewari R. S. Studies on ylides. Exclusive formation of olefins from carbonyl compounds on treatment with para-bromo- and para-iodo-benzylidenetriphenylarsenanes. – J. Organometal. Chem., 1975, v. 96, №2, p. 237-241.
5. Corriu R. J. P., Masse J. P. Activation of Grignard reagents by transition metal complexes. A new and simple synthesis of trans-stilbenes and polyphenyls. – J. Chem. Soc. Chem. Communs, 1972, №3, p. 144
6. Домбровский А. В. Реакция Меервейна. – В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. Книга 11. М.: Госхимиздат, 1962, с. 285-373.
7. Heck R.F. Arylation, Methylation, and Carboxyalkylation of Olefins by Group 8 Metal Derivatives. – J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 20, p. 5518-5526.
8. An G., Ji X., Han J and Pan Y. Ultrasound-Promoted Ligand-Free HeckReaction in Water // Synthetic Communications. 2011, v. 41, № 10, p. 1464 – 1471.

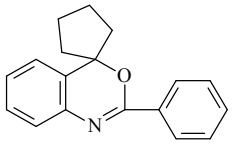
9. Bharat K. A., Krishna N. S. An efficient phosphine-free Heck reaction in water using Pd(L-Proline)2 as the catalysts under microwave irradiation // J. Syn. Org. Chem. 2011, № 7, p. 1125-1131.
10. Сарычева Т. А. Введение стирильных и фенилэтинильных групп в ароматические соединения. Диссертация кандидата химических наук. Томск-1985 г, 132 с.
11. Yuning Hong, Jacky W. Y. Lam, Ben Zhong Tang Aggregation-induced emission // Chem. Soc. Rev. 2011, № 40, p. 5361-5388.
12. Цапко О. Л., Турова Я. О. Получение стириларенов реакцией Хека в микроволновом реакторе. – В сб.: Материалы XII всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Томск, 2011, с 212-214.

3,1-БЕНЗОКСАЗИНЫ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

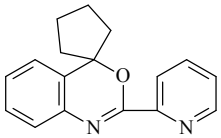
С.А. Красько, к.х.н., доц., С.Р. Иванова, д.х.н., проф., Э.М. Батталов, д.х.н., с.н.с.
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, тел. (347)-242-09-35
E-mail: ksa.85@mail.ru

Известно, что азотсодержащие органические соединения проявляют ингибирующие свойства в радикальных процессах. Следовательно, возможно активное участие 3,1-бензоксазинов, как азотсодержащих гетероциклических соединений, на стадиях процесса полимеризации и их вхождение в состав макромолекул в качестве концевых групп. Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния производных 3,1-бензоксазинов **I**, **II** и **III**, содержащих в гетероцикле один, два и три атома азота соответственно, на инициированную азодиизобутиронитрилом (АИБН) радикальную полимеризацию метилметакрилата (ММА).

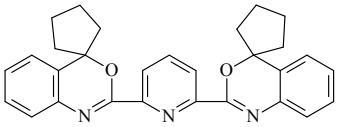
I



II

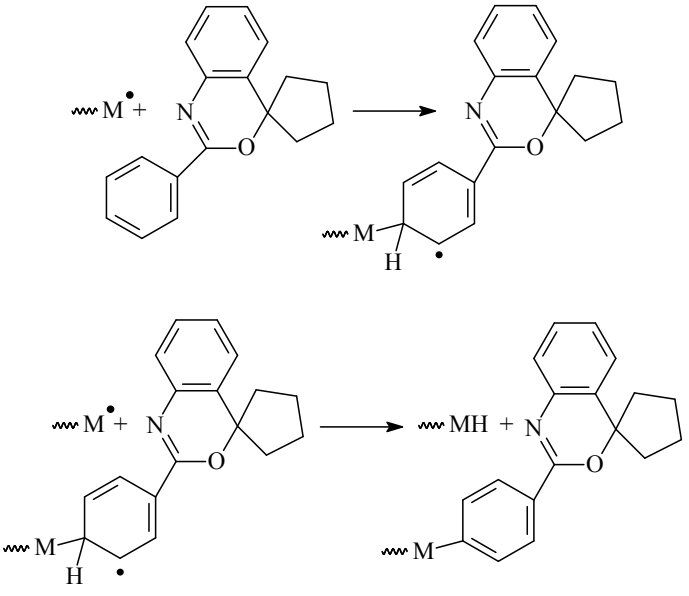


III



Полимеризация ММА в присутствии соединений **I, II** и **III**, инициируемая АИБН, сопровождается появлением индукционного периода (30-40 мин) и общим незначительным снижением скорости процесса. Независимо от строения бензоксазинов наблюдается незначительное снижение скорости полимеризации

ММА с увеличением концентрации вводимой добавки. Ингибирование радикальной полимеризации метилметакрилата, вероятно, обусловлено присоединением бензоксазина к первичному радикалу или радикалу роста с образованием соединения, неспособного к продолжению кинетической цепи. Механизм ингибирования полимеризации виниловых мономеров 3,1-бензоксазинами можно представить следующей схемой:



где на первой стадии реакции происходит присоединение растущей полимерной цепи по ароматическому кольцу гетероциклического соединения, на второй стадии – последующее отщепление атома водорода другим полимерным радикалом. При этом, как показал эксперимент, сами 3,1-бензоксазины не оказывают инициирующего действия на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата.

Таблица 1

Характеристическая вязкость ([η]), средняя степень полимеризации ($\bar{p}$), средневязкостная ($\overline{M_v}$) и среднечисленная ($\overline{M_n}$) молекулярные массы и коэффициенты полидисперсности M_w/M_n образцов полимеров ПММА, [АИБН]= $2.85\cdot10^{-3}$ моль/л, $T_{пм}$=60°С

Соединение	$C\cdot10^2$, моль/л	[η], дцл/г	$\bar{p}$	$\overline{M_v}$	M_n	M_w/M_n
без добавки	0	3.50	13130	1 313 000	581 000	2.0
I	5.44	2.69	9180	918 000	540 000	1.9
II	5.42	2.73	9350	935 000	758 000	2.3
III	3.20	3.00	10680	1 068 000	746 000	2.5

Анализ молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимерных образцов показывает, что введение 3,1-бензоксазинов в полимеризационную систему ММА-АИБН приводит к сравнительно незначительному уменьшению средней степени полимеризации, средневязкостной и среднечисленной молекулярных масс полимерных образцов, синтезированных в присутствии соединения **III**. Несколько отличительные результаты получены при изучении ингибирующей способности 3,1-бензоксзинов **I** и **II** (табл. 1).

Микроструктура ПММА на основе 3,1-бензоксазинов при использовании АИБН в качестве инициатора отличается повышенным содержанием как синдио-, так и изо- фрагментов. Наряду с изменением микроструктуры полимеров увеличивается их термостойкость: температура начала разложения повышается на 20ºС, а температура интенсивного разложения – на 10ºС по сравнению с контрольным образцом. Вероятно, рост термостабильности полимеров может быть связан с изменением строения концевых лабильных >C=C< групп макромолекул за счет прививки бензоксазинового цикла. Полученные результаты в полной мере соответствуют кинетическим исследованиям полимеризации ММА – АИБН в присутствии 3,1-бензоксазинов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРЕНДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ В ОТСУТСТВИЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н.В. Крахалёва, студент гр. 5а98, М.А. Морозова, аспирант
Научный руководитель: Трусова .Е., к.х.н., доцент
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина,30, тел.(3822)-563-861
E-mail: natasha_krahalev@mail.ru

Ароматические соли диазония являются весьма важным, а подчас незаменимым, классом органических соединений. Химия диазосоединений имела и имеет фундаментальное значение для органической химии. Диазосоединения являются необходимым исходным материалом для синтеза веществ самого разнообразного характера.

Большое значение диазониевые соли имеют в реакциях катализируемых палладием. Описано многообразие палладий-катализируемых реакций образования С-С связей с участием диазониевых солей. Причем, неоднократно отмечалось, что соли диазония по реакционной способности намного превосходят галогениды в данной группе реакций и являются более легко уходящей группой по сравнению с галогенами [1].

Реакции получения терминальных ацетиленов имеют важное практическое значение, так как они являются промежуточными продуктами получения различных гетероциклов, так же из них получают титан и различные алюминий содержащие соединения [2].

На данный момент существует много методов получения терминальных ацетиленов [3] и так же известны способы их получения из солей диазония [4]. Но основная проблема заключается в дороговизне всех этих методов, так как в них используется палладиевые катализаторы.

Целью данной работы, является исследование взаимодействия арендиазониевых солей с фенилацетиленом в отсутствие палладиевых катализаторов

При исследовании взаимодействия различных арилдиазоний тозилатных (схема 1) и арилдиазоний тетрафторборатных (схема 2) солей диазония с фенилацетиленидом меди **(1)** в безводном ацетонитриле в присутствии эфирата бора в атмосфере азота.

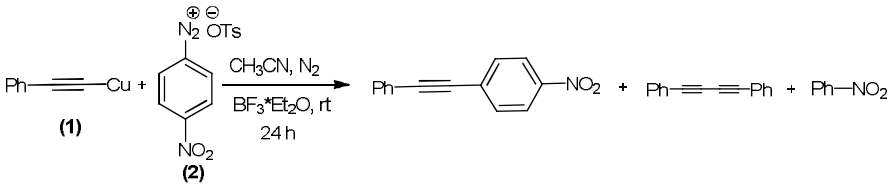


Схема 1

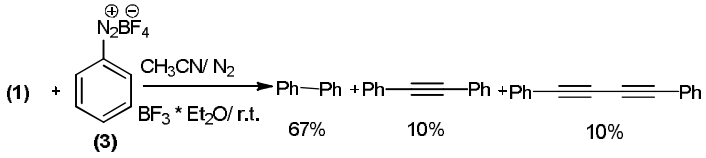
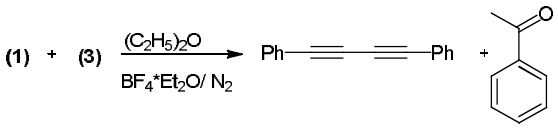


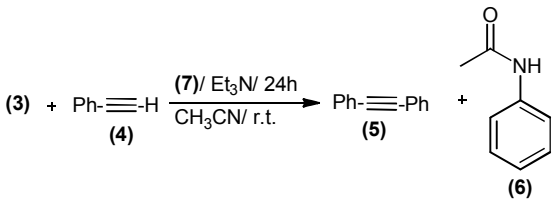
Схема 2

Как видно из смех 1 и 2, целевой продукт реакции получается в смеси с продуктом восстановления субстрата, продуктам взаимодействия катионов фенилацетилена меди и не является основным.

Из-за активного взаимодействия растворителя с субстратом было решено заменить растворитель на абсолютный диэтиловый эфир. Однако в среде абсолютного диэтилового эфира нами не обнаружено целевого продукта C-C-coupling арендиазоний тетрафторборатов с **(1)**. Продуктами реакции являются дифинилбутадиин и ацетофенон:



Из-за высокой активности меди, в реакционной массе образуется дифенилбутадиин, который нам необходимо исключить из продуктов реакции. Цинк менее активен, чем медь и поэтому было решено заменить медь на цинк. Получение фенилацетиленида цинка было проведено через стадию образования комплекса из трифлата цинка и амина [5], растворитель – абсолютный ацетонитрил.

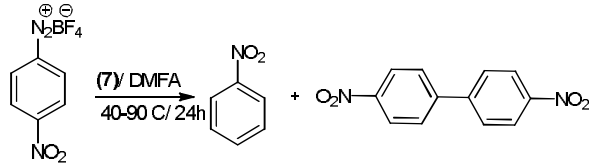


В продуктах реакции мы наблюдаем целевой продукт – толан и продукт взаимодействия субстрата и растворителя – ацетанилид.

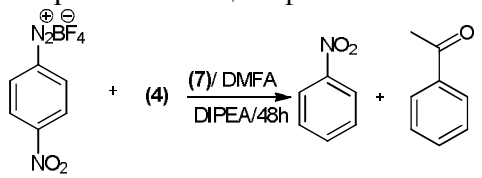
Из-за образования продукта взаимодействия растворителя и субстрата было решено заменить растворитель на диметилформамид. Выбор был основан на том, что данный растворитель является апротонным. Так же данный растворитель обладает большей растворимостью солей.

В продуктах реакции наблюдаются следы **(5)** и **(8)**, но данные продукты не являются основными.

Известно, что заместители в пара-положении меняют активность солей диазония, поэтому для дальнейшего исследования было проведено сравнение влияния нитро- и метокси-групп на ход реакции. Предварительно мы исследовали стабильность п-нитроарилдиазоний тетрафторборатной соли в среде диметилформамида при нагревании:

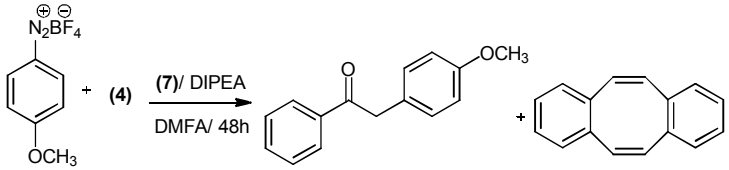


В течение 24 часов в продуктах реакции наблюдались только продукт восстановления соли диазония и продукт взаимодействие катионов соли диазония с образованием симметричного бифинила. Целевой продукт – толан не был обнаружен. При добавлении **(4)** и диизопропилэтиламина в продуктах реакции наблюдается продукт восстановления соли диазония – нитробензол и продукт взаимодействия растворителя и реагента – ацетофенон.



Целевой продукт – толан не был обнаружен.

При исследовании пара-метоксиарилдиазоний тетрафторборатной соли в тех же условиях реакция идет по общей схеме:



Продуктами реакции являются продукт димеризации фенилацетилена - 1,2:5,6-дибензциклооктатетраена и 2-(пара-метоксифенил) ацетофенон. Целевой продукт так же не обнаружен.

Таким образом, нами было показана возможность образования С-С-связей без применения палладиевых катализаторов.

Список литературы

1. Jose C. Barros et al, Selectivity studies in the reaction between iodobenzene and phenylacetylene: Sonogashira coupling vs hydroarylation// Appl. Organometal. Chem. 2008, 22, 249
2. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г. Г. Вийе, пер. с англ., М., 1973
3. Peter Schroll et al, Photocatalytic Arylation of Alkenes, Alkynes and Enones with Diazonium Salts// *Chemistry Open* 2012, 1, 133
4. Xiao-Feng Wu et al, Palladium-catalyzed Sonogashira reactions of aryl amines with alkynes via in situ formation of arenediazonium salts// Chem. Commun., 2011, 47, 7959–7961
5. E. Frantz et al, Catalytic in Situ Ceneration of Zn(II)-Alkynilides under Mild Conditions: A Novel C=N Addition Process Utilizing Terminal Acetylenes// American Chemical Society, 1999, 121, 11245 – 11246.

СИНТЕЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КОРИЧНЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ $PD(OAC)_2$

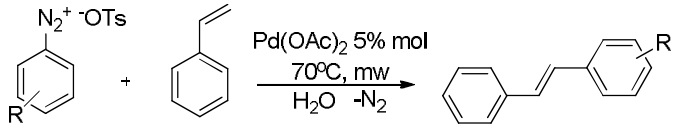
К.В. Кутонова, магистрант гр. 4ГМ11
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: kseniakutonova@tpu.ru

Ароматические соли диазония являются одними из наиболее важных и универсальных строительных блоков в органическом синтезе, в частности – в палладий-катализируемых реакциях образования новых С-С связей. Данное направление является наиболее актуальным, так как позволяет построить углеродный скелет сложных молекул из достаточно простых. Высокая активность солей диазония в данных реакциях, мягкие условия и высокие выходы целевых продуктов, а также возможность контроля стереоселективности привели к разработке большого количества методов образования новых связей углерод-углерод в присутствии Pd-катализатора (реакции Matsuda-Heck, МН). С использованием данных реакций были получены многие биологически активные вещества – лекарства, гербициды. Так, в промышленных масштабах был получен гербицид Просульфурон [1], в мультиграммовых количествах – антибиотик Кодонопсин [2], противовоспалительный и жаропонижающий препарат Ролипрам [3], спазмолитик Баклофен [4] и пр.

Однако вследствие нерастворимости в воде используемых в данных реакциях арендиазоний тетрафторборатов, в качестве среды используются органические растворители – уксусная и трифторуксусная кислоты, ацетонитрил, метанол и этанол, тетрагидрофуран. В то же время замена органических растворителей на воду выгодна как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Ранее полученные нами соли диазония нового класса – арендиазоний тозилаты (АДТ) – стабильны и безопасны, проявляют высокую активность в типичных для диазониевых солей реакциях иодирования и азосочетания, а также вступают в реакцию МН со стиролом в среде этанола, давая соответствующие стильбены с высокими выходами [5]. Их растворимость в воде позволяет проводить реакции МН без использования органических растворителей, что значительно расширяет границы применения диазониевых солей в органическом синтезе.

Так, нами показано, что АДТ взаимодействуют со стиролом в воде в присутствии $Pd(OAc)_2$ (5 % mol) при микроволновой активации по схеме:



Однако относительно невысокая активность стирола как олефина в реакциях МН и классической реакции Хека приводит к тому, что полная конверсия соли диазония достигается только за 10-15 минут, при этом в качестве побочного продукта образуются соответствующие фенолы, что снижает выход стильбенов.

Известно, что введение в структуру олефина электроно-акцепторных групп, сопряженных с двойной связью, значительно увеличивает их активность как субстратов в реакциях С-С сочетания [6]. Поэтому в качестве альтернативного субстрата нами был выбран метиловый эфир акриловой кислоты, который активно взаимодействует с арендиазоний тетрафторборатами в органических растворителях [7]. Кроме того, получаемые после гидролиза продуктов коричные кислоты являются ценным сырьем для фармацевтической и парфюмерной промышленности.

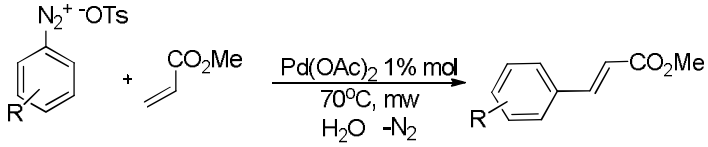


Таблица 1

Результаты арилирования метилакрилата АДТ в воде в присутствии 1 % mol $Pd(OAc)_2$

R=	Выход, %
4-NO_2	94
3-NO_2	92
2-NO_2	89
4-OMe	94
2-OMe	93
4-Br	86
H	86
4-CO_2Me	92
4-CN	96

Нами была проведена реакция арилирования метилакрилата АДТ в подобных условиях. Данный субстрат, как и ожидалось, оказался значительно активнее стирола, полная конверсия АДТ достигалась менее чем за 5 минут. Подобный метод позволил нам получить широкий ряд метиловых эфиров замещенных коричных

кислот с выходами, близкими к количественным. Процедура выделения продуктов проста и заключается в отфильтровывании образующегося осадка и многократном промывании водой.

Стоит отметить, что реакция проходит с высокой селективностью, единственными продуктами реакции являются транс-производные без примесей цис-изомеров, фенолов или аренов.

Нами показано, что полная конверсия АДТ может быть при использовании даже 1 % mol палладиевого катализатора, что позволяет использовать данный метод для синтеза значительных количеств целевых продуктов.

Таким образом, арилирование метилакрилата в условиях микроволновой активации в воде с использованием арендиазоний тозилатов является мягким, быстрым, селективным, экологически и экономически выгодным методом получения метиловых эфиров коричных кислот с количественными выходами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-31594 мол_а

Список литературы

1. P. Baumeister, W. Meyer, K. Oertle, G. Seifert, U. Siegrist, H. Steiner. Multiple use of Palladium in a homogeneous and a consecutive heterogeneous catalytic reaction. // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1997. – 108. – 37-39;
2. E. A. Severino, C. R. D. Correia. Heck Arylation of Endocyclic Enecarbamates with diazonium Salts. Improvements and a Concise Enantioselective Synthesis of (-)-Codonopsinine. // Org. Lett. – 2000. – 2. – 3039-3042;
3. A. L. L. Garcia, M. J. S. Carpes, A. C. B. M. de Oca, M. A. G. dos Santos, C. C. Santana, C. R. D. Correia. Synthesis of 4-Aryl-2-pyrrolidones and β-Aryl-γ-amino-butyric Acid (GABA) Analogues by Heck Arylation of 3-Pyrrolines with Arenediazonium Tetrafluoroborates. Synthesis of (±)-Rolipram on a Multigram Scale and Chromatographic Resolution by Semipreparative Chiral Simulated Moving Bed Chromatography. // J. Org. Chem. – 2005. – 70. – 1050-1053;
4. M. J. S. Carpes, C. R. D. Correia. Heck arylations of N-acyl-3-pyrroline and N-acyl-1,2,5,6-tetrahydropyridine with aryldiazonium salts. Short syntheses of aryllactams, baclofen, homobaclofen and analogues. // Tetrahedron Lett. – 2002. – 43. – 741-744;
5. V. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov and other. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability. // Org. Lett. – 2008. – 10. – 3961-3964;
6. F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus. Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon–carbon coupling: a critical overview. Part 1: The Heck reaction // Tetrahedron – 2005. – 61. - 11771–11835;
7. A. Roglands, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Marias. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // Chem.Rev. – 2006. – 106. – 4622-4643;

РАДИАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

В.М. Ле, аспирант, В.Д. Жевняк, с.н.с. ПНИЛ СТТ, В.Х. Пак, к.х.н., доц. В.А. Невоструев, д.х.н., проф.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет», Кемерово, Россия,
Тел: 89095139931, 8(3842) 583527
E-mail: ya808@ya.ru

Полимерные материалы с заданными практическими свойствами находят широкое применение во всех областях человеческой деятельности. Особый интерес представляют полимерные материалы медицинского назначения, контактирующие с организмом человека. Потребность в этих материалах неуклонно растет и ставит на повестку дня вопрос о синтезе новых и модификации уже известных материалов.

Основным требованием, предъявляемым к таким полимерам, является их биологическая инертность, которая в первую очередь зависит от степени превращения мономеров. Достижение высоких степеней превращения мономеров в сравнении с другими методами обеспечивает технология радиационной полимеризации, инициируемой γ−излучением. К преимуществам радиационной технологии относится возможность полимеризации различных мономеров, высокая степень чистоты получаемых полимеров, независимость скорости инициирования от температуры, легкость регулирования процесса, например, путем изменения экспозиционной дозы облучения [1,2].

Радиационная технология дает возможность проводить различные модификации полимерных материалов с целью придания изделиям заданных практических свойств.

В работе представлены результаты радиационной модификации полимерного гидрогеля для МКЛ ионообменными смолами. Исследования, направленны на синтез полимерных ионообменных материалов в форме контактной линзы для лечения химических и термических ожогов, травм и инфекционных заболеваний глаз.

Появление новых гидрофильных полимерных материалов для МКЛ позволило расширить круг показаний для их применения. Мягкие контактные линзы являются одним из достаточно эффективных средств комплексного метода лечения свежих химических и термохимических ожогов глаз. Цель их использования – нейтрализация повреждающего агента, ускорение эпителизации роговицы, профилактика развития симблефарона, в более поздние сроки – заживление постожоговых поражений роговицы. МКЛ обладают большей поглощающей способностью, чем физиологические растворы, но их сорбционная емкость все-таки не велика. Повысить способность МКЛ к сорбции обжигающих химических веществ, токсинов, вирусов, бактерий, значит повысить их терапевтическую активность при лечении ожоговых и вирусных поражений глаз.

Объектом исследования для создания полимерного ионообменного гидрогеля выбран гидрогель для мягких контактных линз (МКЛ) «Кемерон-1». «Кемерон-1» получен радиационной сополимеризацией метилметакрилата и N-

винилпирролидона в присутствии дивинилового сшивающего агента под воздействием γ−излучения Co^{60} (3).

Использованная в производстве данного гидрогеля радиационная технология позволила получить особо чистый полимер с высокой степенью конверсии мономеров, что обеспечило его биологическую инертность. Материал отличается высоким (до 70%) содержанием воды, пластичностью и устойчивостью заданных при вытачивании геометрических параметров. Линзы из материала «Кемерон-1» используются как для коррекции зрения (от -30D до +30D), так и в качестве лечебных линз при таких заболеваниях как буллезная кератопатия, кератиты, пересадка роговицы и другие.

Д-113 (Гранион CWP-1) - сополимер «акрила» и ДВБ, слабокислотный катионит с карбоксильными группами, макропористая структура, полидисперсные гранулы.

Придать данным линзам сорбционные свойства, значит расширить спектр их лечебных свойств и усилить терапевтическую активность по отношению, прежде всего, к ожоговым повреждениям глаз (4).

Для исследований были изготовлены методом литья образцы глазных лечебных ионообменных линз.

В качестве модификатора исследован слабокислотный катионит: гранион Д-113 с фракциями 0,25 - 0,35 мм и менее 0,25 мм. [5]

В качестве метода оценки сорбционной активности выбран метод кислотно-основного титрования.

Для образцов ионообменных линз, модифицированных ионитами в Н-форме, определяли поглощение щелочи из 0,02 М раствора NaOH. Для линз, содержащих иониты в Na-форме, определяли поглощение кислоты из 0,02 М раствора HCl. Линзы помещали в последовательно сменяемые фиксированные объемы кислоты или щелочи с концентрацией 0,02 ммоль/г., остаток кислоты или щелочи оттитровывали и по разности масс в исходном объеме и объеме после сорбции образцом рассчитывали поглощенную массу кислоты или щелочи.

Была исследована зависимость СОЕ ионообменных линз от количественного содержания модификатора. При этом простое увеличение содержания сорбента в составе гидрогеля уменьшало показатели его водосодержания, что привело к снижению скорости диффузии сорбируемых веществ. Как известно, в гидрогелевых материалах скорость диффузии растворенных веществ увеличивается с ростом содержания воды. Необходимо было одновременно решить две задачи - увеличить сорбционную емкость и сохранить показатели водосодержания. С этой целью при увеличении содержания смолы было изменено соотношение мономеров и сшивающего агента в предполимере. На рисунке 1 представлены результаты СОЕ гидрогелей , содержащих 5, 10, 15% ионообменной смолы.

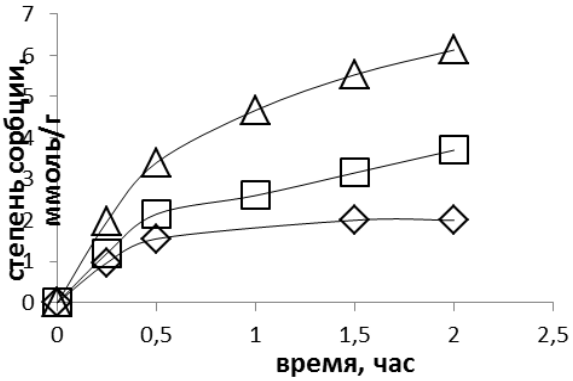


Рис.1 Зависимость СОЕ гидрогеля от содержания смолы. Количество ионообменной смолы: 1 – 5% , 2 – 10% , 15%.

Для изготовления линз, способных к сорбции щелочи использовали катионит Д-113 в водородной форме. Результаты сорбции щелочи и кислоты глазными лечебными ионообменными линзами за определенный промежуток времени представлены на рисунке 2, 3 в сравнительной оценке с сорбцией щелочи, кислоты линзами из базового гидрогеля «Кемерон-1».

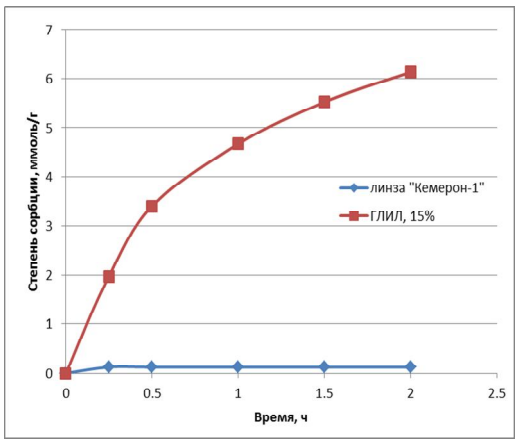


Рис. 2. Сорбция щелочи ГЛИЛ. 1-линза «Кемерон-1», 2-ГЛИЛ(15% модификатора)

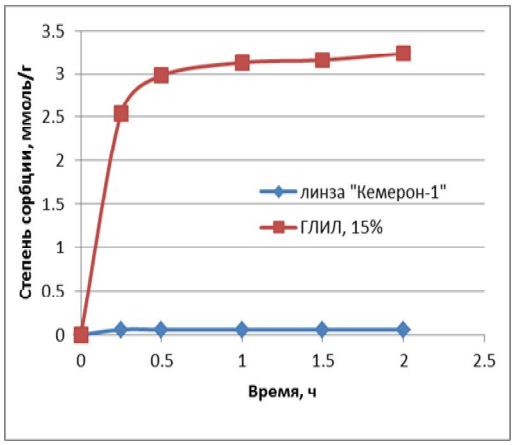


Рис.3. Сорбция кислоты ГЛИЛ. 1-линза «Кемерон-1», 2-ГЛИЛ(15% модификатора)

Как видно из рисунка 2 ГЛИЛ в течение 2-х часов активно поглощает щелочь до значений СОЕ 6,2 ммоль/г.

Активная сорбция кислоты ГЛИЛ наблюдается в 30минутный промежуток времени (рис.3), далее сорбция возрастает незначительно из-за уменьшения размеров (сжатия) линзы и затруднения диффузии в ее объеме. СОЕ ГЛИЛ по отношению к кислоте составляет более 3ммоль/г.

В результате проведенных исследований методом радиационной модификации полимерного гидрогеля для мягких контактных линз получены образцы глазных лечебных ионообменных линз. Сорбционная активность ионообменных линз обеспечена введением в состав полимерного материала ионообменных смол.

Повышение сорбционной активности ионообменных линз было достигнуто увеличением количественного содержания модификатора с одновременным изменением состава предполимера. При этом статическая обменная емкость ГЛИЛ

возросла по сравнению с СОЕ контактных линз более чем в 50 раз по отношению к кислоте и более чем в 40 раз по отношению к щелочи.

Список литературы

1. Иванов В.С. // Радиационная химия полимеров. – 1988. – С. 320;
2. Шур А.М. // Высокомолекулярные соединения . – 1969. – С. 656.
3. Жевняк В.Д.; Сталковский В.В.; Фомина М.П. Способ получния полимерного материала для мягких контактных линз Патент №2119927, 1997г.
4. Ле В.М. Новые сорбционные материалы для лечения химических ожогов глаз/ Жевняк В.Д., Пак В.Х., Хатминский Ю.Ф.// Журнал для офтальмологов и оптометристов «ГЛАЗ».-2012.-№2
5. Пак В.Х., Жевняк В.Д., Дикунова Т.В., Шрайбман Г.Н. Полимерные ионообменные гидрогели для лечения химических ожогов глаз. Фундаментальные проблемы современного материаловедения

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ФЕРМЕНТАЦИОННОЙ СРЕДЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ БИОУДОБРЕНИЯ «АЗОЛЕН»

Т.Н. Леонтьева, аспирант, Е.В. Кузина, к.б.н.,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биологии Уфимского научного центра РАН, 450054, г.Уфа,
пр.Октября,69, тел.(347)2-355-783
E-mail: biolab316@yandex.ru

Улучшение качества и увеличение количества урожая сельскохозяйственных растений является одной из первоочередных задач современной агротехнологии в связи с глобальной проблемой перенаселения земли [1]. На сегодняшний день существует великое множество препаратов, способных оказывать иммуностимулирующее и рострегулирующее воздействие на растения [2]. При этом отдавая предпочтение биологическим средствам протравливания семян и стимуляторам роста растений перед химическими, сельхозпроизводители отдают себе отчет в том, что это ведет к снижению количества вредных факторов, нарушающих экологическое равновесие [3].

Не смотря на многочисленные плюсы использования биопрепаратов, их производство неминуемо сталкивается с рядом проблем. В первую очередь, это связано с тем, что микробные культуры высокочувствительны к условиям выращивания и составу питательной среды. Поэтому так важно уделить внимание изучению воздействия различных факторов на ферментационный процесс и, в конечном счете, подобрать оптимальные состав среды и условия наработки биологического препарата [4]. Методы математического планирования эксперимента позволяют не только одновременно изучить действие нескольких факторов на интересующий процесс, но и количественно оценить степень их влияния.

Целью настоящего исследования являлся подбор оптимального состава питательной среды для производства биологического удобрения «Азолен».

Оптимизацию состава ферментационной питательной среды проводили с применением метода математического планирования эксперимента в два этапа: 1 - построение адекватной математической модели процесса; 2 - нахождение оптимального состава среды методом крутого восхождения. Культуру выращивали при 28 ºС и n=180 мин$^{-1}$ на установке УВМТ-12-250 в колбах емкостью 250 мл со 100 мл питательной среды в течение 48 часов. За основу была взята среда следующего состава (г/л): KH_2PO_4 – 0,2, K_2HPO_4 – 0,8, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,2, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - 0,1, $FeCl_3$ – следы, Na_2MoO_4 - следы, дрожжевой экстракт – 0,5, сахароза – 20,0, вода дистиллированная. В опытных вариантах варьировали источник углерода, а также источники азота и фосфора. В качестве выходных параметров были взяты: титр клеток, который устанавливали с использованием метода предельных разведений с последующим высевом на агаризованную среду и антигрибная активность, которую оценивали методом лунок на тест-культурах фитопатогенных грибов из Коллекции микроорганизмов Института биологии УНЦ РАН.

В результате проведенных экспериментов были получены зависимости титра и антигрибной активности от концентрации компонентов среды. Из полученных уравнений следует, что на значение антигрибной активности значительное влияние оказывает присутствие в среде солей фосфорнокислого калия, в то время как численность микроорганизмов напрямую связана с количеством источника углерода и присутствием в среде факторов роста. При выращивании на установке УВМТ-12-250 в колбах максимальный титр клеток в жидкой среде достигается на вторые сутки роста культуры.

В дальнейшем была проведена серия экспериментов по выращиванию микробиологического удобрения «Азолен» в условиях промышленного культивирования. Исследования проводились в ферментере с механическим перемешивающим устройством и аэрацией с рабочим объемом 9 л в течение 70 часов. В качестве питательной среды использовалась среда, оптимизированная ранее с помощью метода математического моделирования.

Эксперименты показали, что при культивировании на среде оптимального состава максимум накопления в среде метаболитов с антигрибной активностью происходит на завершающей стадии экспоненциального роста культуры (8-10 часов культивирования). В стационарной фазе роста культуры титр микроорганизмов составлял около 3 млрд. КОЕ/мл.

В дальнейшем предполагается продолжить эксперименты в направлении установления оптимальных значений для основных параметров ферментации, таких как аэрация и температурный режим.

Список литературы

1. Чесноков Ю.В. Устойчивость растений к патогенам (обзор иностранной литературы) // Сельскохозяйственная биология. Серия: биология растений. - 2007. - № 1. - С.16-35.
2. Бильдиева Е.А. Эффективность препаратов биологической и химической природы при возделывании озимой пшеницы // Агрохимический вестник. - 2007. - № 3. - С.34-35.
3. Коломиец Э.И., Романовская Т.В., Здор Н.А. Биологические препараты — на смену химическим // Защита и карантин растений. – 2006. - № 10. - С.18-20.
4. Асабина Е.А., Четвериков С.П., Логинов О.Н. Оптимизация биосинтеза

ингибиторов роста фитопатогенов бактериями *Pseudomonas* // Биотехнология. - 2009. - № 3. - С.67-71.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

И.О. Ломовский
НОЦ "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии"
Новосибирский Государственный Университет, 630090, г. Новосибирск, Пирогова 2
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 630090, Кутателадзе, 18;
E-mail: Lomovsky@solid.nsc.ru

Существует широкий класс соединений, экстракция которых из растительного сырья крайне затруднена. Существует целый ряд проблем, не позволяющих повысить выходы экстракции в рамках стандартных технологий. Для соединений фенольной структуры основным является окисление в процессе получения.

Катехины зеленого чая (*Thea sinensis L.*) являются самым многотонажным антиоксидантом, производимым из растительного сырья. Гиперицин и ряд других нафтодиантроновых соединений, содержащиеся в траве зверобоя (*Hypericum perforatum L.*), являются одними из самых сильных природных антиоксидантов [1]. В процессе хранения и экстракции теряется до 80% целевых веществ. Основным причиной потерь является окисление и полимеризация катехинов.

Тенденцией последних лет в переработке растительного сырья с целью получения легкоокисляемых веществ является применение механохимических методов [2]. Поэтому целью работы было провести твердофазную механохимическую подготовку растительного сырья для последующей экстракции и определить параметры, влияющие на процесс экстракции.

Целью нашей работы было исследование возможности увеличения выхода экстракционных полифенольных соединений из растительного сырья.

Была исследована реакция окислительной полимеризации фенольных соединений растительного происхождения в растворах. Целью проведенных сравнительных исследований реакций, приводящих к превращению фенольных соединений, являлось получение количественных сведений по кинетике окислительной полимеризации в растворах для последующего сравнения с кинетикой деградации в порошке сухого растительного сырья. Несмотря на то, что процесс деградации катехинов является многостадийным и включает как минимум несколько параллельно протекающих реакций и диффузионные стадии, кинетические данные хорошо описываются уравнением псевдопервого порядка.

Таким образом, показано, что катехины в растворах зеленого чая быстро деградируют как в присутствии воздуха, так и без доступа воздуха.

Кинетика экстракции катехинов водой формируется двумя разнонаправленными процессами: извлечением катехинов из растительного сырья и деградацией катехинов в растворе. На основе литературных данных предложен механизм экстракции катехинов.

Механическая активация приводит к уменьшению размера частиц и сокращению диффузионных путей, что должно благоприятно сказываться на процессе экстракции.

Исследована окислительная полимеризация катехинов при механической обработке порошков зеленого чая. Показано, что целлюлозная матрица растительного сырья оказывают стабилизирующее влияние на деградацию катехинов. Существуют пороговые значения интенсивности и времени обработки, позволяющие проводить механохимическую активацию растительного сырья без деградации целевых компонентов. Предложена тепловая модель деградации катехинов.

Исследованы изменения структуры целлюлозной матрицы при механической обработке. После высокоинтенсивной механической обработки и низкоинтенсивной обработки при температуре жидкого азота частицы становятся меньше, но морфология и анизотропия частиц сохраняется. В случае низкоинтенсивной обработки при высоких температурах конечный продукт состоит из частиц без морфологических признаков исходного сырья. Методом ренгеновской дифракции показано, что существенного разупорядочения кристаллической структуры целлюлозы не происходит.

При повышении температуры наблюдается значительное падение индекса кристалличности. Разупорядочение происходит не только на уровне тканей растения, но и молекулярной кристаллической структуры целлюлозной компоненты клеточных стенок.

Таким образом, микроскопические и рентгенофазовые исследования показывают, что химических превращений компонентов растительного сырья следует ожидать в режиме вязкого разрушения.

В условиях пластического разрушения сырья, при высокоинтенсивной обработке, либо при низкоинтенсивной обработке при температуре жидкого азота изменения в спектре не наблюдаются.

При механической активации растительного сырья при высокой температуре происходит изменение спектра люминесценции аналогичное изменениям в чистом веществе при взаимодействии со щелочами.

При обобщении полученных данных прослеживается взаимосвязь между типом разрушения растительного сырья и протеканием кислотно-основной реакции нейтрализации гиперицина. При хрупком типе разрушения реакция не протекает. Если же система разрушается по вязкому типу, то реакция нейтрализации имеет место.

Таким образом, экспериментально подтверждена необходимость проведения механической обработки в условиях вязкого разрушения для обеспечения протекания химической реакции в ходе механической обработки.

Проведена экстракция образцов, полученных при различных видах механохимической обработки. Применение интенсивной механической обработки в условиях хрупкого разрушения обеспечивает увеличение выхода в 6 раз для гиперицина и в 1,5 для катехинов за счет образования активного механокомпозита. В оптимальном режиме можно увеличить выход гиперицина из растительного сырья в 10,5 раз по сравнению с процессами без механохимической обработки и повысить степень извлечения гиперицина до 57 % от теоретической.

Список литературы

1. Encyclopedia of Cancer, ed. by Manfred Schwab. – Springer - New York 2008. – 316 c. ISBN: 978-3-540-36847-2
2. O. Lomovsky, I. Lomovsky Mechanochemically Assisted Extraction // Chapter in Enhancing Extraction Processes in the Food Industry, ed. by N. Lebovka, E. Vorobiev, F. Chemat, NY - London: CRC Press, 2011, ISBN: 978-1-4398-4593-6.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ПРОПАНА НА НАНОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Маркова Е. Б.[1,2], Красильникова О. К.[1], Серов Ю. М.[2]

[1]Федеральной бюджетное учреждение Академии наук Институт физической химии и электрохимии А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский пр.д. 31, к.4.

[2] Федеральной бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов», 117198, Москва, Миклухо–Маклая д. 6.

E-mail: krasilnikovaok@inbox.ru; ebmarkova@gmail.com

В настоящее время наиболее популярными катализаторами для крекинга являются цеолитные катализаторы, содержащие активные металлы. Однако при высокой температуре реакции для микропористых катализаторов наблюдается значительное зауглероживание, которое приводит к снижению активности [1-3]. В связи с этим, в области высоких температур используют катализатор, в котором активный металл нанесен на практически непористый оксид алюминия.

Настоящая работа посвящена изучению каталитического превращения пропана с целью получения олефинов на волокнистых катализаторах на основе оксидов алюминия и титана.

Нами был специально синтезирован нановолокнистый оксид алюминия Al_2O_3(ПМОА), путем окисления пластинки алюминия из слоя амальгамы во влажной среде [4]. Удельная поверхность полученного наноматериала составила 300 $м^2/г$, а диаметр волокон 6 нм. (рис 1а). Далее, нити нановолокнистого оксида алюминия покрывались мономолекулярным слоем оксида титана, для чего исходный нановолокнистый оксид алюминия помещался в атмосферу изопропоксида титана IV. Таким образом, изготавливали смешанный нановолокнистый катализатор. В результате нанесения из газовой фазы образуется композит состава TiO_2/Al_2O_3 с удельной поверхностью 310 $м^2/г$ и диаметром нанонитей также 5-6 нм (рис 1б).

Параметры пористой структуры образцов были определены из изотермы адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренной на объемной высоковакуумной установке ASAP-2020 MP Micromeritics USA в интервале относительных давлений от 10^{-6} до 0.99. Удельную поверхность определяли методом БЭТ [5]

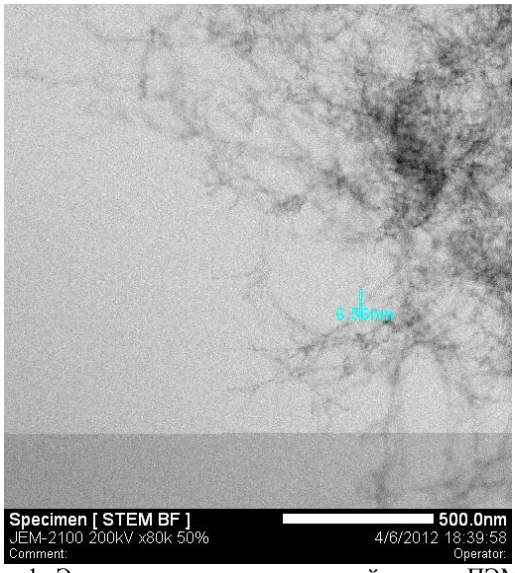


Рис. 1а Электронно-микроскопический снимок ПЭМ с разрешением 500 нм для образцов ПМОА

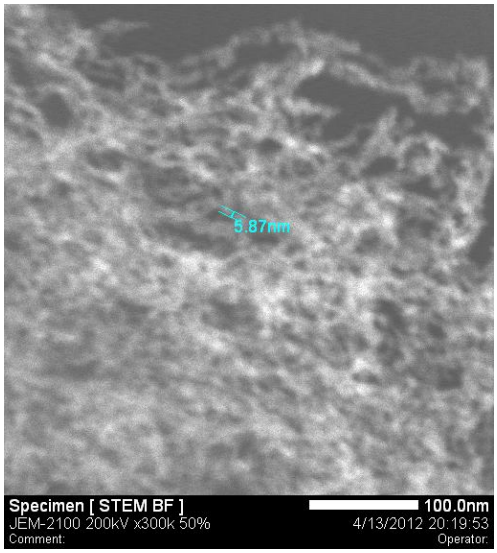


Рис. 1б Электронно-микроскопический снимок ПЭМ с разрешением 100 нм для образцов TiO_2/Al_2O_3

Полученные образцы были исследованы на каталитическую активность в реакции крекинга пропана на проточной каталитической установки при атмосферном давлении.

Качественный анализ смеси газообразных продуктов реакции и количественные соотношения между компонентами газообразных продуктов реакции были получены посредством анализа на газовом хроматографе Кристалл 2000М с использованием стандартной программы Хроматек Аналитик 1.21.

В качестве исходного сырья использовали пропан высокой чистоты (99,98 мас.%.). Были исследованы как свежеприготовленные, так и активированные в токе водорода при температуре 973 К образцы.

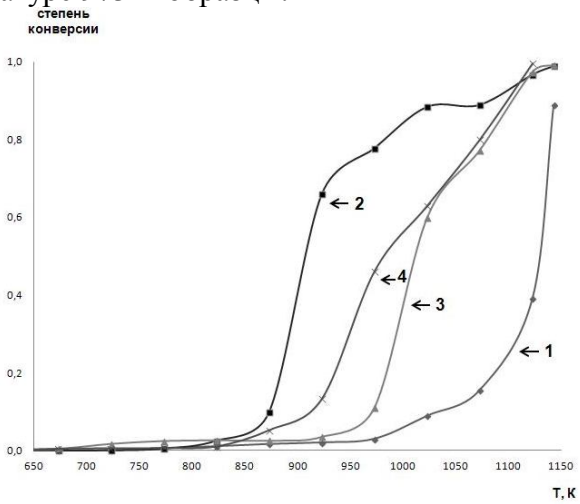


Рис. 2 Зависимость степени конверсии пропана от температуры: 1-термокрекинг, 2-Al_2O_3(ПМОА$_{акт}$), 3-TiO_2/Al_2O_3, 4- $TiO_2/Al_2O_{3акт}$

При проведении термического крекинга, конверсия пропана начиналась выше 823 К, составляла всего 1%. Основными продуктами являлись метан и этан, то есть первичным процессом является получение алканов, а дегидрирование происходит в меньшой степени. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению

конверсии пропана, которая при 1123 К составила уже 40%. (Рис 2). Повышение температуры сопровождается процессом зауглероживания, который, является следствием реакций поликонденсации образующихся непредельных и ароматических углеводородов.

Использование катализатора в крекинге пропана значительно снижает температуру процесса. На свежеприготовленном нановолокнистом оксиде алюминия каталитическая активность не проявляется. На активированном катализаторе конверсия пропана в 1% начинается при 773 К, а при 1123 К составляет 97%. Дальнейшее повышение температуры приводит к осмолению. Конверсия пропана на данном катализаторе приводит к увеличению выхода этилена (около 50%). Селективность активированного оксида алюминия достигает максимума в 63% при температуре 730 К (табл.1)

Таблица 1

Каталитические показатели реакции крекинга пропана

Катализатор	Температура, К	Скорость выхода C_2H_4, мкМоль/г×с	Селективность по C_2H_4, %	Скорость выхода C_3H_6, мкМоль/г×с	Селективность по C_3H_6, %
Al_2O_3(ПМОА$_{акт}$)	773	3,07	63		
TiO_2/Al_2O_3	973	-	-	67,81	60
$TiO_2/Al_2O_{3акт}$	873	-	-	35,09	66

В отличие от чистого оксида алюминия, титан, содержащий катализатор, проявил активность как в свежеприготовленном, так и в активированном виде. Конверсия в 1% достигается и в том, и в другом случае при 673 К. При 1123 К конверсия для неактивированного катализатора составила 97%, а для активированного - 99%. Внедрение в нановолокнистый оксид алюминия титана привело к изменению селективности. Для активированного образца выход пропилена равный 20% и селективность по пропилену сдвигаются в область более низких температур (табл.1).

Для расчета энергии активации были построены термические зависимости, в которых были отмечены наличие излома для катализаторов Al_2O_3(ПМОА$_{акт}$), $TiO_2/Al_2O_{3акт.}$. Наличие излома свидетельствует о возрастании с повышением температуры термической составляющей и, соответственно, увеличении вклада в конверсию пропана цепного механизма. Минимальная энергия активации отмечена у катализатора Al_2O_3(ПМОА$_{акт}$) (табл.2).

Таблица 2

Энергия активации конверсии пропана, кДж/моль

Катализатор	Темпер.,К	кДж/моль	Темпер.,К	кДж/моль
термическ.	823-1123	143,43		
Al_2O_3(ПМОА)	823-1123	143,43		
Al_2O_3(ПМОА$_{акт}$)	673-873	73,394	923-1123	257,53
TiO_2/Al_2O_3	673-1123	20,16		
$TiO_2/Al_2O_{3акт}$	673-873	30,72	923-1123	161,54

Стабильность катализаторов данного типа сильно зависит от степени зауглероженности. В связи с этим, реакцию проводить выгоднее при более низких температурах, когда коксообразование меньше.

Активность данных катализаторов определяется не столько временем, сколько температурой. Так, при пропускании пропана без доступа воздуха в каталитическом опыте при температуре до 873 К, изменение активности не происходит (400 ч), в температурном интервале 873-1023 К требуется 50 ч до исчезновения активности, а при температуре выше 1123 К отравление происходит за 2 часа.

Максимальные степени превращения в этилен и пропилен в случае катализируемой реакции для всех исследованных катализаторов находятся в области более низких температур, чем при термокрекинге, что позволяет избежать осмоления при высоких степенях превращения.

Список литературы

1. *Жарков Б.Б., Георгиевский В.Ю., Красий Б.В.//* Перспективные катализаторы процессов превращения углеводородов. Химия и технология топлив и масел. 1991, № 1, С. 10-11.
2. *Топчиева К.В., Зенькович И.А., Еуканаева Ф.М.//* О влиянии добавок окислов редкоземельных элементов на каталитические свойства некоторых окисных катализаторов в реакциях углеводородов. Вестник МТУ. Химия, 1960, № 5,. С. 3-6.
3. *Зайдман Н.М., Савостин Ю.А., Кожевникова Н.Г.//* Методический подход к изучению влияния добавок на свойства алюмоплатиновых катализаторов. Кинетика и катализ. 1980, т. 21, Вып. 6, С. 1564-1569.
4. *Krasilnikova O.K., Pogosian A.S., Serebryakova N.V., Grankina T.Y.*// Synthesis of Carbon Materials with High Porous Alumina as Template. Advances in Chemistry Research, Vol. 12. Nova Science Publishers. 2011
5. *Грегг С., Синг К//.* Адсорбция, удельная поверхность пористость. М.:Мир, 1984, С. 306.

СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИОДИРОВАНИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АРЕНОВ, ПОЛУЧЕНИЕ П-ИОДФЕНИЛЖИРНЫХ КИСЛОТ

О.В. Матвеева
Научный руководитель: М.С. Юсубов, д.х.н., проф.
Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, 634050, Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30
E-mail: matveeva1989OV@mail.ru

В диагностической медицине широко используются некоторые п-иодфенилжирные кислоты в качестве радиофармпрепаратов – веществ, меченных изотопными метками. Это обусловлено способностью иода в органических соединениях поглощать рентгеновские лучи и обеспечивать высокую степень контрастирования объектов исследования. В медицинской практике широко применяются органические соединения с изотопом иода-123, который имеет время полураспада 13.5 часов.

При использовании иодфенилкарбоновых кислот на эффективность действия препарата большое влияние оказывает как длина и структура алкильной цепи, так и

расположение иода в бензольном кольце. Например, *пара*-изомер 15-(иодфенил)-3-метилпентадекановой кислоты, меченный иодом-123, может селективно накапливаться только в сердечной мышце и является незаменимым веществом для ранней радиодиагностики заболеваний миокарда. *орто*-Изомер такими свойствами не обладает.

К одной из проблем иодирования монозамещенных аренов можно отнести отсутствие селективности реакции, в результате чего образуется смесь орто- и пара-иодзамещенных продуктов в соотношениях (30-40%):(60-70%).

В данной работе описывается получение п-иодмоноалкилзамещенных и п-иодфенилжирных кислот через иодониевые соли с использованием поливалентного иода(III).

Одним из известных методов синтеза иодониевых солей в органическом синтезе является метод с использованием арилиодозокарбоксилатов (рис.1). Реакция протекает в смеси ангидрида карбоновых кислот и карбоновой кислоты с добавлением сильных минеральных или органических кислот [1].

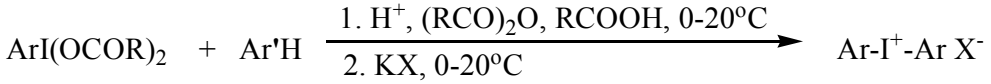


Рис.1. Получение иодониевых солей с использованием арилиодозокарбоксилатов

Однако в случае несимметричных иодониевых солей возможно образование четырех продуктов и данная реакция может проходить по двум направлениям (рис.2). Так в случае фенил-*n*-анизилиодоний бромида возможно образование 4-иоданизола и бромбензола или 4-броманизола и иодбензола[2-7]:

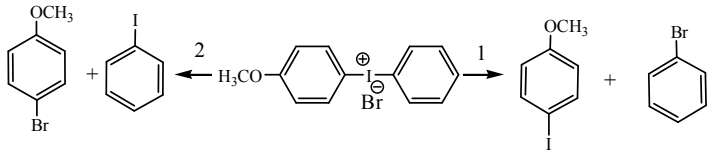


Рис. 2. Разложение фенил-п-анизилидоний бромид

Недавно разработанный метод основан на действии соединения поливалентного иода в кислой среде, в результате чего протекает реакция электрофильного замещения, в большинстве случаев селективно в пара-положение. В качестве соединения поливалентного иода был использован фенилиодозодиацетат и иодозилбензойная кислота [8].

Синтез включает в себя две стадии – синтез соответствующих иодониевых солей и последующее их разложение с образованием продуктов (рис.3) [7].

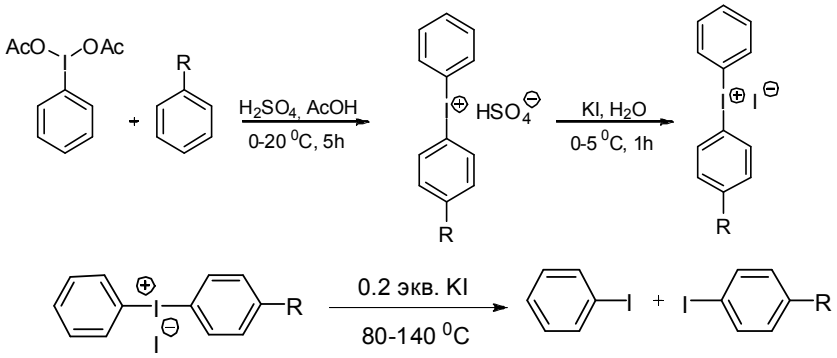


Рис. 3. Селективное иодирование

В результате были получены иодониевые соли (R=Me, Et, Bu, t-Bu, $C_{13}H_{27}$, $C_5H_{10}OH$, C_4H_8COOH, $C_5H_{10}COOH$) (рис.4), структура которых подтверждена методом ЯМР ^{1}H, ^{13}C.

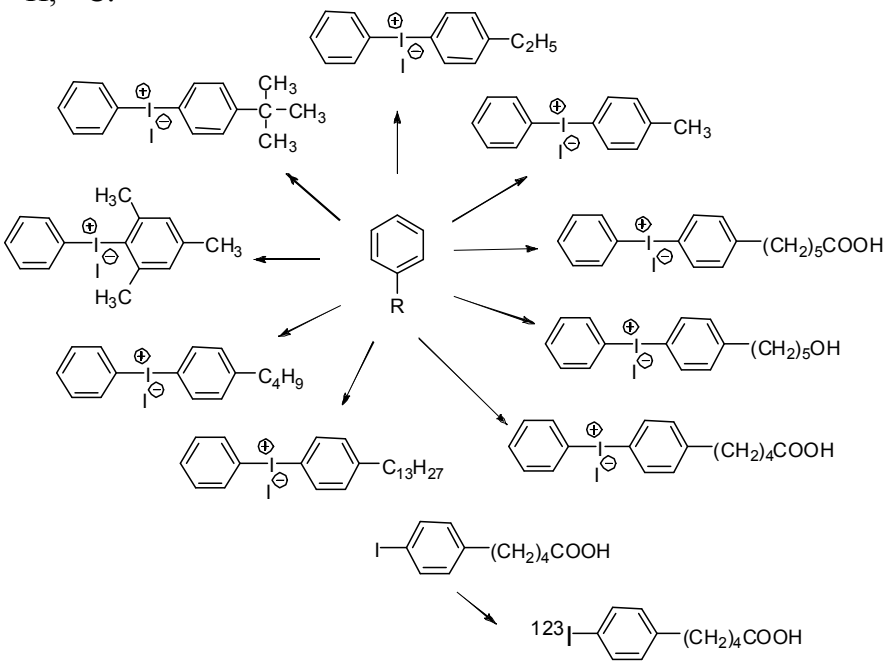
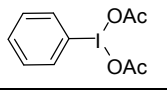
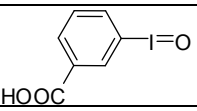


Рис.4. Иодониевые соли

Кроме того, исследования активности различных соединений поливалентного иода привели к следующим результатам (таблица 1)

Таблица 1

Выходы иоднивых солей полученных с использованем фенилиодозодиацетата и иодозилбензойной кислоты

Субстрат		
	Выход, %	Выход, %
Ar-Me	74	
Ar-Et	71	
Ar-tBu	72	30
Mes	74	
Ar-Bu	50	
Ar-$C_{13}H_{27}$	48	25
Ar-$(CH_2)_5OH$	55	-
Ar-$(CH_2)_5COOH$	47	-
Ar-$(CH_2)_4COOH$	56	50

Иодозилбензойная кислота проявила меньшую активность в данной реакции селективного иодирования монозамещенных аренов, чем фенилиодозодиацетат.

Полученная п-иодфенилпетановая кислота будет использоваться в дальнейших исследованиях в области использования радиофармпрепаратов (рис.5).

Рис. 5. Введение иозотопной метки

Список литературы

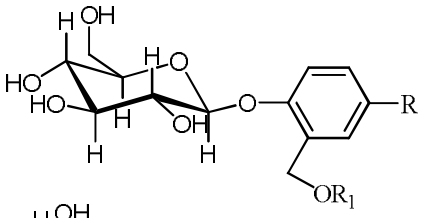
1. Чайковский В.К., Юсубов М.С. Синтез и использование арилиодидов: учебное пособие. Томск: Изд. ТПУ, 2006. 123 с.
2. Stang P.J., Zhdankin V.V. // Chem. Rev. 1996.(96) P. 1123–1178.
3. Kitamura T., Fujiwara Y. // Organic Preparations and Procedures Int., 1997. V. 29. N 4. P. 409–458.
4. Zhdankin V.V., Stang P.J. // Tetrahedron, 1998. V. 57, N 54. P. 10927–10966.
5. Grushin V.V. // Chem. Soc. Rev., 2000. N 29. P. 315–324.
6. Skulski L. // Molecules, 2000. N 5. P. 1331–1371.
7. Zhdankin V.V., Stang P.J. // Chem. Rev., 2002. (102). P. 2523–2584.
8. Victor N.Nemykin, A.Koposov, B.Netzel, M.Yusubov,V.Zhdankin, Inorg.Chem. 2009, V 48 P. 4908-4917

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА КОРЫ ОСИНЫ НА АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТОВ

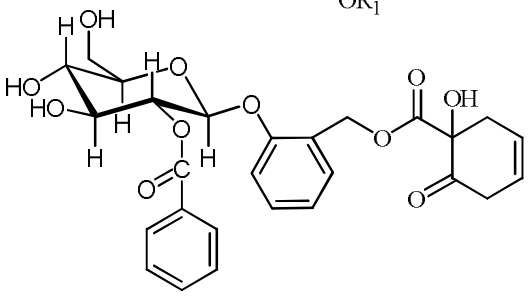
Л. К. Мингажева, студент гр. 4ГМ21
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,тел. (3822)-563-861
E-mail: vinsent_422@mail.ru

Описторхоз является одним из самых распространенных и социально значимых гельминтозов в России. Очаги описторхоза имеются в бассейнах рек Обь, Иртыш, Енисей, Волга, Кама, Днепр, Урал, Северная Двина. Регион Западной Сибири признан в числе чрезвычайно напряженных очагов описторхозной инвазии. Пораженность населения самого большого очага описторхоза Обь-Иртышского бассейна рек среди коренных жителей колеблется от 50 до 100%. [1]. Помимо механического повреждения слизистой желчевыводящих путей, аллергических реакций и нарушения функций желудочно-кишечного тракта описторхоз может стать причиной возникновения холангиокарциномы [2].

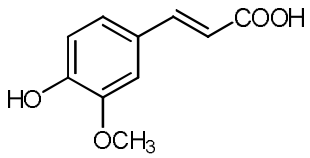
Препараты коры осины (Populus tremula) используются как противоописторхозное средство [3]. Фитохимическое исследование показало наличие в коре осины салирепозида (1), салицилоил-салицина (2), салицина (3),тремулацина (4), кофейной кислоты (5), феруловой кислоты (6), ванилиновой кислоты (7) и др.[4].



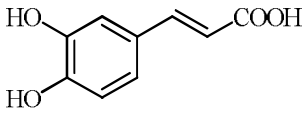
R=OH, R_1=бензоил, 1
R=H, R_1=2-гидроксибензоил, 2
R=H, R_1=H, 3



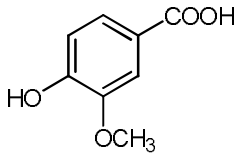
4



6



5



7

С целью изучения фермент ингибирующей активности водного экстракта коры осины и соединений, входящих в ее состав было изучено in vitro их влияние на активность лейцинаминопептидазы, АТФ-азы и амилазы, играющих важную роль в процессах генерирования энергии организма паразита. В качестве источника ферментов были использованы для лейцинаминопептидазы и АТФ-азы - дрожжевой экстракт, для амилазы - слюна.

Анализ ингибирующей активности проводился по методикам, приведенным в [5]. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица1

Влияние водного экстракта коры осины и некоторых его компонентов на активность ферментов

Фермент / Ингибитор	Лейцинамино-пептидаза дрожжей		АТФ-аза дрожжей		Слюнная амилаза	
	% инги-бирова-ния	концент-рация, мг/мл (мМ)	% инги-бирова-ния	концент-рация,мМ	% инги-бирова-ния	концент-рация, мМ
Экстракт коры осины	46,8	0,53 (-)	16,5	0,04 (-)	48,2	1,11 (-)
Тремулацин	49,67	0,53 (1,01)	19,07	0,04 (0,08)	0	0,22 (0,54)
Салирепозид	55,95	0,53 (1,31)	0	0,04 (0,10)	0	0,22 (0,70)
Кофейная кислота	77,78	0,53 (2,96)	15,5	0,04 (0,23)	0	0,22 (1,59)
Салицилоил - салицин	25,88	0,53 (1,31)	4,6	0,04 (0,10)	0	0,22 (0,70)
Салицин	0	0,53 (1,86)	20	0,04 (0,15)	0	0,22 (0,10)

Процент ингибирования определялся по формуле 1 для лейцинаминопептидазы и АТФ-азы, и по формуле 2 для амилазы.

$$\%\ \text{ингибирования} = \frac{Д_{ферм} - Д_{инг}}{Д_{ферм}} * 100\% \quad (1)$$

$$\%\ \text{ингибирования} = \left(1 - \frac{Д_{конт} - Д_{инг}}{Д_{конт} - Д_{ферм}}\right) * 100\% \quad (2),$$

где $Д_{ферм}$ – оптическая плотность ферментативной реакции,

$Д_{инг}$ – оптическая плотность при добавлении ингибитора,

$Д_{конт}$ - оптическая плотность контрольного образца.

Экстракт коры осины ингибирует действие всех трех ферментов. Не одно из исследованных веществ не ингибирует действие слюнной амилазы. Тремулацин выступает как эффективный ингибитор лейцинаминопептидазы и АТФазы. Салицилоил-салицин и кофейная кислота ингибируют оба фермента. Салирепозид не эффективен как ингибитор АТФ-азы, но в то же время активно ингибирует лейцинаминопептидазу. Салицин же, напротив, не является ингибитором лейцинаминопептидазы, но инигибирует АТФ-азу на 20%.

Таким образом, ни одно из протестированных индивидуальных соединений не обладает ярко-выраженным ингибирующим действием, превосходящим экстракт (в пересчете на содержание вещества в экстракте). Видимо имеет место потенцированное действие нескольких или многих компонентов экстракта, либо существуют более активные ингибиторы, с неустановленной структурой или известным строением, но не выявленной ферментингибирующей активности.

Список литературы

1.Бронштейн А.М., Токмалаев К.М. Паразитарные болезни человека: протозоозы и гельминтозы. М.: Издательство РУДН, 2002.207с.

2. Smout M. J., Sripa B., Laha T., Mulvenna J., Gasser R. B., Young N. D., ethony J. M., Brindleye P. J., Loukas A. // Mol. BioSyst. 2011. №7.P. 1367–1375.

3.Патент РФ 2162701 «Способ получения средства, обладающего противоописторхозным действием». - БИ. 2001. №4

4. Thieme H., Benecke R. // Die Pharmazie. 1970,№ 25.P. 780.

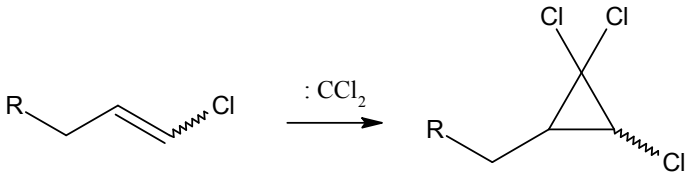
5. Биссвангер Х. Практическая энзимология. М.: Бином Лаборатория знания, 2010. 328с.

ДИХЛОРКАРБЕНИРОВАНИЕ 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Н.Н.Михайлова, к.х.н., доц., А.Н. Казакова, к.х.н., с.н.с., А.С. Гусева, студент 5 курса
ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г.Уфа, ул. Космонавтов, 1, тел. (347)242-09-35
E-mail: ximik2008@mail.ru

Дихлоркарбены успешно присоединяются по двойным связям олефинов в условиях межфазного катализа с образованием замещенных *гем*-дихлорциклопропанов [1-5].

Было проведено дихлоркарбенирование стереоизомерных 1,3-дихлорпропенов и их производных в условиях межфазного катализа в результате, которого были получены соответствующие замещенные *гем*-дихлорциклопропаны (схема 1).



R=Cl; OPh; OBu

Результаты реакции присоединения дихлоркарбена при использовании катализатора триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) показали, что выход целевых продуктов не превышал 10%. При замене наиболее часто используемого ТЭБАХ на промышленно доступный катализатор – катамин АБ* было обнаружено, что выходы продуктов увеличились до 90 %.

Конкурентное карбенирование стереоизомерных 1,3-дихлорпропенов и их производных с хлоралкенами позволило оценить их относительную реакционную способность. Определение реакционной способности по выходу продуктов реакции было проведено при конверсии реагентов менее 35% (таблица 1).

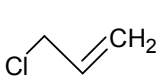
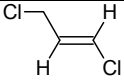
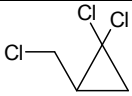
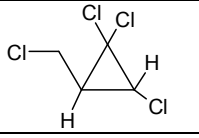
Было определено, что *транс*-изомер примерно в 2 раза уступает по активности хлористому аллилу и в 20 раз менее активен, чем металлилхлорид. В тоже время изомер совпадает по активности с хлористым аллилом и в 9 раз уступает металлилхлориду. Таким образом, *цис*-изомер в данной реакции в 2 раза активнее, чем *транс*-изомер. Видимо это объясняется тем, что в *цис*-изомере облегчен подход карбена $:CCl_2$ с одной стороны двойной связи, где отсутствуют заместители, тогда как в *транс*-изомере образованию цикла с одной стороны двойной связи мешает CH_2Cl-группа, а с другой стороны атом хлора.

Металлилхлорид почти на порядок активнее хлористого аллила в реакции дихлоркарбенирования.

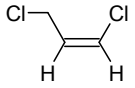
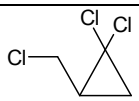
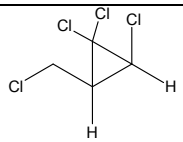
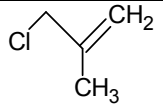
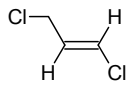
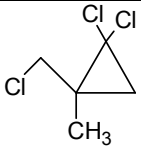
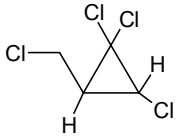
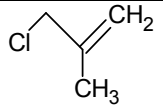
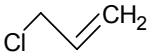
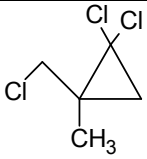
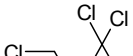
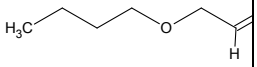
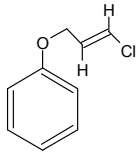
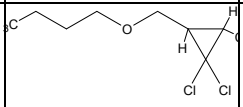
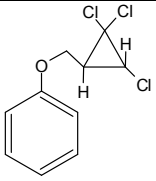
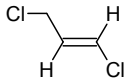
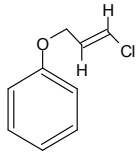
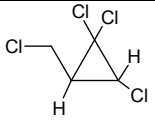
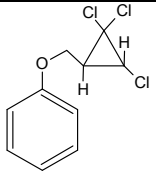
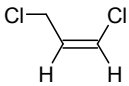
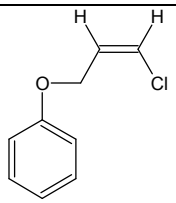
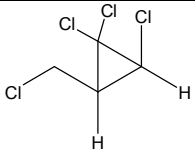
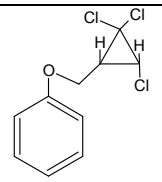
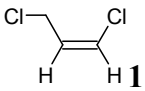
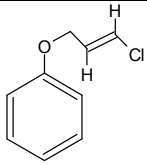
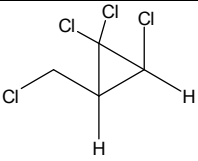
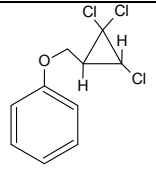
Доказано, что для дихлокарбена характерно присоединение по двойной связи алкена с полным сохранением геометрии при двойной связи. Была определена относительная реакционная способность *цис*- и *транс*- 1,3-дихлорпропенов в реакции дихлоркарбенирования.

Таблица 1

Относительная реакционная способность cis-, trans олефинов в реакциях дихлоркарбенирования. (0,01 моль олефинов; 60 мл $CHCl_3$, 64 мл NaOH (50%-ный водный раствор), 0,02 г катамина АБ; 40 °С)

Исходные соединения		Продукты реакции		A/B
A	B			
				1,7

* Катамин АБ – торговое наименование. Химическое название – четвертичная аммонийная соль смеси алкилдиметилбензиламмоний хлоридов, где алкил – смесь нормальных алкильных радикалов С10 – С18 или С12 – С14.

				1,0
				18
				11
				1,8
				1,3
				2,0
				2,3

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. по теме: «Создание инновационных высокоэффективных путей получения многофункциональных органических соединений с использованием в качестве сырьевой базы доступного отечественного нефтехимического сырья» (гос. контракт № 14.B37.21.0805 от 31 августа 2012 г.).

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОТРУБЧАТЫХ ПОКРЫТИЙ TIO2, ДОПИРОВАННЫХ ФТОРОМ И АЗОТОМ

А.Н. Морозов, аспирант, А.И. Михайличенко, д.х.н., профессор
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125480, г.Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, тел.(965)-230-66-24
E-mail: smallevil.666@mail.ru

Разработка фотокатализаторов на основе диоксида титана в настоящее время является перспективным направлением. Это обусловлено тем, что TiO2 обладает высокой фотокаталитической активностью и благодаря этому используется в процессах очистки воды и воздуха [1]. Особый интерес представляют композитные катализаторы на основе нанотрубчатых покрытий TiO2, допированных азотом и фтором НТП TiO2(N,F), которые получают анодным окислением титана [2-3]. Для достижения необходимых функциональных свойств после получения допированной структуры следует отжиг, в процессе, которого структура пленок изменяется от аморфной до кристаллической, а допирующие добавки меняют свое химическое состояние.

Целью настоящей работы было исследование процессов, происходящих при отжиге нанотрубчатых покрытий оксида титана, допированного азотом и фтором, а также определение оптимальных условий обработки, при которых наблюдается максимальная фотокаталитическая активность покрытий.

В качестве исходного материала для синтеза НТП TiO2(N,F) был использован технически чистый титан марки ВТ1-0 толщиной 300 мкм. Образцы анодировали в этиленгликоле, содержащем 0,5% масс. NH4F и 4% масс. H2O. Анодное окисление титана производилось в потенциостатическом режиме при 60 В и 25 °С. Продолжительность процесса составляла 3 часа.

Морфологию катализатора изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JSM 6510 LV и LEO - 912AB Omega соответственно (рис.1).

Полученная структура состоит из прямолинейных нанотрубок TiO2, расположенных перпендикулярно поверхности титана, имеющих длину 28 мкм, с внутренним диаметром 105 нм и толщиной стенок 5 нм. На внутренней поверхности нанотрубок находятся нанокристаллы гексафторотитаната аммония со средним размером 1,85 нм. Данные нанокристаллы являются прекурсом для допирования поверхности НТП TiO2 атомами фтора и азота, которое производится пирогидролизом с образованием нестехиометрического соединения TiOxNyFz [4-5]. Также установлено, что полученное покрытие оксида титана является рентгеноаморфным до проведения отжига (рис. 2 а). Поэтому выбор температуры для обработки покрытия является очень важным параметром, определяющим его дальнейшие свойства.

С этой целью методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и рентгенофазового анализа (РФА) исследовано изменение состояния покрытия при нагреве. Оценку фотокаталитической активности покрытия проводили в реакции окисления метиленового голубого (10 мг/л). В качестве источника света использовали облучатель OSRAM ULTRA-VITALUX (300 Вт), который генерирует смешанное излучение, схожее с излучением солнца.

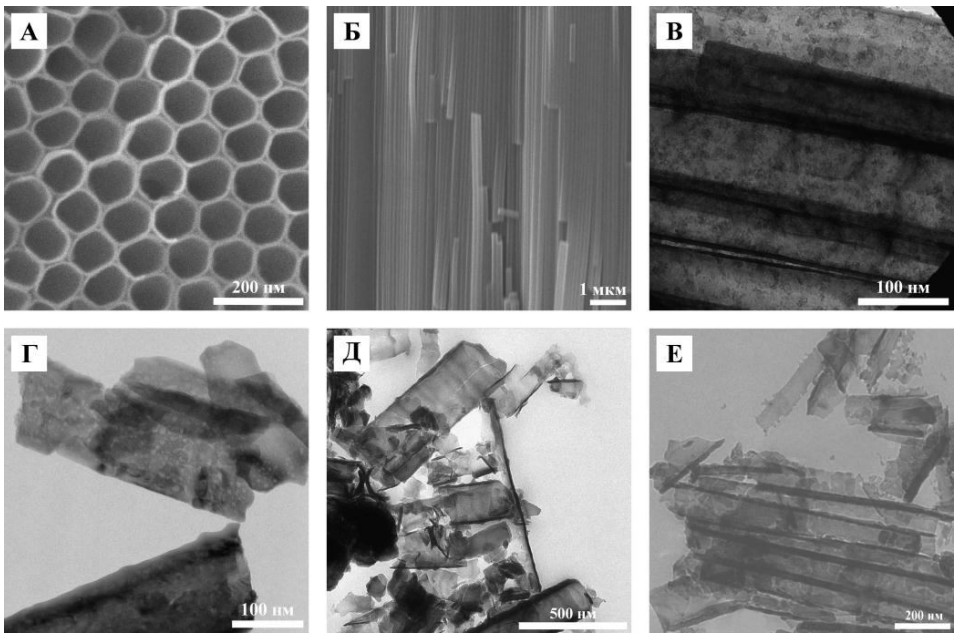


Рис.1. Морфология НТП TiO2(N,F): вид сверху (а), скол покрытия (б), наночастицы (NH4)2[TiF6] на НТП TiO2 (в), наночастицы TiOxNyFz на НТП TiO2 (г), НТП TiO2 до отжига (д), НТП TiO2 отожжённые при 500 °С (е).

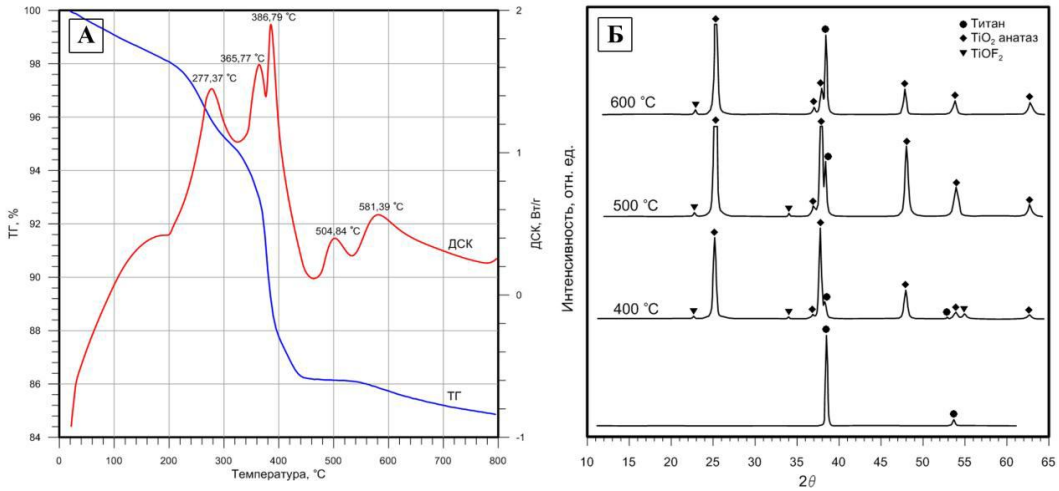


Рис.2. Результаты термического анализа в режимах ТГ/ДСК и рентгенофазового анализа НТП TiO2(N,F), отожженного при разных температурах.

Установлено, что кристаллизация НТП TiO2(N,F) начинается при 300 – 305 °С и заканчивается при 450 - 455°С с образованием фазы анатаз. При дальнейшем нагревании происходит спекание образовавшихся частиц с получением кристаллитов большего размера, что приводит к появлению видимых дефектов в структуре нанотрубок при 600 °С и разрушению НТП TiO2 при температурах выше 700 °С из-за образования кристаллитов большего размера, чем толщина стенки. Данное утверждение основано, в первую очередь, на результатах РЭМ и расчете областей когерентного рассеяния по данным РФА с помощью формулы Дебая-Шеррера.

Согласно данным РФА (рис.2б) в структуре присутствует примесь второй фазы, которая относится к TiOF2 (JSPDS 08-0060). Интенсивность рефлексов

отнесенных к TiOF2 уменьшается при отжиге выше 500 °C, что вероятно связано с разложением оксодифторида титана.

Согласно результатам термического анализа (рис. 2а), процесс термообработки НТП TiO2(N,F) происходит в несколько этапов. Начальный этап 25-200 °C соответствует испарению влаги и частичному удалению этиленгликоля. Далее следует потеря массы при температурах 200-440 °C и наблюдаются значительные экзотермические пики (максимумы при 277,4 °C, 365,8 °C, 386,8 °C), что, вероятно, связано с процессами дегидратации во время кристаллизации рентгеноаморфной фазы, разложением комплекса (NH4)2[TiF6] и последовательным разложением этиленгликоля и удалением образовавшихся продуктов окисления из нанотрубок. Так как процессы дегидратации и разложения (NH4)2[TiF6] вызывают поглощение тепла, то на кривой ДСК наблюдается интегральная характеристика тепловых процессов, происходящих в данном интервале температур. Вид характеристики обусловлен более мощным экзотермическим процессом (кристаллизация рентгеноаморфной фазы) по сравнению с эндотермическим вкладом. Другие два экзотермических пика, наблюдаемые на кривой ДСК с максимумами при 504,8 и 581,4°C, связаны с замещением азота на кислород и разложением TiOF2 соответственно. Первый процесс протекает без изменения массы, что связано с близкой атомной массой кислорода и азота, а второй имеет убыль массы, что связано с удалением TiF4 как продукта термолиза TiOF2. Оба процесса сопровождаются выделением тепла, которое наблюдается на кривой ДСК. Это подтверждается данными элементного анализа и РФА. С дальнейшим ростом температуры отжига не наблюдается значительных экзо- или эндотермических эффектов, а масса образца постепенно уменьшается. Это соответствует процессам роста кристаллитов и удалению химически связанной воды из структуры НТП TiO_2.

Таким образом было установлено, что полное удаление электролита из структуры наблюдается уже при температуре 400 °C (рис.2а). Предварительно проведенные исследования показали, что полное разложение комплекса (NH4)2[TiF6] до TiOxNyFz достигается при 440 °C и это согласуется с литературными данными [5]. Исходя из термической стабильности покрытия и температуры удаления допирующих добавок, для исследования влияния температуры отжига покрытия на его фотокаталитическую активность был выбран диапазон 450-600 °C.

В ходе исследования установлено, что наибольшей активностью обладают покрытия обработанные при 450-500 °C в потоке воздуха. Степень окисления МГ составляет 99% за 1 час процесса. При этой температуре происходит полное разложение комплекса (NH4)2[TiF6] с образованием соединения TiOxNyFz, нанотрубки имеют структуру анатаза и наблюдается полное удаление электролита из структуры. Покрытие имеет состав 31,95 ат. % Ti, 63,79 ат. % O, 0,92 ат. % N и 2,54 ат. % F. При использовании более высоких температур для отжига наблюдается обесцвечивание покрытия, что, вероятно, связано с удалением азота из структуры. В свою очередь, это приводит к отсутствию поглощения в видимой части спектра.

Список литературы:

1. Артемьев Ю. М., Рябчук В. К. Введение в гетерогенный фотокатализ: учебное пособие. – СПб.: Изд-во С.-Петербурского университета, 1999. – 304 с.

2. Yaling Su, Xingwang Xhang, Minghua Zhou, Song Han, Lecheng Lei. Preparation of high efficient photoelectrode of N-F-codoped TiO2 nanotubes // Journal of Photochemistry and Photobiology A. – 2008. – 194. – P.152–160.
3. Qi Li, Jian Kus Hang. Composite photocatalyst of nitrogen and fluorine codoped titanium oxide nanotube arrays with dispersed palladium oxide nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic performance // Environ. Sci. Technol. – 2010, – №44, – P.3493–3499.
4. Harry A., Seibel H., Karen P., Timothy R., Patrick M. Synthesis and characterization of color variants of nitrogen- and fluorine-substituted TiO2 // J. Mater. Chem. – 2009. – №19. –P.471–477.
5. Di Li, Naoki Ohashi, Shunichi Hishita, Taras Kolodiazhnyi, Hajime Haneda. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N–F-codoped TiO2 powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – 178. – P.3293–3302.

РАЗРАБОТКА СОВРЕМЕННОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Ю.А. Муксунова, студент гр. 4ГМ21
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. 8-953-913-90-71
E-mail: muksunovayulya@mail.ru

С бурным развитием промышленности в мире проблемы охраны окружающей среды становятся проблемами глобального масштаба. Одной из таких проблем является загрязнение воды промышленными стоками, которые содержат ионы радиоактивных и тяжелых металлов. Ее решение состоит в разработке дешевых и эффективных методов удаления ионов металлов из загрязненных водоемов. В настоящее время существует множество методов очистки сточных вод:

- электролитические (электролиз, электродиализ);
- биологические (использование микроорганизмов [1-4], хитина грибов и насекомых);
- физико-химические (флотация, коагулирование, сорбция, ионообмен, экстрагирование, выпаривание).

В числе перечисленных методов особо выделяют метод сорбентов - твердых тел или жидкостей, избирательно поглощающих из окружающей среды, растворённые в ней вещества. Благодаря тому, что этот способ привлекателен своей высокой эффективностью и является экономически выгодным, свойства многих видов сорбентов уже изучены и введены в коммерческое использование.

Так, например, для извлечения радионуклидов из водных сред широко применяются различные сорбционные материалы: природные и синтетические ионообменники, комплексообразующие, модифицированные, композиционные сорбенты, а также биологические сорбенты [5].

В нашей работе мы соединили наноматериалы и плесневые грибы, исходя из того, что каждый из компонентов способен поглощать радиоактивные ионы из

водного раствора, а их комбинация позволит повысить эффективность сорбции. Наночастицы, как известно, адсорбируют загрязняющие вещества благодаря своей высокой удельной площади поверхности. Но их трудно утилизировать из очищенной воды, что может привести к загрязнению воды еще и наноматериалами. Решением проблемы безопасного извлечения наночастиц стало нанесение наноматериалов на носители, которые было бы удобно извлекать из очищаемой среды. В качестве таких носителей были выбраны плесневые грибы. Поэтому новым направлением является разработка методов очистки сточных и промышленных вод от радиоактивных загрязнителей при помощи осажденных на микробной биомассе наночастиц. Способность плесневых грибов сорбировать ионы тяжелых и радиоактивных металлов из раствора и накапливать их внутри клетки обеспечивает дополнительную адсорбцию радиоактивных материалов из загрязненной среды.

Это направление является очень актуальным, поскольку загрязнение окружающей среды радиоактивными ионами, производными от процессов обработки урана или утечки ядерных реакторов, представляет собой серьезную угрозу здоровью человека. Радиоактивные вещества могут попадать в грунтовые воды и загрязнять запасы питьевой воды в зонах большой плотности населения.

Целью данной работы является получение сорбента на основе наноматериалов и плесневых грибов для удаления радиоактивных ионов из загрязненных вод. В качестве наноматериалов были использованы нанопорошки оксидов металлов (Fe_3O_4, Al_2O_3, TiO_2, *CuO и AlOOH),* которые осаждали на мицелии плесневых грибов из рода аспергилл (*Aspergillus niger)*. Культивирование грибов проводилось на основе стандартных методик [6] в круглодонных колбах на жидкой питательной среде с соблюдением условий стерильности. По окончании культивирования проводили осаждение нанопорошков на мицелии плесневых грибов согласно следующей методике: в колбы с дистиллированной водой добавили нанопорошок и небольшие фрагменты промытого мицелия. При этом содержимое колб периодически перемешивали на шейкере.

Полученный сорбирующий материал был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии (Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7500FA) для определения локализации наноматериалов после осаждения на мицелии плесневых грибов (рис.1).

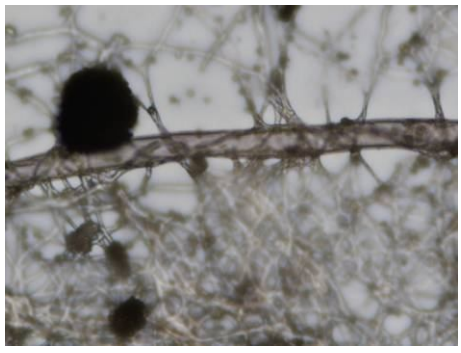


Рис.1. Снимок композитного сорбента (Asp. niger+нанотрубки TiO_2)

Также в ходе работы было проведено поглощение урана полученными сорбентами и оценена их эффективность с помощью показателя относительной сорбции (табл.1,2).

Таблица 1

Сорбция урана композитными сорбентами из технического раствора (масса сорбента 10 мг, объем раствора 10 мл, исходная концентрация урана 1,2 мг/л)

Композитный сорбент	Конечная концентрация урана, мг/л	Показатель относительной сорбции,%
Asp. niger+Fe_3O_4	0,816	32
Asp. niger+Al_2O_3	0,808	32,7
Asp. niger+ TiO_2	0,644	44,7
Asp. niger+ *CuO*	0,744	38
Asp. niger+ *AlOOH*	0,984	18

Результаты показали, что сорбент на основе нанотрубок диоксида титана и биомассы плесневых грибов обладает наибольшей сорбционной способностью по сравнению с другими исследованными в работе сорбентами. Невысокая селективность композитных сорбентов к уранил-иону при сорбции из технического раствора указывает на то, что в дальнейшем необходимо провести модификацию сорбента для повышения селективности к уранил-иону в присутствии ионов других металлов в растворе.

Таблица 2

Сорбция урана композитными сорбентами из модельного раствора уранила азотнокислого (объем раствора 10 мл, исходная концентрация урана 0,222 мг/л)

Сорбент	*AlOOH*		TiO_2		Чистый мицелий	
Масса сорбента, мг	50	100	50	100	50	100
Показатель относительной сорбции, %	75,9	79,5	80,9	83,1	30,2	30,5

Список литературы

1. J.L. Zhou. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi // Appl Microbiol Biotechnol. 1999. - Вып. 51. - С. 686-693.
2. M. Tsezos, B. Volesky. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus* // Biotechnology and Bioengineering. 1982. - Вып. 24. - С. 385-401.
3. A. Nakajima, T. Sakaguchi. Selective accumulation of heavy metals by microorganisms // Appl Microbiol Biotechnol. 1986. - Вып. 24. - С. 59-64.
4. Md. Naseem Akhtar, K. Sivarama Sastry, P. Maruthi Mohan. Mechanism of metal ion biosorption by fungal biomass // BioMetals. 1996. - Вып. 9. - С. 21-28.
5. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Российский химический журнал, 2006. - №5. - С. 55-63.
6. Нетрусов А.И., Егорова М.А., Захарчук Л.М., Практикум по микробиологии.- М.: Издательский центр «Академия», 2005. - 608 с.

ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ МИКРООРГАНИЗМАМИ ШТАММА *OCHROBACTRUM SP.* ИБ ДТ-5.3/2

С.Р. Мухаматдьярова, аспирант, Т.Ю. Коршунова, к.б.н., с.н.с., О.Н. Логинов, д.б.н., проф.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Уфимского научного центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69, тел. (347) 235-62-47

E-mail: biolab316@yandex.ru

Загрязнение окружающей среды нефтью и ее производными до сих пор остается одной из самых актуальных мировых экологических проблем. По степени вредного воздействия на экосистемы нефть, нефтепродукты и нефтесодержащие промышленные отходы занимают второе место после радиоактивных поллютантов [1]. Физические, термические и химические методы разрушения нефтяных соединений, несмотря на то, что способствуют интенсификации их разложения, не обеспечивают полное удаление из почвенного слоя и могут являться дополнительным источником поступления загрязняющих веществ в окружающую среду [2, 3]. Использование биологических средств для ликвидации нефтяных загрязнений почвы часто является единственно возможным способом восстановления экологически чистой обстановки в природных условиях. Внесение дополнительных количеств эффективных микроорганизмов-деструкторов, способных разлагать большой круг органических экотоксикантов, позволяет ускорить разрушение нефти. Поэтому поиск и идентификация микроорганизмов, обладающих такими свойствами, является актуальным.

Целью исследований являлось изучение спектра окислительной способности в отношении нефти и продуктов ее переработки, а также жиров растительного и животного происхождения микроорганизмов штамма *Ochrobactrum sp. ИБ ДТ-5.3/2,* выделенного из искусственно загрязненной дизельным топливом серой лесной почвы.

Окислительную активность микроорганизмов *Ochrobactrum sp. ИБ ДТ-5.3/2* определяли по конечному продукту окисления, т.е. по выделению углекислого газа.

Культивирование проводили в колбах объемом 500 мл. В качестве питательной среды использовали 250 мл среды Дианової-Ворошиловой [4] для углеводородокисляющих бактерий с добавлением 1% (2,5 мл) источника углерода и 5 мл трехсуточной культуры *Ochrobactrum sp. ИБ ДТ-5.3/2* с содержанием клеток $1{,}0 \cdot 10^8$ КОЕ/мл. С помощью компрессора-дозатора со скоростью 520 мл/мин в герметично закрытые колбы подавали стерильный атмосферный воздух. Воздух, прошедший через колбу с микроорганизмами, окисляющим нефтепродукты, улавливали поглотителем углекислого газа, в качестве которого использовали 200 мл 0,1 н. NaOH. Из колб с поглотителем посуточно отбирали аликвоту 10 мл и оттитровывали 0,1 н. HCl. Окислительную активность определяли по количеству образовавшегося углекислого газа, оттитрованного кислотой. В экспериментах при тех же условиях был использован контрольный образец – с реактивами, нефтепродуктами, но без микроорганизмов. Длительность эксперимента составляла 3 суток.

Бактерии *Ochrobactrum sp. ИБ ДТ-5.3/2* обладают окислительной активностью (мг CO_2/г субстрата) в отношении широкого спектра углеводородов парафинового ряда (гептан (77), декан (33), ундекан (94), додекан (116)), нафтеновых углеводородов (циклогексан (99)), ароматических углеводородов (бензол (85), толуол (93), о-ксилол (76), нафталин (88)), нефти (84) и нефтяных фракций (дизельное топливо (60), базовое смазочное масло (99), парафин (11), церизин (14)), некоторых окисленных углеводородов (изопропиловый спирт (62), гексадеканол (91), фенол (36)).

Таким образом, микроорганизмы штамма *Ochrobactrum sp. ИБ ДТ-5.3/2* характеризуются способностью к усвоению широкого спектра углеводородов, включая и ароматические и обладают высокой скоростью роста. Поэтому они представляют практический интерес в плане создания на их основе биопрепарата для очистки окружающей среды от нефти и продуктов ее переработки.

Список литературы:

1. Черняховский Э.Р., Шкидченко А.Н., Юматова О.А., Чушкина З.Ю. Применение различных технологий при ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов и переработки нефтесодержащих отходов // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. - 2004. - № 6. - С. 34-40.
2. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 608 с.
3. Роев Г.Р. Биологическая очистка // Охрана от коррозии и защита окружающей среды. - 1998. - № 1. - С. 12-21.
4. Дзержинская И.С. Питательные среды для выделения и культивирования микроорганизмов. Астрахань: Изд-во АГТУ, 2008. - 348 с.

СИНТЕЗ 6’(4-АЦЕТОКСИЦИННАМОИЛ) ГЛЮКОПИРАНОЗЫ

Нагорная М.О. студент гр. 4ГМ21
Научный руководитель: асп. Степанова Е.В
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел. 8 (3822) 56-38-61
E-mail: nag13_07@mail.ru

Соединения, производнные глюкозы, содержащие ацильный остаток в 6 положении глюкозы, очень распространены в природе, в том числе в растениях семейства Ивовых [1]. Данные соединения обладают биологической активностью, а именно противовосполительными свойствами, противоартритными, жаропонижающими свойствами и др. [2] По-видимому, биологические эффекты таких соединений обусловлены природой ацильного остатка. Так, например, если в качестве ацильного остатка выступает кумаровая кислота, целесообразно ожидать антиоксидантную активность [3] противовоспалительную активность [4] противогрибковый эффект [5]. Таким образом, можно предположить, что данные производные глюкозы могли бы послужить очень ценными лекарственными препаратами. Однако к настоящему времени в литературе нет каких-либо упоминаний об обнаружении данных веществ в природных источниках, а тем более

методов синтеза, несмотря на то, что в растениях присутствует множество аналогичных соединений.

Таким образом, целью нашей работы является разработка синтетических подходов к синтезу 6-ацил производных глюкозы. Мы получали соединения глюкозы, в которых в качестве ацильного остатка выступают производные коричной кислоты. Предлагаемая методика синтеза позволяет селективно получать производные глюкозы и коричной кислоты, направленным химическим синтезом.

В качестве исходного субстрата в синтезе 6'(4-ацетоксициннамоил) глюкопиранозы (6–кумароил глюкозы) были использованы глюкоза (1) и трифенилхлорметан (2) (*рис. 1*), в результате чего была получена 6–тритилглюкоза (3). Затем полученное тритилпроизводное (3) ацетилировали с получением соединения (4) с целью исключить возможное образование изомерных форм (α-, β-глюкофураноза, глюкопираноза) для дальнейшего бензоилирования. Далее, снимали тритильную группу кислым гидролизом с использованием бромоводородной кислоты, в результате чего получилась тетраацетилглюкоза (5).

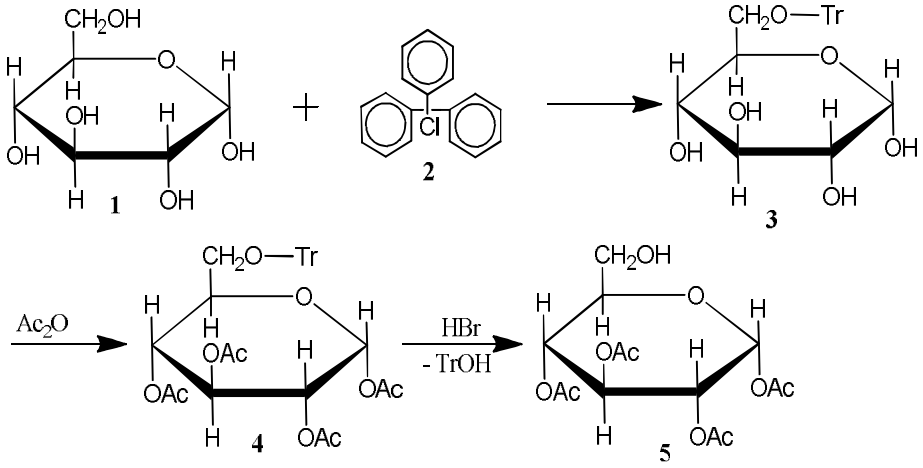


Рис.1 Схема синтеза 1,2,3,4 – тетра-О-ацетил глюкозы

Ацилирующий агент был получен из 4-гидроксикоричной кислоты (6) (*рис. 2*). Для этого 4-гидроксикоричную кислоту (6) ацетилировали с получением 4-ацетоксикоричной кислоты (7), затем хлорировали с использованием хлористого тионила с получением хлорангидрида 4-ацетоксикоричной кислоты (8).

Последующее ацилирование соединения (5) проводили с использованием хлорангидрида коричной кислоты (8) в пиридине и хлороформе. Ключевую реакцию селективного снятия ацетильных групп полученного соединения (9) проводили с применением системы HCl–EtOH. Применение этой системы позволило успешно снять ацетильные защитные группы, без существенного гидролиза кумароильной, с получением целевого продукта, 6–кумароил глюкозы (10).

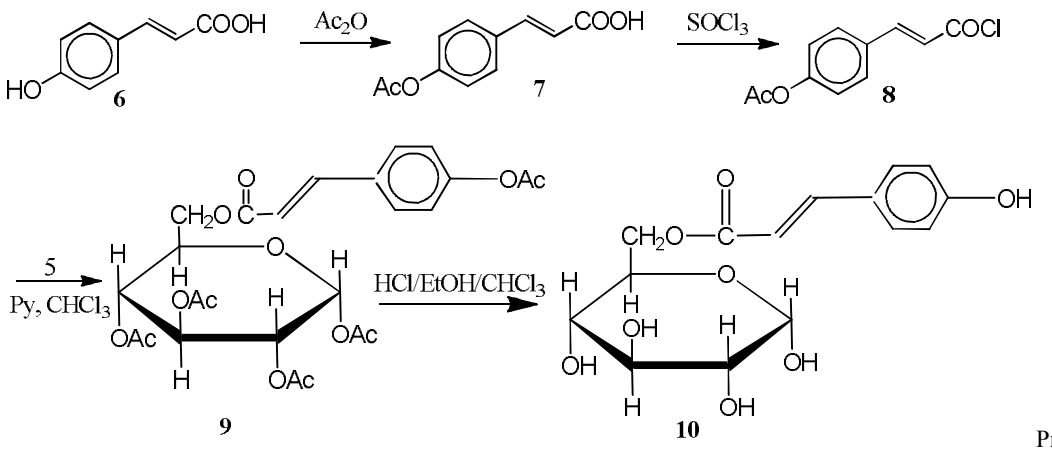


Рис. 2

Схема синтеза 6-кумароилглюкозы

Таким образом, в результате данной работы была впервые получена синтетическим путем и охарактеризована физико-химическими методами, не встречающаяся в растениях 6–кумароил глюкоза. Разработанная схема синтеза и условия селективного дезацетилирования могут быть применимы для синтеза ацилпроизводных глюкозы, которые содержат остатки коричных кислот, в случае использования ацетилирвания в качестве защитных групп глюкозы.

Список литературы

1. Van Hoof J., Torre J., Corthout L.A. *J. Nat. Prod*. **1989**, 2 (4), 875–878
2. Boeckler G.A., Gershenzon J., Unsicker S. B. *Phytochem*. **2011**, 72 (13), 1497–1509
3. S Kumazawa, T Hamasaka, T Nakayama, *Food Chem.* **2004**,84 (3),329 - 339
4. Podolak I, Janeczko Z, Sobolewska D. *Farm Pol* **2006**, 62: 62–69.
5. Tawata S, Taira S, Kobamoto N, Zhu J, Ishihara M, Toyama S *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* **1996**, 60(5):909-910

СИНТЕЗ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛАИ БЕНЗОКСАЗОЛА

Т. Т. Х. Нгуен, студент гр. 5а98
Научный руководитель: ст. преп., к.х.н. П.С. Постников, аспирант Х. М. Нгуен
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mattroixanhcuatoi89@gmail.com

Производные 2-фенилбензимидазола и 2-фенилбензоксазола обладаютвысокой биологической активностью как противоопухолевые, противовирусные, противогрибковые, антиоксидантные, противоязвенные, антигистаминные средства [1,2]. Кроме того, производные 2-фенилбензимидазола и 2-фенилбензоксазола обладают флуоресцентными свойствами и могут использоваться как флуоресцентные метки или материалы для LED-технологий [3].

Наноматериалы являются перспективными лекарственными препаратами и диагностическими средствами [4].Наиболее востребованными для медицинского

использования наноматериалами являются наночастицы металлов, покрытые углеродом, в силу их высокой биологической инертности и низкой токсичности [5,6]. Для изучения их свойств в in-vivo и in-vitro условиях необходимо наличие флуоресцентной метки на их поверхности. Наиболее простым и эффективным методом ковалентной модификации поверхности является взаимодействие углеродсодержащей поверхности наночастиц с арендиазоний тозилатами [7].

Целью нашего исследования являлось разработка синтетических подходов к получению солей диазонияарилдиазоных тозилатов

Известные методы синтеза производных бензоксазолов (БО) и бензимидазолов (БИ) отличаются низкой эффективностью, обусловленной длительным временем реакции, использованием дорогих реагентов и не слишком высокими выходами [8,9].

Нами был разработан простой и эффективный метод синтеза широкого ряда амино-производных БО и БИ методом конденсации ароматических карбоновых кислот с соответствующими ароматическими аминофенолами и фенилендиаминами в присутствии полифосфорной кислоты, пентоксида фосфора и добавками $POCl_3$ [10].

Разработанный метод универсален и позволяет получать амино-производные бензимидазола и бензоксазола, содержащие аминоарильный радикал в 2-м положении, так и амино-группу в 5-м положении (схема 1 и табл. 1).

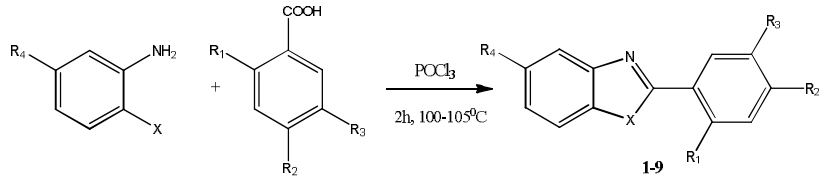


Схема 1: Общая схема получения аминопроизводных 2-фенилбензимидазола и 2-фенилбензоксазола

Таблица 1

Физические свойства получения продуктов

№	Аминопроизводные БИ и БО	радикалы					Вход %	$T_{пл}$, ^0C
		X	**R_1**	**R_2**	**R_3**	**R_4**		
1	**1а**	N	H	NH_2	H	H	89	160-162
2	**2а**	N	H	H	NH_2	H	78	154-156
3	**3а**	N	NH_2	H	H	H	50	смола
4	**4б**	O	H	NH_2	H	H	80	115-117
5	**5б**	O	H	H	NH_2	H	80	190-192
6	**6б**	O	NH_2	H	H	H	50	смола
7	**7б**	O	OH	H	H	NH_2	78	183-185

8	**8б**	O	OH	H	NH_2	H	84	166-167
9	**9б**	O	H	H	H	NH_2	75	90-92

Научной группой Филимонова В.Д. [7] был предложен способ получения стабильных арендиазоний тозилатов в уксуснокислом растворе, по предложенной методике арендиазоний тозилаты получаются с высокими выходами.

Мы впервые получили арендиазоний тозилаты производные БИ и БО по указанной методике. Выходы целевых продуктов указаны в таблице 2

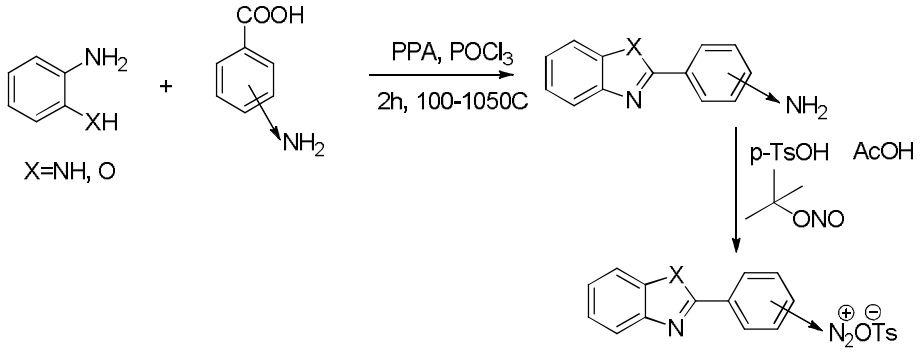
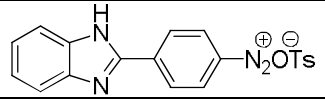
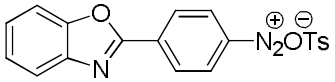
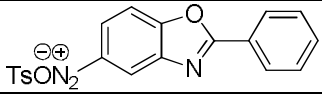
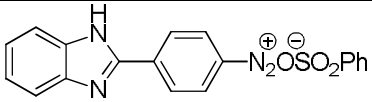
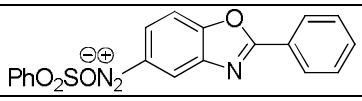


Схема 2: Общая схема получения солей диазония

Структура вещества	Выход %	$T_{пл}{}^0C$
	12	112-115
	79	125-130
	20	160-165
	69	120-125
	58	180-185

Строение и чистота полученных продуктов аминопроизводных БИ и БО и солей диазония подтверждена данными ЯМР ^1H и ^{13}C, ИК- спектроскопии и методами ГХ-МС.

Полученный продукты представляют интерес как самостоятельные флуорофоры, обладают высокой синтетической ценностью

Список литературы

1. Sreena K, Ratheesh R, Rachana M, Poornima M, ShyniC,Synthesis and Anthelmintic Activity of Benzimidazole Derivatives,HYGEIA,**2009**, Vol.1, No.1., p. 21-22;
2.Prem Shankar Misra, P.Shanmugasundaram, RakhiChaudharyandM.VijeyAanandhi. Synthesis of 2-phenyl benzimidazole

derivatives and their schiff bases as possible antimicrobial agents. RJC,**2010**Vol.3, No.1,p51-54.
3. Иванов С.Д., ГарабаджиуА.В., Сибирцев В.С., Фомина Е.И,Спектральные свойства монобензимидазоловпривзаимодействии с днкhttp://www.vs1969r.narod.ru/Publ/Tezis2.doc. (датаобращения 28.02.2013)
4. Weinstein J., Varallyay C., Dosa E., et al.Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: diagnostic magnetic resonance imaging and potential therapeutic applications in neurooncology and central nervous system inflammatory pathologies, Journal of Cerebral Blood Flow & Metabolism 2010 30, с. 15–35
5. Herrmann I., Urner M., Hasler M., et al, Iron core/shell nanoparticles as magnetic drug carriers: possible interactions with the vascular compartment, Nanomedicine2011 6(7), с. 1199–1213
6. Herrmann I., Bernabei R., Urner M., etal.Device for continuous extracorporeal blood purification usingtarget-specific metal nanomagnets, Nephrol Dial Transplant 2011 с. 1–7
7. П.С. Постников, М.Е. Трусоваи др.Арилдиазонийтозилаты как новые эффективныеагенты ковалентной прививки ароматических группк углеродным оболочкам металлических наночастиц. Российскиенанотехнологии2010Том 5 № 7с. 15-16.
8. SinghR, Chawla V. et al, Synthesis and antimicrobial activity of some 2-phenyl-benzoxazole derivatives, Der Pharma Chemica;2010, Vol. 2 Issue 4, p206 -212..
9. Seong-Il Um., The synthesis and properties of benzoxazole fluorescent brighteners for application to polyester fibers.DyesandPigments, 2007 (75) 185-188.
10. Нгуен Х.М.,Чайковский В.К.,Нгуен Т.Т.Х. Способ получения производных бензимидпзола и бензоксазола содержащих иод в молекулах. Заявка на изобретение №2013103310 приоритет от 24.01.13.

АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТЫ КАК N-ЭЛЕКТРОФИЛЫ В СИНТЕЗЕ 3-НИТРОФОРМАЗАНОВ

П.В. Петунин, студент гр. 5А98
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-444-555
E-mail: Petuninpavel@yandex.ru

Как известно, многие диазосоединения получаются в результате взаимодействия N-электрофилов с различными соединениями, имеющие активированные С-Н связи. Наиболее распространенными соединениями, выступающие в качестве N-электрофилов в настоящее время, используются ароматические соли диазония. Это связано с наличием эффективного высокого заряда на диазо-группе [1].

В последние десятилетия активно развивается химия диазониевых солей, связанная с реакциями, проходящими с выделением азота [2,3], при этом полезные химические свойства диазониевых солей, как N-электрофилов становятся невостребованными. Но в тоже время, эти свойства играют не меньшую роль в органической химии при синтезе различных соединений. Примером таких веществ являются 1,3,5-замещенных формазаны, интерес к которым возрастает с каждым годом [4,5].

Недостаточный интерес к реакциям солей диазония в реакциях дегидродиазонирования связана с тем, что для синтеза азо-соединений использовались малостабильные и относительно нереакционноспособные арендиазоний хлориды и арендиазоний тетрафторбораты [6].

Но в настоящее время получены высокостабильные и реакционноспособные арендиазоний тозилаты (АДТ), которые уже зарекомендовали себя как удобные, высокоэффективные и дешевые реагенты для органического синтеза [7,8]. Но до настоящего времени изучение химических свойств арендиазоний тозилатов проводилось исключительно в реакциях замещения диазо-группы.

Таким образом, целью нашего исследования явилось изучение реакционной способности арендиазоний тозилатов как N-электрофилов в реакциях дегидродиазонирования активированных С-Н связей, приводящее к образованию 1,3,5-замещенных формазанов.

Задачей данной работы являлось исследование взаимодействия арендиазоний тозилатов с нитрометаном как типичным С-нуклеофилом, содержащим в структуре активированную С-Н связь.

Как известно, взаимодействие арендиазоний хлоридов и арендиазоний тетрафторборатов с нитрометаном в водных средах в присутствии щелочи приводит к замещению двух активированных С-Н связей с образованием 1 ,5-замещенных 3-нитроформазанов **1** [4]:

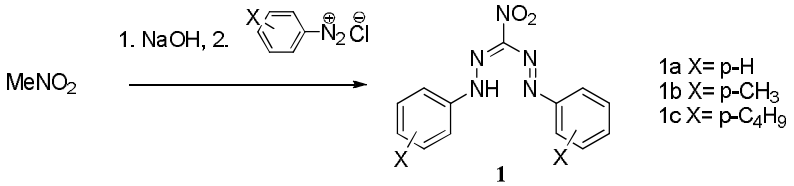


Схема 1. Схема синтеза 3-нитроформазанов с использование NaOH.

При проведении аналогичного синтеза с АДТ, имеющих электронодонорные заместители (EDG) в бензольном кольце, нами были получены производные с аутентичными физико-химическими свойствами с формазанами, полученными группой канадских ученых [4]. В результате замены выходы целевых продуктов возросли в случае формазана 1a на 9%, 1b – 44%, в случае 1c выход составил 64%. Однако, при попытке синтеза 3-нитроформазанов, содержащих электроноакцепторные заместители (EWG), данным методом нами была получена неразделимая смесь продуктов.

При проведении взаимодействия АДТ с нитрометаном в среде органического растворителя (гексан, тетрагидрофуран, нитрометан) с применением различных оснований, в том числе NaOH, Et_3N в различных стехиометрических количествах по отношению к исходному АДТ, целевой продукт образовывался в недостаточном количестве, либо выделить его не представлялось возможным, из-за большого количества примесей.

Поэтому, мы использовали в качестве мягкого основания ацетат натрия в растворе уксусной кислоты, который способен активировать С-Н связь в нитрометане, но недостаточно основен для получения диазотатов, увеличивающих образование побочных продуктов реакции, образование которых наблюдалось при реакции с NaOH. В результате усовершенствования метода нами были получены различные 3-нитроформазаны, имеющие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители в бензольном кольце, реакция проводилась по следующей схеме:

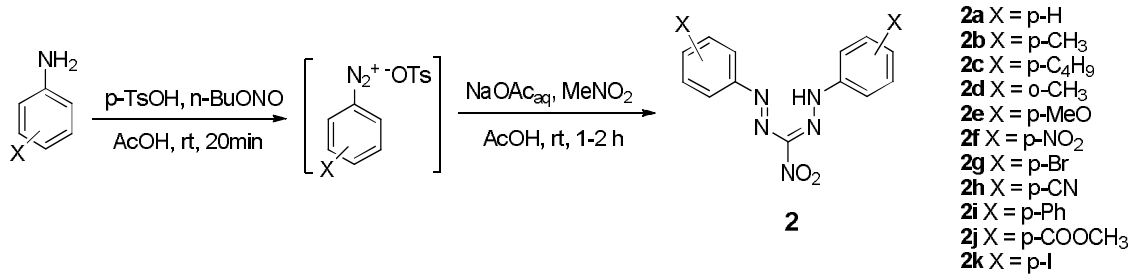


Схема 2. Схема синтеза 3-нитроформазанов с использованием NaOAc

Строение и чистота полученных формазанов была доказана методами электронной и инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C и элементным анализом для вновь полученных формазанов.

Выходы полученных 3-нитроформазанов, а также данные о температуре плавления представлены в таблице 1.

Разработанный метод является общим для получения широкого круга замещенных в ароматическом кольце симметричных формазанов с высокими выходами и представляет высокую ценность для органического синтеза.

Таблица 1

Результаты синтеза 3-нитроформазанов с использованием NaOAc

Соединение	Выход по исходному амину	Тпл, °С	Соединение	Выход по исходному амину	Тпл, °С
4a	61	153	4g	75	194
4b	44	179	4h	86	205
4c	49	116	4i	62	185
4d	41	142	4j	49	193
4e	45	173	4k	56	190
4f	74	207			

В результате проведенной исследовательской работы установлено, что арендиазоний тозилаты обладают выраженными электрофильными свойствами, что позволяет заменять ими известные ранее типы солей, благодаря своей повышенной стабильностью, а также пожаро-, взрывобезопасностью, при сохранении высокой реакционной способности. В результате, синтезированы и охарактеризованы 11 различных 3-нитроформазанов, в том числе, содержащие электроноакцепторные заместители в бензольном положении, 2 формазана из них не встречались в литературе и синтезированы впервые.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 12-03-31594 мол_а.

Список литературы

1. Zollinger H. Diazo Chemistry // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo, 1994. – 436;
2. Roglans A., Pla-Quintana A., Moreno-Manas M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions // Chem. Rev. – 2006. – 106. – p. 4622-4643;
3. Trusova M.E., Krasnokutskaya E.A., Postnikov P.S., Choi Y., Chi K.-W., Filimonov V.D. A Green Procedure for the Diazotization–Iodination of Aromatic Amines under Aqueous, Strong-Acid-Free Conditions // Synthesis. – 2011. – No. 13 – p. 2154–2158;
4. J. B. Gilroy, P.O. Otieno, M.J. Ferguson, R. McDonald, R.G. Hicks Synthesis and Characterization of 3-Cyano- and 3-Nitroformazans, Nitrogen-Rich Analogues of β-Diketimine Ligands // Inorg. Chem. – 2008 – vol. 47 – pp 1279-1286;
5. W. Watanabea, K. Konnoa, K. Ijichi, H. Inouea, T. Yokotaa, S. Shigetab MTT calorimetric assay system for the screening of anti- orthomyxo- and anti-paramyxoviral agents// *Journal of Virological Methods*. – 1994 – Vol. 48 – Issues 2–3 – pp 257–265;
6. Zollinger H. Chemie der Azofarbstoffe // Birkhauser Verlag Basel und Stuttgart, 1958. – 345;
7. Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Y.M., Hwang H.Y., Kim H., Chi K.-W. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability // Organic letters. – 2008. – 10. - 18. – p. 3961-3964;
8. Chaturbhuj G.U., Akamanchi K.G. Copper catalyzed Gomberg–Buchmann–Hey reaction using aryldiazonium tosylate // Tetrahedron Letters. – 2011. – 52. – p. 4950–4953.

МЕХНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА – РИСОВОЙ ЛУЗГИ

Е.М. Подгорбунских[1,2], студент; А.Л. Бычков[2], к.х.н., О.И. Ломовский[2], д.х.н., проф.
[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
[2]Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, тел 8(913)707-9505
E-mail: podgorbunskikh@bk.ru; bychkov_a@solid.nsc.ru

В последние годы наблюдается рост интереса к получению биотоплив из возобновляемых источников. В 2007-2010 годах Европейским Союзом был принят ряд программ по постепенной замене моторных топлив на биотопливо, а по прогнозам, к 2050 году планируется до 30 % моторных топлив получать из возобновляемых источников [1].

Существуют классические жидкофазные способы перевода растительного сырья в низкомолекулярные углеводы [2, 3], имеющие недостатки, связанные со сложностью и многостадийностью процессов, применением растворов агрессивных реагентов (концентрированных щелочей или кислот), высоких давлений и температур.

Современным направлением в переработке лигноцеллюлозных материалов являются твердофазные методы, связанные с предварительной механической активацией лигноцеллюлозного субстрата и дальнейшим ферментативным гидролизом, приводящие к получению растворимых низкомолекулярных углеводов, которые затем могут перерабатываться в биотопливо классическими биотехнологическими приемами [4]. Развитие и оптимизация данных методов обработки растительного сырья является важной и актуальной задачей для химии твёрдого тела.

Целью данной работы является экспериментальное определение оптимальных условий механической активации рисовой лузги (шелухи) в центробежной роликовой мельнице, приводящих к получению реакционноспособного продукта, пригодного для дальнейшей ферментативной переработки в низкомолекулярные углеводы.

Для механической активации лигноцеллюлозного материала в нашей работе использована центробежная роликовая мельница ТМ-30 (производства ЗАО “НОВИЦ”, Новосибирск). Мельница состоит из статора и ротора. На осях ротора, расположены вращающиеся ролики, которые при работе мельницы центробежной силой прижимаются к статору. Растительное сырьё, попадая между ротором и статором, претерпевает истирающие и сдвиговые нагрузки, под действием этих нагрузок измельчается и активируется.

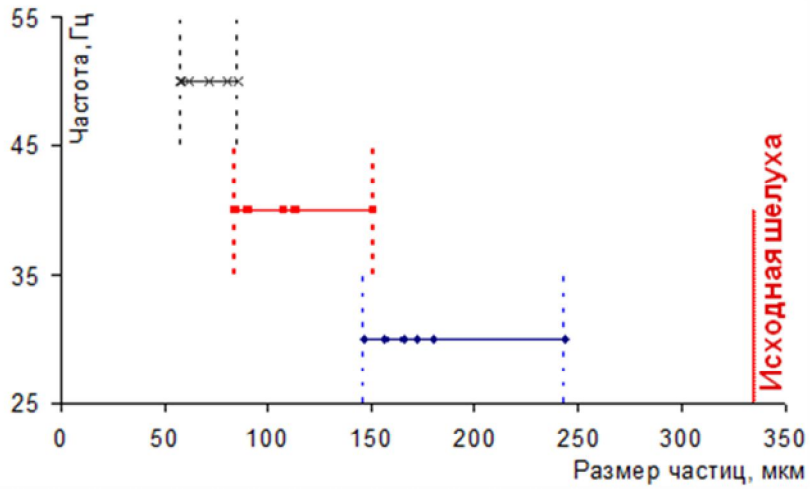


Рис. 1. Зависимость эффективности измельчения от интенсивности воздействия.

Наиболее важными факторами, определяющими эффективность измельчения, являются скорость вращения и скорость подачи сырья. Показано, что при увеличении подведённой энергии, размер частиц не просто становится меньше, но менее зависит от скорости подачи сырья (рис. 1). Из этого установлен диапазон технологически приемлемых режимов обработки, варьируя которые можно подобрать оптимальные условия активации растительного сырья.

Были подобраны условия для получения образцов с максимально увеличенной реакционной способностью (рис. 2). Как известно, при уменьшении размера частиц возрастает удельная площадь поверхности материала доступная для действия ферментов, что особенно важно так, как реакция ферментативного гидролиза является. Для образца с наибольшей реакционной способностью (рис. 2)

было показано увеличение удельной площади поверхности с 0,5 $м^2/г$ до 2,0 $м^2/г$ (методом десорбции аргона, расчёт по уравнению БЭТ) и уменьшение индекса кристалличности с 69 % до 44 % (из дифракции рентгеновских лучей, расчёт по методу Сегала).

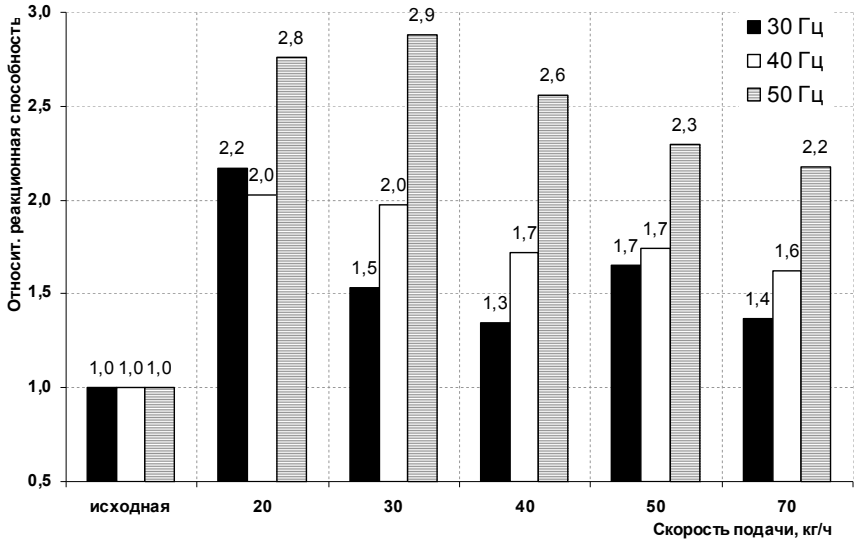


Рис. 2. Зависимость относительной реакционной способности продуктов активации от режима обработки

Таким образом, были рассмотрены процессы, влияющие на реакционную способность лигноцеллюлозного сырья при протекании механической активации. Было установлено, что механическая активация способствует увеличению реакционной способности углеводов, входящих в состав сырья – рисовой лузги, за счет уменьшения размера частиц, увеличения площади поверхности, разупорядочения структуры клеточных стенок сырья и аморфизации кристаллических участков целлюлозы. Механическая активация лигноцеллюлозного материала позволяет увеличить конверсию растворимых низкомолекулярных углеводов рисовой лузги до 30% (при пересчете на углеводы) по сравнению с исходным сырьем, практически не гидролизуется.

Список литературы

1. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC.
2. Огарков В.И., Киселев О.И., Прищенко Ю.Е. и др. Автогпдролиз – взрыв растительного сырья: механизны и перспективы применения // Биотехнология. – 1990. – Т. 3. – С. 66–71.
3. Sun Ye, Jiayang Cheng Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review // Journal of Bioresource Technology 83 (2002) 1-11.
4. Василов Р.Г., Перспективы развития производства биотоплива в России. Сообщение 2: биоэтанол // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. – 2007. – Т. 3. – № 2. – С. 50–60.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИФЕНОЛОВ В РЕАКЦИЯХ ФОРМИЛИРОВАНИЯ

Д.В. Полтавец, студент гр.5а98
Научный руководитель асп. Е.В. Степанова
Научно исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г.Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: poltdash@tpu.ru

На протяжении не одного десятилетия ученные мира ищут способы синтеза лекарственных веществ, содержащихся в природных источниках, так как их получение из натурального сырья весьма материалозатратно. Одним из объектов исследований являются фенолгликозиды, обнаруженные в растениях семейств Ивовых, Брусничных, Камнеломковых, Толстянковых. Фенолгликозиды содержат в своем составе производные различных спиртов: салицилового, пирокатехового, резорцилового, протокатехового, гентизинового [1]. Вероятно, именно агликоны гликозидов, содержащих остаток данных спиртов, обладают биологической активностью, оказывая противовоспалительное и гельминтоцидное действие и некоторые фенолгликозиды снижают уровень сахара в крови, стимулируют нервную систему [2]. Поэтому важной задачей является химический синтез фенолгликозидов и с этой целью на кафедре БИОХ ТПУ получают формилированные монозамещенные дифенолы для дальнейшего их гликозилирования и получения природных фенолгликозидов.

В литературе можно найти различные способы введения формильной группы в ароматическое кольцо: реакции Реймера-Тиманна [3], Даффа [4], Вильсмейера и Геттерманна-Коха[5]. Однако не все эти методы подходят для формилирования дифенолов, образуя смесь различных изомерных альдегидов, диальдегидов и продуктов смолообразования. Для получения требуемых продуктов *орто*-формилирования наиболее приемлемым является метод Даффа. Сущность реакции состоит в том, что гексаметилентетрамин (уротропин) конденсируется с фенолами, образуя интермедиат, который в сочетании с трифторуксусной кислотой (ТФУК) дает различные ароматические соединения, в том числе и имины, которые при гидролизе превращаются в арилальдегиды (*рис. 1*). Реакция проходит достаточно быстро, в мягких условиях и дает хорошие выходы целевого продукта.

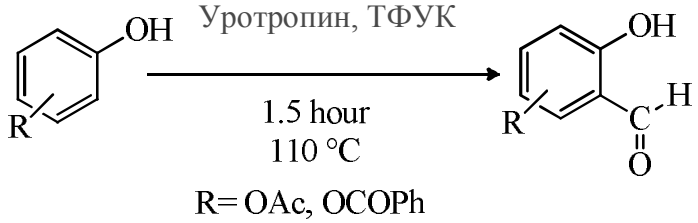


Рис.1. Общая схема формилирования моноацилпроизводных дифенолов по методу Даффа

В качества субстратов для исследования были выбраны моноацетаты пирокатехина, резорцина и гидрохинона, а также монобензоилзамещенные дифенолов, полученные в реакциях ацилирования (*рис.2*). При формилировании незамещенных дифенолов получается множество продуктов вследствие несогласованной ориентации гидроксильных групп в кольце.

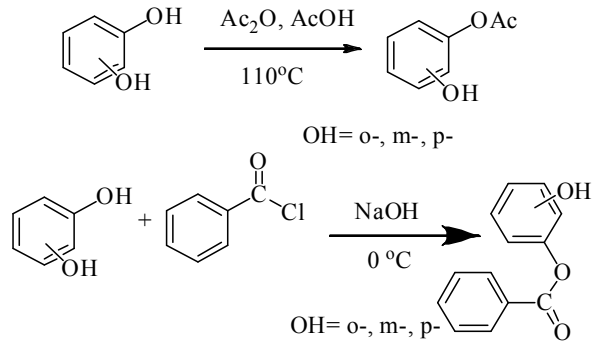


Рис. 2. Получение моноацетил- и монобензоилпроизводных дифенолов

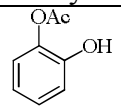
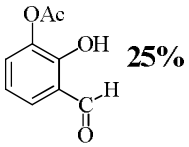
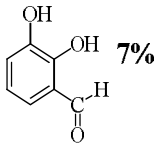
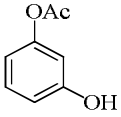
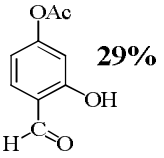
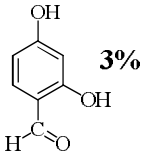
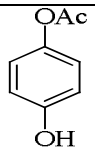
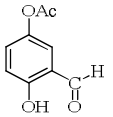
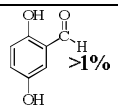
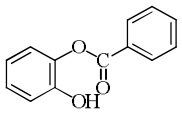
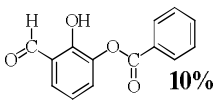
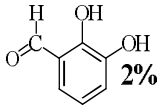
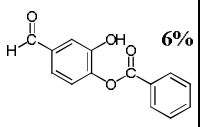
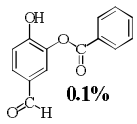
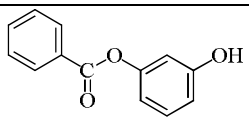
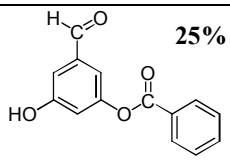
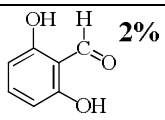
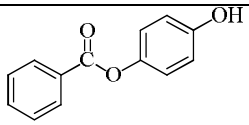
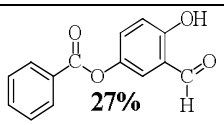
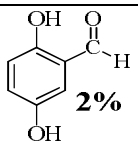
Следует отметить, что продукты дизамещения не вступают в реакцию формилирования, за исключением создания жестких условий, при которых происходит «отрыв» одной из ацетильных или бензоильных групп.

Нами было установлено, что наибольшие выходы достигаются при проведении реакции в течении 1,5 часов при температуре 110 °С. Указанные условия являются оптимальными, так как за это время успевает образоваться промежуточное вещество (имин, при гидролизе которого образуется альдегидная группа), но не проходит значительного снятия ацильных групп, а при более высокой температуре гидролиз вцильных групп более существенен и наблюдается интенсивное смолообразование. В ходе работы было установлено, что гидролиз промежуточного вещества лучше проводить раствором соляной кислоты (в оригинальной методике используют подщелачивание раствора[6]), поскольку из щелочного раствора требуемый альдегид невозможно экстрагировать.

Считается, что метод Даффа является селективным и дает только продукты *орто*-замещения [6], однако, нами было показано (методами ГХМС и ЯМР ^{1}H и ^{13}C), что в результате формилирования монобензоилпирокатехина **9** образуется значительное количество *пара*-изомера **12,** что в свою очередь уменьшает выход целевого продукта и усложняет процедуру выделения. Как показано в таблице 1, во всех случаях в реакции образуются альдегиды без защитной группы **3,6,9** причем гидролиз ацетильной группы происходит легче: об этом свидетельствует образование пирокатехового **3** (7%) и резорцилового **6** (3%) альдегидов из моноацетилпирокатехина **1** и моноацетилрезорцина **4** соответственно. В случае монобензоилпирокатехина **10** и монобензоилрезорцина **14** гидролиз бензоильной группы незначителен и образование соответствующих альдегидов **3** и **6** наблюдается с незначительными выходами (1-2%) . По-видимому, это связано с большей стабильностью бензоильной группы по сравнению с ацетильной в данных условиях. В случае же формилирования моноацетилпирокатехина **1** происходит практически полное снятие ацетильной группы. Вероятно, это связано со стерическим эффектом в молекуле (два объемных заместителя в *орто*-положении).

Таблица1

Результаты формилирования моноацетил- и монобензоилпроизводных дифенолов

Субстрат	Продукты реакции			
 **1**	 **25%** **2**	 **7%** **3**		
 **4**	 **29%** **5**	 **3%** **6**		
 **7**	 **37%** **8**	 **>1%** **9**		
 **10**	 **10%** **11**	 **2%** **3**	 **6%** **12**	 **0.1%** **13**
 **14**	 **25%** **15**	 **2%** **6**		
 **16**	 **27%** **17**	 **2%** **9**		

Таким образом, нами было установлено, что метод Даффа применим для формилирования дифенолов с получением продуктов *орто*-формилирования. Было установлено, что реакция не является селективной, так как в некоторых случаях наблюдается образование *пара*-изомеров. В настоящий момент продолжается разработка и оптимизация метода Даффа для формилирования дифенолов и способа выделения образующихся альдегидов.

Список литературы

1. Babst B.A., Harding S.A., Tsai C.J. *J. Chem.Ecol*, **2010**, 36, 286

2. Шмерко Е.П. Лечение и профилактика растительными средствами/ Е.П. Шмерко, И.Ф.Мазан - Баку: Издательство «Азербайджан»,1992.-314 с

3. Reimer, K., and Tiemann, F.: Ber **1876,** 9, 824
4. J.C. Duff, *J. Chem. Soc*., **1941**, 547
5. Lloyd N. Ferguson *Chem. Rev*., **1946**, 38 (2), 227
6. Nicolas Masurier *J. Org. Chem*. **2008**, 73, 15

ИЗО(ТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА(III) С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ – КООРДИНАЦИОННЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В.Черкасова, к.х.н., доц. Д.Н Продан, студент
Кузбасский государственный технический университет
650000, Кемерово, ул. Весенняя,28, тел. (3842)-396-956
E-mail:ctg.htnv@kuzstu.ru

Для создания и развития современных технологий необходимы новые материалы. Перспективными прекурсорами для их создания являются двойные комплексные соли (ДКС). Такие вещества состоят из комплексного катиона и комплексного аниона с разными металлами-центральными атомами. Развитие исследований в этом направлении в значительной степени определяется информацией о физико-химических характеристиках и строении ДКС – прекурсоров, а также разработка направленного синтеза ДКС с целью получения веществ с определенными свойствами.

В настоящей работе представлены результаты исследований изо(тиоцианато)хроматов(III) комплексов лантана(III) с ε-капролактамом и никотиновой кислотой. Разработаны условия синтеза ДКС из водных растворов. В качестве исходных веществ использовались водорастворимые соли лантана(III), в основном, хлорид или нитрат, органические вещества (с ε-капролактам и никотиновая кислота), инертный объемный комплексный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-анион, способный из системы лабильных комплексов в растворе выделить в осадок соединения металлов и удобный для прямого синтеза ДКС. По результатам химического анализа комплексы имеют состав $C_{54}H_{88}CrN_{14}LaO_8S_6$ (**1**) и $C_{24}H_{23}CrLaN_9O_{10}S_6$ (**2**).

Вещества исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов, определены плотности, растворимость и магнитные характеристики ДКС. Соединения являются изотиоцианатными, проявляют сильные магнитные свойства.

Методом РСА установлены следующие кристаллографические $\rho_{выч.}$=1,423 г/см^3. характеристики соединения **1**: триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$; a=14,2763(8), b=14,6431(8), c=17,0529(7) Å, α=92,4(0)°, β=91,06(0)°, γ=108,68(0)°; V=3372,28(24) Å^3, Z=2.

Кристаллы **2** моноклинной сингонии, пр.гр. $P2_1/n$, Z=2, a = 9.66800(10), b = 25.7662(2), c = 15.4843(2), β= 106.4700(10), V=3698.99(7)Å^3, $\rho_{выч.}$=1,761г/см^3.

Соединения **1** и **2** представляют собой устойчивые на воздухе бледно-сиреневые кристаллические порошки, плохо растворимые в воде, этиловом спирте, ацетоне, толуоле, и хорошо растворимые в ДМСО и ДМФА. Никотиновая кислота

становится бидентатным лигандом, ε-капролактам монодентатен. За счет бидетнатно-мостиковой функции молекул никотиновой кислоты в комплексе **2** катион имеет полимерное цепочечное строение. Оба соединения ионного островного типа, состоят из комплексных катионов и анионов.

Анионы в ДКС **1** и **2** имеют одинаковый состав, в то время как в катионах имеются существенные различия: координационное число лантана(III) в соединении **1** достигается за счет только молекул ε-капролактама, в соединении **2** в координационной сфере комплексообразователя расположены три бидентатных лиганда никотиновой кислота и два аквалиганда.

Термочувствительные пигменты служат химическими сенсорами в термоиндикаторных устройствах, которые используются для визуального контроля теплового режима в различных технологических процессах.

Метод индикации температуры с помощью термочувствительных веществ позволяет быстро и достаточно точно контролировать, а в ряде случаев регулировать температурные колебания в широких пределах, не требует сложных операций и дорогостоящей измерительной аппаратуры, позволяет измерять температуру труднодоступных поверхностей любой формы и величины, пригоден для непосредственного измерения температурного поля и распределения тепловых нагрузок.

Термохимические индикаторы, у которых изменение цвета основано на изменении кристаллической структуры, являются обратимыми. К обратимым относят термоиндикаторы, которые изменяют цвет при нагревании до температуры перехода, и восстанавливают первоначальную окраску при понижении температуры ниже критической, то есть, способны сохранять постоянное соответствие цвета температуре вне зависимости от характера ее изменения и могут использоваться многократно.

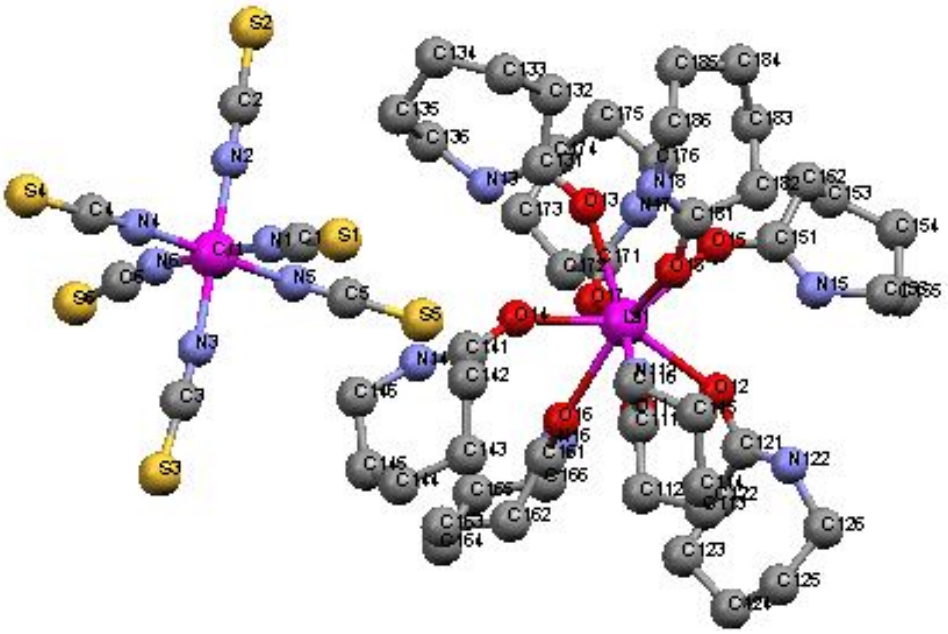


Рис.1. Фрагмент структуры комплекса **1**

Полученные соединения не плавятся, термически устойчивы до температур 220°С и выше. При нагревании веществ до 200-210°С происходит изменение окраски комплексов из бледно-сиреневой в темно-зеленую, при охлаждении образцов окраска восстанавливается, то есть эффект изменения цвета является обратимым. Эти процессы наблюдаются визуально при нагревании образцов в препаративных условиях, они не сопровождаются изменением массы образцов. Комплексы не плавятся, выдерживают множество циклов нагревания ↔ охлаждения. Обратимое изменение окраски объясняется, по-видимому, структурными изменениями в соединениях при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности органических лигандов.

Температура термохромного перехода хотя и является функцией скорости нагревания, но для одного и того же вещества изменяется незначительно.

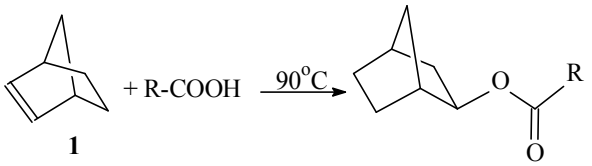
Полученные комплексы являются перспективными в практическом плане, так как обладают ярким изменением окраски термоперехода, устойчивостью на воздухе и термической стабильностью в условиях эксплуатации, растворимостью в органических растворителях и индифферентностью к наиболее часто применяемым наполнителям и связующим. Компоненты их несложны в получении, вещества легко наносятся на подложки в виде тонких термохромных пленок и термочувствительных покрытий, обладающих долговечностью. Все это позволяет использовать их в качестве термохимических индикаторов.

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОТ К НОРБОРНЕНУ

Г.З. Раскильдина[1], асп., Н.Г. Григорьева[2], д.х.н., с.н.с., С.С. Злотский[3], д.х.н., проф.
[1]Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством АН РБ, г. Уфа[2], Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, [3]Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа
450029, Уфа-29, ул. Ульяновых, 65, тел. (347)242-83-52
E-mail: graskildina444@mail.ru

Норборнены (**НБ**) являются важными интермедиатами в органическом синтезе, поскольку соединения на их основе находят широкое применение в различных областях науки и техники [1]. В этой связи нами изучено взаимодействие одно- и двухосновных карбоновых кислот с норборненом в присутствии каталитических количеств цеолита Beta в Н-форме (соотношение SiO_2/Al_2O_3=18).

Установлено, что при температуре 90°С гетерогенно-каталитическое присоединение выбранных кислот **2**–**8** к норборнену **1** идет с образованием сложных эфиров различного строения **9**–**15** с высокими выходами и селективностью (табл. 1).



1

R= -CH_3 (**2**); -C_3H_7 (**3**); -CH_2Cl (**4**); -C_3H_5(**5**); -COOH (**6**); -CH_2COOH(**7**); -C_2H_4COOH(**8**);
R'= -CH_3(**9**); -C_3H_7(**10**); -CH_2Cl(**11**); -C_3H_5(**12**); -$COOC_7H_{11}$(**13**); -$CH_2COOC_7H_{11}$(**14**); -$C_2H_4COOC_7H_{11}$(**15**)

Таблица 1.

Условия реакции: мольное соотношение: НБ : кислота = 1:3, 20 мас.% катализатора H-Beta (на смесь: олефин : кислота = 1: 1), T =90..95°C, 4 ч.

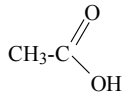
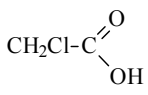
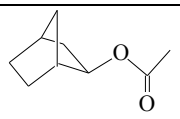
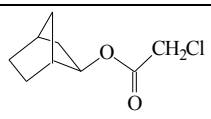
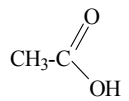
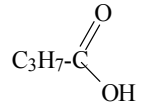
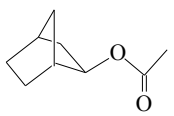
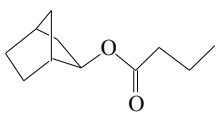
Реагенты		**Выходы продуктов, %**	
НБ	Кислота	моноэфир	диэфир
1	**2**	99%	–
	3	98%	–
	4	98%	–
	5	96%	–
	6	–	57%
	7	–	56%
	8	–	51%

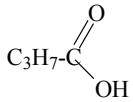
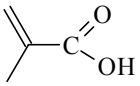
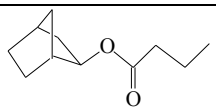
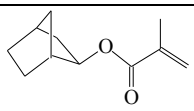
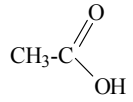
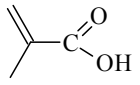
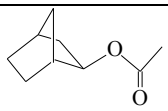
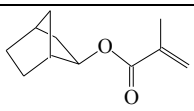
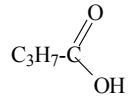
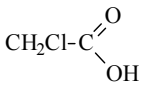
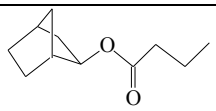
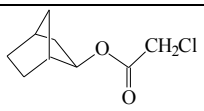
Установлено, что взаимодействие норборнена **1** с дикарбоновыми кислотами **6**–**8**, катализируемое цеолитом H-Beta, приводит к образованию диэфиров с выходом более 50%, кроме того в продуктах реакции обнаружены димеры норборнена и динорборниловый эфир.

Методами конкурентной кинетики оценена относительная активность одноосновных карбоновых кислот **2**–**5** в реакции с норборненом **1** (табл. 2).

Таблица 2

Относительная реакционная способность кислот в реакции с норборненом Мольное соотношение: кислота А : кислота В : норборнен 1 = 0.5 : 0.5: 3, 20 мас.% катализатора H-Beta (на смесь: олефин : кислота = 1: 1), T =90..95°C.

Кислоты		**Продукты реакции**		**A/B**
A	B			
 **2**	 **4**	 **9**	 **11**	6/1
 **2**	 **3**	 **9**	 **10**	3/1

 **3**	 **5**	 **10**	 **12**	2/1
 **2**	 **5**	 **9**	 **12**	6/1
 **3**	 **4**	 **10**	 **11**	2/1

Полученные данные (табл. 1) показывают, что уксусная кислота **2** в 3 раза превосходит по активности масляную кислоту **3** и в 6 раз монохлоруксусную кислоту **4**.

Структуры полученных соединений доказаны данными ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Список литература

1. Hennis A.D., Polley J.D., Long G.S., Sen A., Huffman J. // Novel, efficient, palladium-based system for the polymerization of norbornene derivatives: scope and mechanism // Organometallics.- 2001.- 20.- P.2802-2812

РАЗРАБОТКА БИОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ФЕРМЕНТОВ ЛИПАЗ

Ю. В. Самойлова[1,2], К. Н. Сорокина[2,3], М. А. Нуриддинов[1,3], А. С. Розанов[3]
[1]Новосибирский государственный университет
[2]Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
[3]Институт цитологии и генетики СО РАН, г. Новосибирск

В последнее время активно развивающейся отраслью пищевой промышленности, как в России, так и в мире является производство маргаринов, спредов, кулинарных и других жиров специального назначения на основе ферментативной переэтерификации растительных масел и продуктов их гидрирования. Одним из важнейших преимуществ этого процесса, в отличие от других способов модификации жиров и масел (гидрогенизации, химическая переэтерификация), является то, что применение энзимной реакции не вызывает изомеризацию жирных кислот по ненасыщенным связям, что не приводит к образованию опасных для здоровья транс-изомеров жирных кислот. В многочисленнынных исследованиях показано, что содержание транс-жиров в организме повышает риск возникновения сердечнососудистых заболеваний, сахарного диабета и приводит к ряду других негативных последствий [1], что требует снижения их содержания в рационе. Также применение энзимной переэтерификации позволяет проводить менее энергозатратный, экологически

чистый биотехнологический процесс, и получать на основе различных масел продукты с заданными свойствами.

Правительства многих стран, в том числе и России, придерживаются политики уменьшения нормы содержания транс-жиров в продуктах питания. Комиссией Таможенного союза РФ 9 декабря 2011 года был принят технический регламент на масложировую продукцию 024/2011, вступающий в силу 1 июля 2013 года. Согласно этому регламенту в твердых и жидких маргаринах, в специализированных жирах, в эквивалентах масла какао, в улучшителях масла какао SOS-типа и в заменителях масла какао POP-типа содержание транс-изомеров жирных кислот с 1 января 2018 года не должно превышать 2% от содержания жира в продукте. Сейчас этот показатель составляет 8%.

В качестве катализатора ферментативной переэтерификации выступают липазы, иммобилизованные на твердых носителях. Иммобилизация липаз на носителях позволяет добиться повышения термостабильности фермента, полного отделения от реакционной среды, возможности его многократного использования и увеличения длительности времени хранения. Существующие в настоящее время биокатализаторы обладают низкой термостабильностью из-за разрушения фермента под действием температуры. В связи с этим актуальной проблемой является увеличение стабильности биокатализаторов, используя ферменты, проявляющие высокую термостабильность.

Целью данной работы была разработка биокатализатора на основе иммобилизованных ферментов липаз р. *Geobacillus*, предназначенного для переэтерификации растительных масел и жиров.

В ходе работы решались следующие задачи:

1) Выделение и исследование свойств рекомбинантных термостабильных липаз бактерий р. *Geobacillus*;
2) Исследование процессов адсорбционной и ковалентной иммобилизации термостабильных липаз на различных носителях;
3) Проведение лабораторных испытаний разрабатываемого биокатализатора и коммерческого препарата Lipozyme TL IM в реакции ферментативной переэтерификации жиров;
4) Исследование состава продуктов переэтерификации жиров с использованием разрабатываемого биокатализатора и коммерческого препарата LipozymeTL IM.

В ходе данной работы проводились исследования по поиску и выделению перспективных непатентованных ферментов, полученных из рекомбинантных штаммов бактерий р. *Geobacillus* [2]. Данный штамм является представителем термофильных бактерий, выделенных из термальных источников долины гейзеров п-ова Камчатка. Он отличается большей термостабильностью, чем активный компонент коммерческого катализатора для переэтерификации жиров Lypozyme TL IM (Новозаймс), следовательно, его иммобилизация позволит получить более стабильный биокатализатор. В качестве носителей для иммобилизации были выбраны ионообменные смолы и силикагель, так как по своим физико-химическим характеристикам они сходны с носителем, используемым для приготовления препарата Lypozyme TL IM.

Проводили наработку рекомбинантных штаммов *E. coli xl-blue*, несущих плазмиду pQS2, содержащую гены термостабильных липаз из *Geobacillus stearothermophilus*. Выделенные липазы подвергали последовательной очистке:

методом гидрофобной хроматографии на сорбенте Phenyl Sepharose и методом гель-проникающей хроматографии на сорбенте Sephadex G 75 [3, 4]. Полученные таким образом высокоочищенные ферменты исследовали на термостабильность, измеряя каталитическую активность ферментов спектрофотометрическим методом в диапазоне температур от 40 до 100 ºС (рисунок 1) [5]. Также проводили измерение количества белка в препаратах методом Бредфорда и оценку его молекулярного веса методом SDS-PAGE электрофореза в 12 % SDS (рисунок 2).

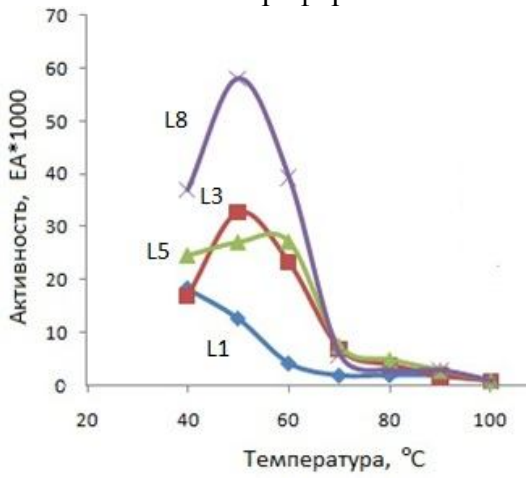


Рис. 1. Данные по термостабильности L1, L3, L5 и L8 диапазоне температур 40-100 ˚С

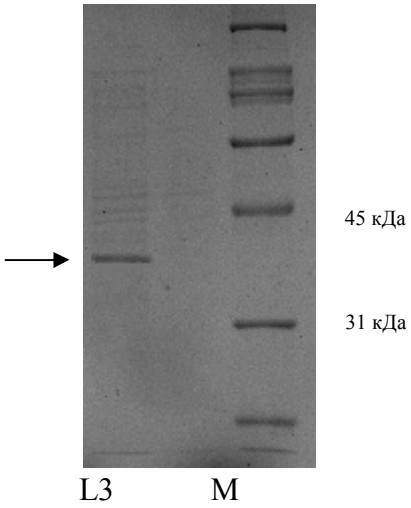


Рис. 2. SDS-PAGE электрофорез белка L3. М – маркер. Стрелкой показан банд, соответствующий молекулярной массе липазы (42 кДа)

Приготовление опытных партий катализаторов осуществляли двумя различными методами иммобилизации ферментов: без образования ковалентных связей между ферментом и носителем (физические методы иммобилизации) и с образованием ковалентной связи между ними (химические методы иммобилизации). Методом физической иммобилизации проводили адсорбцию фермента на анионообменной смоле Lewatit MP-64 с функциональной третичной и четвертичной аминогруппами. Химическую иммобилизацию фермента проводили на аминированном силикагеле, обработанном глутаровым альдегидом, с функциональной карбокси-группой (рисунок 3) [6]. Данный метод был модифицирован, что позволило добиться более прочного связывания носителя с ферментом, чем при физической адсорбции, что обусловлено наличием между ними водородных связей.

Испытания биокатализатора, полученного глутаральдегидным способом, и коммерческого препарата Lypozyme TL IM в реакции переэтерификации жиров проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В качестве исходного сырья для процесса переэтерификации использовали смесь рафинированного соевого масла и саломаса, полученного полным гидрированием соевого масла.

Во время контакта со смесью жиров иммобилизированная липаза вступает в реакцию ферментативной переэтерификации, характеризующуюся изменением триацилглиреридного состава смеси. В процессе реакции осуществлялся мониторинг изменений физических свойств смеси масел на основе измерения содержания твердых триацилглицеридов (ТТГ) в исходной смеси жиров и

продуктах реакции в температурном диапазоне 10-35°С с использованием ЯМР-анализатора (рисунок 4). Как видно из представленных данных, значение ТТГ при увеличении времени контакта в реакторе равномерно снижается, что говорит о протекании реакции переэтерификации в смеси, а также изменении физических свойств продукта по отношению к исходной смеси.

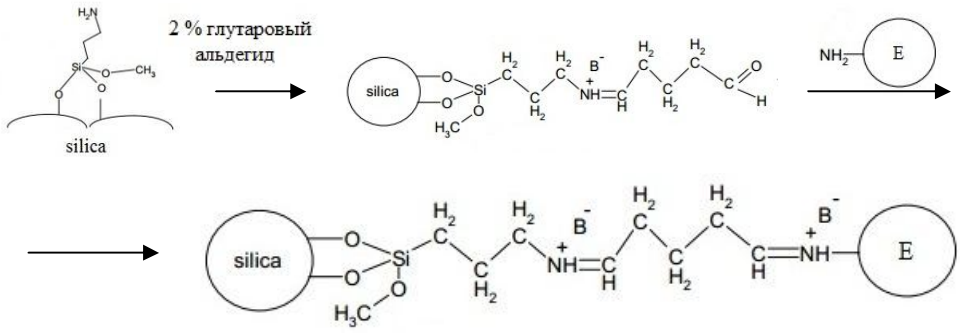


Рис. 3. Иммобилизация фермента на обработанном глутаровым альдегидом аминированном силикагеле

Также методом высокоэффективной жидкостной хроматомасс-спектрометрии параллельно проводилось измерение содержания триацилглицерида SSS, являющегося основным компонентом саломаса, и показано образование триацилглицеридов SLS и SOS – продуктов переэтерификации. Предполагается, что в тот момент, когда дальнейших изменений физических свойств не наблюдается, реакция переэтерификации достигла точки равновесия, то есть переэтерификация исходной смеси прошла полностью.

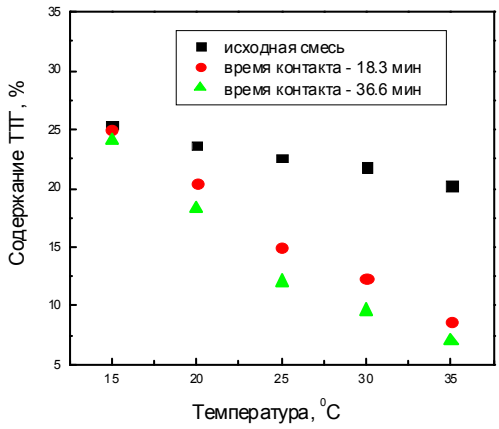


Рис. 4. Зависимость кривых содержания ТТГ от температуры при разных значениях времени контакта

Таким образом, в результате работы было проведено выделение и исследование свойств термостабильных рекомбинантных липаз экстремофильных бактерий р. *Geobacillus*, обладающих высокой термостабильностью при температурах 50-55 ºС. Проведено выделение ферментов с использованием гидрофобной и гель-проникающей хроматографии, оценено количество очищенного белка и его молекулярный вес (42 кДа). Было проведено сравнение катализаторов, полученных методами физической и химической иммобилизации. Оптимизирован

процесс ковалентной иммобилизации ферментов на аминированном силикагеле, обработанном глутаровым альдегидом. Активность полученного биокатализатора составила 1300 ЕА/г. Были подобраны условия проведения реакции переэтерификации на проточном реакторе с использованием разрабатываемого катализатора.

Список литературы

1. Kirk O., Borchert T., Fuglsang C. Industrial enzyme applications // Curr. Opin. Biotechnol. – 2002. - N 13(4). - P. 345-51.
2. Feng, L., Wang, W., Cheng, J., Ren, Y., Zhao, G., Gao, C., Tang, Y., Liu, X., Han, W., Peng, X., Liu, R. and Wang, L. Genome and proteome of long-chain alkane degrading Geobacillus thermodenitrificans NG80-2 isolated from a deep-subsurface oil reservoir // Proceedings of National Academy of Science. – 2007. - N 104. – P. 5602-5607.
3. Imamura S., Kitaura S. Purification and characterization of a monoacylglycerol lipase from the moderately thermophilic Bacillussp. H-257 // J. Biochem. – 2000. - N 127. – P. 419-425.
4. Hong M.C., Chang M.C. Purification and characterization of an alkaline lipase from a newly isolated Acinetobacter radioresistensCMC-1 // Biotechnol. Lett. – 1998. - N 20. - P. 1027-1029.
5. Jaeger K.E., Reetz M.T. Microbial lipases form versatile tools for biotechnology // Trends Biotechnol. – 1998. – N 16. – P. 396–403.
6. Koopal L.K., Yang Y., Minnaard A.J. Chemical immobilization of humic acid on silica // Coll.and Surf. - 1998. - N 141. - P. 385-395.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОТРУБКАМИ

А. С. Сатыбекова, студент гр. 4ГМ21
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.8-923-403-69-90
E-mail: anara77790@tpu.ru

Производство обогащенного урана сопровождается рядом химических процессов, в результате которых образуются и накапливаются жидкие и низкоактивные радиоактивные отходы [1]. Радионуклиды, поступающие в окружающую среду, переносятся воздушными и водными потоками на большие расстояния от источника поступления, оседая на новых местах, создают зоны радиоактивного загрязнения.

Особенность радиоактивного загрязнения заключается в том, что его невозможно ликвидировать химическим путём. В этой связи техногенные радионуклиды, поступившие или поступающие в поверхностные водоёмы, должны быть переведены в твердую фазу и в виде радиоактивных отходов изолированы.

Среди методов, успешно применяемых для извлечения радионуклидов из водных сред, можно назвать сорбцию органическими и неорганическими материалами.

Объединенная группа исследователей [2] провела поиск потенциальных кандидатов для «умных» наноадсорбентов из числа ионообменных материалов слоистой структуры (например, нановолокно). Ученые в своем исследовании использовали наноадсорбент волокнистой структуры титанат натрия ($Na_2Ti_3O_7$) [3]. Титанат натрия помещали в раствор хлорида стронция $SrCl_2$ и хлорида бария $BaCl_2$. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было определен состав образцов наноматериала после адсорбции.

Новизна проекта и его результатов заключалась в том, что поглощение двухвалентных токсичных радиоактивных катионов нановолокнами в конечном счете приводит к разрушению структуры и деформации нановолокна, которая фиксирует радиоактивные катионы в решетке. Эти, уловленные, катионы оказываются, перманентно, заключены в структуре адсорбента, что гарантирует их безопасное удаление.

Более того, нановолокна твердотельных титанатов способны к избирательному поглощению радиоактивных катионов в присутствии множества других конкурирующих ионов. Известно, что титанаты устойчивы к радиации, химическим веществам, термическому воздействию и механическим нагрузкам, что делает их идеальным носителем радиоактивных ионов. Еще одним преимуществом использования нановолокон титаната является доступность и обилие сырья для его синтеза (TiO_2 и *NaOH)*, а также легкость отделения титаната от жидкой среды простым фильтрованием, осаждением или центрифугированием благодаря его волокнистой структуре. К тому же адсорбция радиоактивных ионов нановолокнистыми структурами происходит очень быстро. Из всего этого следует, что нановолокна титаната являются эффективными адсорбентами радиоактивных ионов из загрязненной водной среды.

Хотя титанатные нанотрубки и нановолокна в основном были интенсивно изучены в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов (*Sr, Ba, Cd, Cu*) [3, 4], существует несколько работ, сфокусированных на их адсорбционных свойствах по отношению к радиоактивным ионам. Так, в работе [5] было проведено значительное фундаментальное исследование по удалению радиоактивных ионов из сточных вод с использованием титанатных нанотрубок, полученных реакцией между нанопорошком металлического титана *Ti* и гидроксидом натрия *NaOH* с использованием простого и эффективного гидротермального метода. В качестве источника урана был использован гексагидрат нитрата уранила ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Результаты электронной микроскопии (TEM) нанотрубок показывают, что после адсорбции сорбент претерпевает значительные структурные деформации - нанотрубки представляют собой развернутый лист после сорбции ионов урана.

В результате деформации нанотрубок титаната ионы урана оказываются, перманентно, заключены в слоистой структуре. Таким образом, нанотрубки могут быть применены в качестве матриц для иммобилизации радионуклидов.

Было выявлено, что процесс адсорбции радиоактивных ионов идёт быстро. Также экспериментально доказано, что количество адсорбированных ионов урана в первые 24 часа составляет около 99% от конечной равновесной емкости. Таким образом, можно сделать вывод о том, что титанатные нанотрубки являются одними из наиболее эффективных сорбентов для поглощения ионов урана из загрязненных природных вод.

Исследования в области разработки сорбционных методов извлечения радионуклидов из водных сред направлены на создание сорбционных материалов с улучшенными селективными и кинетическими характеристиками. Используются различные подходы к получению сорбентов: синтез принципиально новых типов сорбционных материалов, модифицирование существующих природных и синтетических неорганических и органических ионообменников путем введения в различные матрицы комплексообразующих групп, получение селективных по отношению к радионуклидам тонкослойных, композиционных и гибридных сорбентов на основе доступных и дешевых природных и технологических продуктов [7]. Между тем возможности потенциального применения гибридных сорбентов на основе микробиологических объектов и наноматериалов в ликвидации радиоактивных загрязнений природных вод расширяются. Полученные результаты по синтезу и исследованию новых сорбционных материалов показывают перспективность их использования для решения актуальных экологических и технологических задач [7].

Список литературы

1. Филиппов Р. А. Способ очистки сбросных растворов, образующихся при извлечении остаточного урана на разделительных производствах// Экология и промышленность России. -2012.-№4.- С.8-9
2. D.J. Yang, Z.F. Zheng, H.Y. Zhu, H.W. Liu, X.P. Gao // Advanced Material, 2008, v. 20, p. 2777-2781
3. H.Y. Zhu, X.P. Gao, Y. Lan, D.Y. Song Y.X. Xi, J.C. Zhao // Journal American Society, 2004, v. 126, p. 8380
4. D.J.Yang, S.Sarina, H.Y.Zhu, H.W.Liu, Z.F.Zheng, M.X.Xie, S.V.Smith, and S. Komarneni, Angew. Chem. Int. Ed.,(2011),vol.50,p.10594.
5. Liu, C.Lee, H.Chen, C.Wang and L.Juang, Chem. Engin. J.,(2009),vol.147, p.188.
6. M.Xu, G.Wei, S.Li, X.Niu, H.Chen, H.Zhang, M.Chubik, A.Gromov, W.Han// Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, v. 12 (8), p. 6374-6379
7. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред// Рос. Хим. Ж. – 2006.- т. L. - №5.- С. 55-63

НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ, ПОКРЫТЫЕ УГЛЕРОДОМ КАК СУБСТРАТ ДЛЯ КОВАЛЕНТНОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ БИОМОЛЕКУЛ

Н.С. Солдатова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)563-861
E-mail: soldatova_natalia@inbox.ru

В настоящие время активно ведутся работы по получению органо-неорганических материалов, на поверхности которых привиты биологически активные молекулы (лекарственные вещества, антитела, антигены, лигандные группировки) [1,2]. Данные материалы находят применение в таких областях как биотехнология, аналитическая химия, катализ и многих других. Особенно интересным направлением является использование данных материалов для медицинской диагностики и целевой доставки лекарственных веществ [3,4].

Магнитоуправляемые наночастицы предлагается использовать как агенты для магнитной сепарации катализаторов в органическом синтезе [5,6] или очистки воды от нежелательных примесей.

Для медицинской диагностики и терапии принципиальными являются низкая токсичность наноматериалов в сочетании с функциональной активностью. Недавно открытые наночастицы металлов, покрытые углеродом, сочетают в себе как низкую токсичность, так и способность к легкой поверхностной функционализации (5,7) с использованием солей диазония.

Для придания максимальной функциональной активности необходима разработка методов иммобилизации биомолекул на поверхности наночастиц металлов, покрытых углеродом. Поэтому целью данной работы является получение иммобилизованных биомолекул на поверхности наночастиц, полученных методом электроискрового диспергирования.

На первом этапе исследования нами были получены ковалентно-функционализированные наночастицы железа, покрытые углеродом, содержащие на поверхности карбокси-группы. Карбокси-группы легко и количественно могут быть превращены в соответствующие амиды с использованием хорошо изученных методов, широко использующихся в твердофазном синтезе. Процесс модификации проводился по методу [4] с использованием 4-карбоксибензолдиазоний тозилата (схема 1).

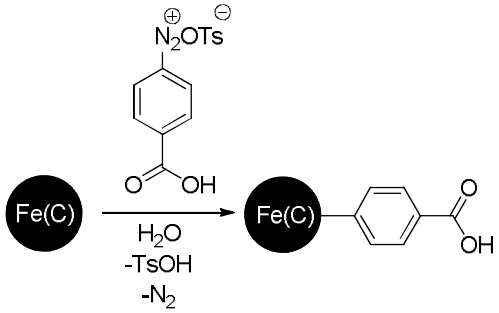


Схема 1. Модификация поверхности наночастиц солью диазония

В качестве модельного соединения для изучения процессов иммобилизации был выбран тирозин – представитель ряда аминокислот. Процесс иммобилизации проводился по схеме (схема 2):

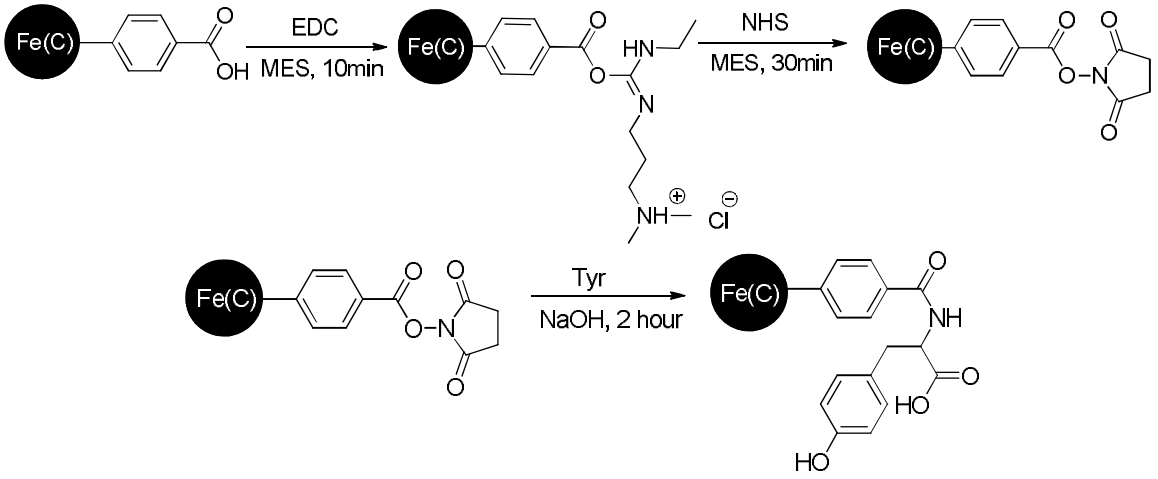


Схема 2.Иммобилизация тирозина на поверхности наночастиц

На первой стадии поверхностные карбоксильные группы превращались в соответствующий N-гидроксисукцинимидный эфир с использованием EDC, после чего полученный материал тщательно промывался буферным раствором от непрореагировавших EDC и NHS. После чего к наноматериалу добавлялся раствор тирозина в 10% NaOH, реакционная смесь выдерживалась в течение 20 минут при комнатной температуре и модифицированные наночастицы отделялись с использованием постоянного магнита (0,2 Тл). Концентрация тирозина в промывных водах определялась по поглощению окрашенного комплекса с нингидрином при 570 нм.

Полученные материалы анализировались методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии. В ИК-спектре полученных материалов обнаруживаются полосы колебаний связей, характерных для тирозина и полосы колебаний амидных связей, свидетельствующих об образовании ковалентной связи между молекулой тирозина и карбоксильными группами на поверхности наночастиц.

Проведенное исследование показывает, что наночастицы металлов, покрытые углеродом, могут быть использованы как субстрат для ковалентной иммобилизации биомолекул.

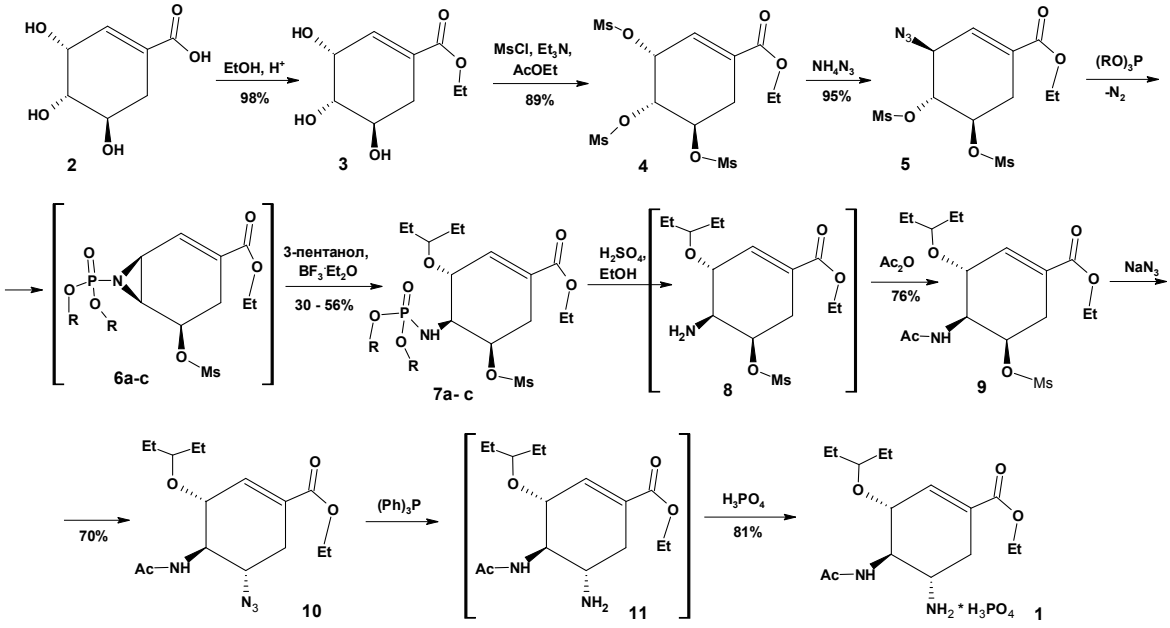
Список литературы

1. Le Floch F., Bidan G., Pilan L. et. al. Carbon substrate functionalization with diazonium salts toward sensor applications // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – 486. – 271-281;
2. Vaijayanthimala V., Chang H.-C. Functionalized fluorescent nanodiamonds for biomedical applications // Nanomedicine. – 2009. – 4. – 1. – 47-55;
3. Otsuka H., Nagasaki Y., Kataoka K. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications // Adv. Drug. Del. Rev. – 2003. – 55. – 403-419;
4. Sanvicens N., Pilar Marco M. Multifunctional nanoparticles – properties and prospects for their use in human medicine // Trends in Biotech. – 2008. – 26. – 8. – 425-433;
5. Grass R.N., Athanassiou E.K., Stark W.J. Covalently functionalized cobalt nanoparticles as a platform for magnetic separations in organic synthesis // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – 46. – 4909-4912;
6. Grass R.N., Stark W.J. Carbon coated magnetic nanoparticles and their use in separation processes // Patent WO 2008/055371 A2. – 15 may 2008;
7. Postnikov P.S, Trusova M.E., Fedushchak T.A., Uimin M.A., Ermakov A.E., Filimonov .VD. Aryldiazonium tosylates as new efficient agents for covalent grafting of aromatic groups on carbon coatings of metal nanoparticles// Nanotechnologies in Russia – 2010. – 5 – 446-449.

ТЕХНОЛОГИЧНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТА ОСЕЛЬТАМИВИРА

Е.Г. Сонина, инженер, А.И. Калашников, к.х.н., н.с.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук,659322, г. Бийск Алтайского края, ул Социалистическая 1, тел.(3854)- 30-10-58
E-mail: sonina84@yandex.ru

Фосфат осельтамивира **1** (Тамифлю) – универсальное лекарство против вируса гриппа. Основным природным источником его получения является природная *(-)*-шикимовая кислота, использование которой позволяет сравнительно легко получать нужный стереоизомер [1]. Наиболее короткий и удобный путь получения фосфата осельтамивира приведен на схеме [2]:



R = Et (**a**), Me (**b**), iPr (**c**)

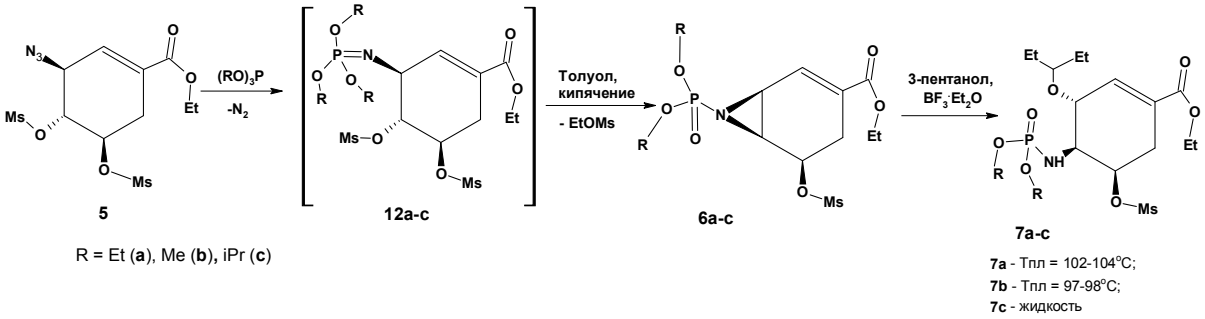
На первой стадии производится этерификация *(-)*-шикимовой кислоты (**2**) этанолом. Наилучшие результаты обеспечивает использование в качестве кислотного катализатора катионита КУ-2-8, при непрерывном удалении выделяющейся в ходе реакции воды с помощью цеолита NaA. При этом конверсия шикимовой кислоты достигает 99,5 %.

На следующей стадии (3*R*,4*S*,5*R*)-3,4,5-о-Триметилсульфонилэтилшикимат (**4**) образуется достаточно гладко при обработке этлшикимата **3** MsCl в присутствии триэтиламина. Содержание примесей в полученном продукте не превышает 5 %. Не смотря на это продукт требует дополнительной очистки, так как использование неочищенного продукта на следующих стадиях синтеза приводит к накоплению примесей и, как следствие, снижению выхода.

Этил (3*S*,4*R*,5*R*)-3-азидо-4,5-диметилсульфонилокса-циклогекс-1-ен-1-карбоксилат **(5)** образуется при обработке **4** азидом натрия. При этом происходит региоселективное замещение одной из метилсульфонильных групп (в положении 3) и обращение конфигурации углерода в положении 3 с ***R*** на ***S***. Для успешного

протекания следующих стадий синтеза важно обеспечить минимальное содержание примесей в **5**. Снизить содержание примесей до уровня 3-5 % удалось при использовании азида аммония (из NaN_3 и NH_4Cl in situ) и проведении реакции в MeOH.

На следующей стадии азид **5** обрабатывали алкилфосфитом (реакция Штаудингера) [3]. Уже при смешении компонентов происходит выделение азота и образование промежуточного иминофосфита **12a-c**, который при нагреве переходит в азиридин **6a-c**. Наибольшая скорость образования **12** отмечена при использовании триметилфосфита, медленнее всего реакция проходит с триизопропилфосфитом. Полученные азиридины **6a-c** также представляют собой жидкости и могут быть выделены в чистом виде только с помощью препаративной хроматографии. Поэтому продукты **6a-c** используются на следующей стадии, без какой-либо очистки.



Для получения этил (3*R*,4*S*,5*R*)-4-(диалкоксифосфориламино)-3-(1-этил-пропокси)-5-метансульфонилокси-циклогекс-1-ен-1-карбоксилатов (**7a-c**) раствор **6a-c** в пентаноле-3 обрабатывали эфиратом BF_3. Анализ реакционной массы методом ВЭЖХ показывает, что реакция проходит достаточно полно. Однако выделение в чистом виде полученных продуктов с хорошим выходом оказалось достаточно сложной задачей. В ходе исследований удалось найти условия, при которых основная часть **7a** (56 % от теоретического выхода в пересчете на **5**) выделяется в кристаллическом виде из реакционной массы, что удобно для последующей реализации в производстве.

На следующей стадии этил (3R,4S,5R)-4-(диэтоксифосфориламино)-3-(1-этил-пропокси)-5-метансульфонилокси-циклогекс-1-ен-1-карбоксилат (**7a**) подвергают гидролизу для удаления диэтоксифосфорильной группы. Гидролиз проводят в смеси этанола с серной кислотой при температуре кипения. Полученный кислый раствор амина **8** нейтрализовывали раствором соды и ацетилировали уксусным ангидридом в гетерогенных условиях. Реакция проходит достаточно легко. Для её завершения достаточно использования 1,5 молей уксусного ангидрида и тридцатиминутной выдержки. Применение неочищенных продуктов **7b**, **7c** с содержанием примесей около 25 % сильно осложняет выделение чистого ацетамида **9**. Так при использовании **7c** выход ацетамида **9** в пересчете на исходный **5** составил 37,4 %.

Завершающие стадии синтеза предусматривают замену Ms-группы на азидную и восстановление её до амина. Обмен мезильной группы на азидную в положении 5 сопровождается инверсией атома С-5 с ***R***-конфигурации на ***S***-конфигурацию и проходит в среде спирта со значительной скоростью только при

высокой температуре. Для полного протекания реакции требуется большой избыток азида натрия.

Исследование различных восстановителей ($NaBH_4$; H_2, Pd/C; Ph_3P) показывает, что наибольшую селективность восстановления **10** обеспечивает применение трифенилфосфина. Описанный в литературе [4] механизм процесса включает три стадии: образование азидофосфорана, с быстрым отщеплением азота и переходом в иминофосфоран, затем гидролиз полученного иминофосфорана под действием воды. Обработка **11** фосфорной кислотой в смеси EtOH-AcOEt приводит к получению фосфата осельтамивира **1**.

Рассмотренная схема синтеза **1** не требует применения нестандартного оборудования, использует минимальные количества дорогостоящих реагентов и может быть легко и быстро реализована на любом химическом производстве. Суммарный выход фосфата осельтамивира в пересчете на шикимовую кислоту по приведенному десятистадийному синтезу составляет 27%.

Список литературы

1. L. D. Nie, X. X. Shi // Tetrahedron Asymmetry. – 2009. – № **20**. – P. 124–129
2. Калашников А.И., Сысолятин С.В., Сонина Е.Г., Сурмачева И.А. // Ползуновский вестник. – 2010. – № **4**. – С. 151-157
3. M. Karpf, R. Trussardi // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2009 – № **48**. – P. 5760–5762.
4. Ma, Jimei; Ng, Simon // Chemistry-A European Journal. – 2010. – №**16**. – 4533 - 4540

СИНТЕЗ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ВИНИЛХЛОРИДОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИХЛОРПРОПЕНА

А. Ш. Сунагатуллина, асп., Е. А. Филиппова, студ., Р. Н. Шахмаев, к.х.н., доц., В. В. Зорин, д.х.н., проф.
Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1, тел. (347)-243-1935
E-mail: biochem@rusoil.net

Одним из наиболее эффективных методов создания углерод-углеродной связи являются различные реакции кросс-сочетания на основе винилгалогенидов, протекающие с сохранением конфигурации двойной связи (реакции Негиши, Соногаширы, Сузуки, Стилле, Хека) [1-5]. Обычно в качестве реагентов используются малодоступные и дорогостоящие винилиодиды и винилбромиды [6-8], тогда как использование винилхлоридов в реакциях кросс-сочетания ограничено, в частности, из-за отсутствия надежных методов их синтеза с приемлемой изомерной чистотой. В продолжение этой работы нами исследована возможность получения винилхлоридов, используемых в синтезе биологически активных веществ, на основе алкилирования ацетоуксусного эфира индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена.

Цис- и транс-изомеры 1,3-дихлорпропена, являющегося крупнотоннажным отходом при хлорировании пропилена, имеют большую разницу в температурах кипения и эффективно разделяются ректификацией. Индивидуальные стереоизомеры 1,3-дихлорпропена обладают высокой реакционной способностью и

легко образуют углерод-углеродную связь с сильными СН-кислотами по аллильному положению (рис. 1).

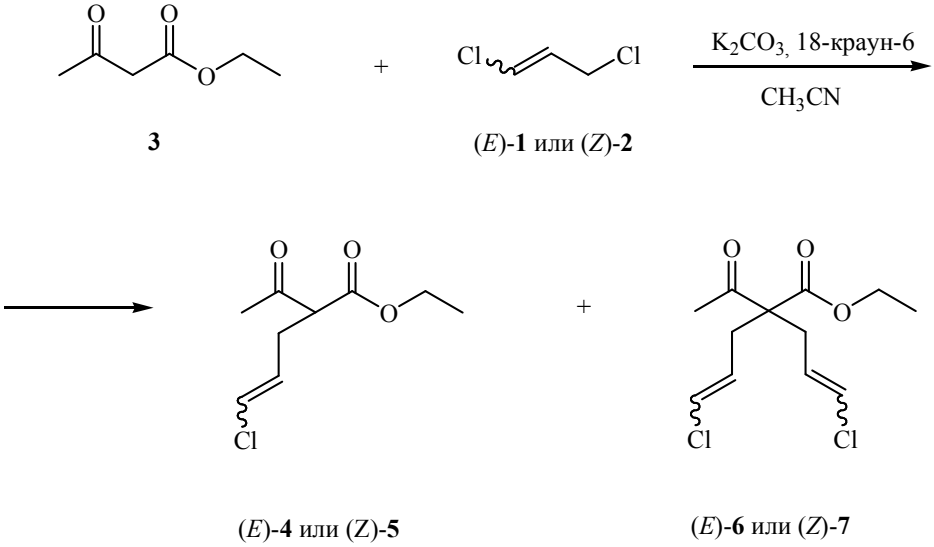


Рис. 1

Установлено, что при взаимодействии эквимолярных количеств (*E*)- или (*Z*)-1,3-дихлорпропенов (**1** и **2**) с ацетоуксусным эфиром (**3**) в условиях межфазного катализа в присутствии K_2CO_3 преимущественно образуются монозамещенные (*E*)- или (*Z*)-изомеры этил-2-ацетил-5-хлорпент-4-еноата (**4** и **5**) с выходами 61 и 72% соответственно и дизамещенные производные (**6** и **7**). Введение в реакцию двойного избытка изомеров 1,3-дихлорпропена и K_2CO_3 приводит исключительно к дизамещенным продуктам – этил-(4*E*)-2-ацетил-5-хлор-2-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пент-4-еноату (**6**) и этил-(4*Z*)-2-ацетил-5-хлор-2-[(2*Z*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]пент-4-еноату (**7**) с выходами 83 и 88%. Реакция алкилирования протекает стереоселективно без изомеризации двойной связи.

Структура, стереохимическая индивидуальность и конфигурация заместителей винильной группировки полученных соединений была подтверждена ГЖХ-анализом, данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Характерной особенностью монозамещенных продуктов (**4**, **5**) является наличие в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C сигналов метиновой группы в области 3.5 и 58 м.д. соответственно, а дизамещеных соединений (**6**, **7**) – присутствие сигнала четвертичного атома углерода при δ 62 м.д. Надежным доказательством пространственной конфигурации заместителей при двойной связи служит КССВ винильных атомов водорода, равная 13.2-13.4 и 7.1-7.2 Гц у (*E*)- (**4**, **6**) и (*Z*)-соединений (**5**, **7**) соответственно. Кроме того, в спектре ЯМР ^{13}C *транс*-кетоэфиров (**4**, **6**) аллильным С-атомам соответствуют сигналы при δ 29-33 м.д., тогда как в спектре их цис-аналогов (**5**, **7**) они смещены на 3-4 м.д. в более сильное поле. Отношение интенсивностей молекулярных ионов 163 и 161$[M\text{-}CH_3CO]^+$ монозамещенных продуктов (**4**, **5**), а также 205 и 203 $[M\text{-}CH_2CH{=}CHCl]^+$ дизамещенных соединений (**6**, **7**) соответствует распространению изотопов ^{37}Cl и ^{35}Cl в природе, что однозначно указывает на наличие в них атомов хлора. Интересно отметить, что масс-спектр этил-(4*E*)-2-ацетил-5-хлор-2-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-

ил]пент-4-еноата (**6**) существенно отличается от масс-спектра (*Z*)-аналога (**7**) более высокой интенсивностью сигналов 205 и 203 $[M\text{-}CH_2CH{=}CHCl]^+$.

Таким образом, на основе алкилирования ацетоуксусного эфира индивидуальными изомерами 1,3-дихлорпропена разработан эффективный метод синтеза практически значимых стереохимически чистых винилхлоридов.

Список литературы

1. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. Ed. de Meijere A., Diederich F. – N.-Y.: Wiley-VCH, 2004. – 916 p.
2. Jeffery T. // Advances in Metal-Organic Chemistry. – 1996. – Vol. 5. – P. 153.
3. Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Chemistry. – Chichester: Wiley, 1995. – 549 p.
4. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В. // ЖОрХ. – 2012. – Т. 48. – Вып. 7. – С. 913.
5. Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. – Вып. 7. – С. 1216.
6. Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis. Ed. Negishi E. – N.- Y.: Wiley interscience, 2002. – 3424 p.
7. Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В. // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – Вып. 81. – С. 1578.
8. Chinchilla R., Najera C. // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 874.

НЕОЖИДАННАЯ ПЕРОКСИДАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, ПОКРЫТЫХ УГЛЕРОДОМ

Н.С. Сургутская, магистрант гр 4ГМ11,
Научный руководитель: П.С. Постников, к.х.н., ст. преп.,
Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
634050, г. Томск, пр.Ленина, 30
E-mail: surgutskaya.natalya@yandex.ru

Как известно, исследования в области наноматериалов, с целью использования их в науке и технике, непрерывно растут. Особый интерес для ученых представляют наночастицы обладающие магнитными свойствами, которые обуславливают широкие возможности для их применения. Ранее уже была показана возможность применения магнитных наночастиц для МРТ [1], разделения белков, ДНК и других биологических объектов [2] а также как эффективных переносчиков лекарственных веществ для лечения раковых заболеваний [1].

Сравнительно недавно было показано, что магнитные наночастицы золота, платины и наночастицы на основе оксидов переходных металлов обладают свойствами, подобными свойствам пероксидазы и каталазы [2,3], однако являются менее термолабильными и активными не только в нейтральных средах. Наночастицы подобно каталазе расщепляют перекись водорода до кислорода и воды, что позволяет использовать их в качестве эффективных окислителей для фенолов в сточных водах [4]. Пероксидазная активность наночастиц позволяет

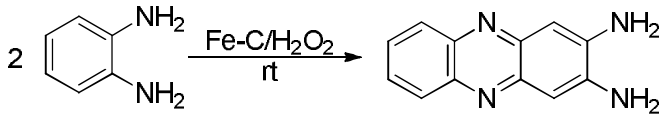
генерировать гидроксид-радикалы, что является, перспективным для их применения в биотехнологии и органическом синтезе.

Так, китайскими научными группами во главе с Gao и Zhu [5,6], было доказано, что наночастицы оксида железа, в том числе и модифицированные, обладают пероксидазными свойствами. Данный факт подтверждался качественными реакциями наночастиц с перекисью водорода в присутствии основных маркеров пероксидазной активности, такими как тетраметилбензидин, ортофенилендиамин и диазоаминобензол. Кроме того, открытие данных свойств открыло широкие возможности применения наноматериалов для тонкого органического синтеза [7].

Тем не менее, подобные исследования не проводились для наночастиц металлов, покрытых углеродом, обладающих уникальными свойствами как для использования в медицине, так и для химических реакций [8]. Разложение перекиси водорода на поверхности наночастиц металлов, покрытых углеродом может не только оказаться новым полезным свойством для данного типа наночастиц, так и пролить свет на фундаментальные закономерности процессов их модификации.

В связи с этим на пероксидазную активность нами были исследованы наночатицы железа, покрытые углеродом, полученные методом электроискрового диспергирования в нашем университете ранее [9].

В основу наших исследований легли работы [5,10], посвященные изучению кинетики известных качественных реакций с субстратами пероксидазы и нахождению основных параметров активности наночастиц. В качестве маркера пероксидазной активности нами был выбран о-фенилендиамин, продукт взаимодействия которого с ОН-радикалами имеет максимум поглощения при 450 нм (диаминофеназин, DAP). Реакцию проводили по схеме:



DAP: orange-broun

Исследование кинетики реакции проводили при комнатной температуре с буфером 2-(N-морфолино) этансульфоновой кислоты по методике, разработанной для изучения активности пероксидазы хрена [11]. Для определения активности наночастиц по отношению к перекиси водорода, нами была построена серия кинетических кривых зависимости интенсивности поглощения от концентрации перекиси. Измерения проводили при постоянной концентрации о-фенилендиамина, буферного раствора и концентрации наночастиц, концентрация H_2O_2 изменялась в пределах от 0,0075 до 0,25М.

После обработки данных была получена кривая зависимости скорости реакции от концентрации субстрата, которая соответствует уравнению Михаэлиса-Ментена для ферментативной кинетики [10].

Трансформация данной кривой в линейную форму, согласно методу Лайнуивера – Бэрка позволяет определить основные параметры ферментативной реакции, такие как константа Михаэлиса, константа катализатора и максимальная скорость реакции.

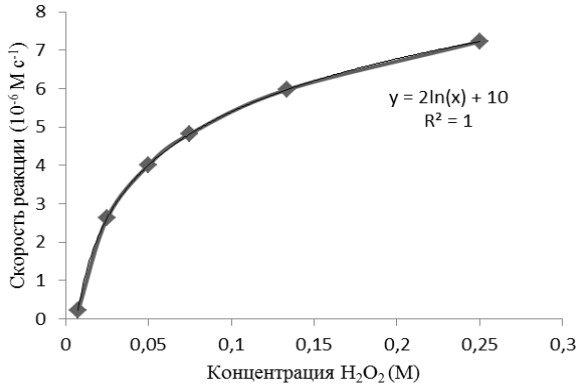


Рис.1. Кривая зависимости скорости реакции катализируемой наночастицами Fe-C от концентрации перекиси водорода

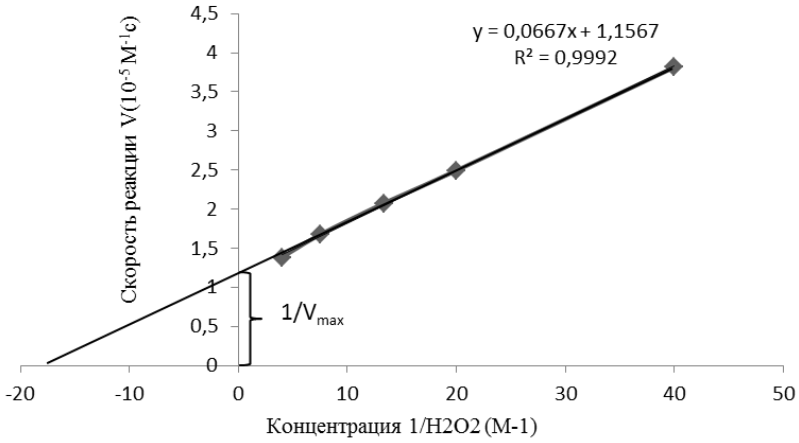


Рис. 2. Кривая зависимости скорости реакции катализируемой наночастицами Fe-C от концентрации перекиси водорода в линейной форме

Рассчитанные кинетические параметры реакции окисления OPD для наночастиц сравнивали с литературными данными для пероксидазы хрена ссылка.

Как видно из Таблица 1 максимальная скорость реакции при прочих равных условиях для наночастиц железа, покрытых углеродом, на несколько порядков выше чем у пероксидазы, также значительно выше оказались значения для константы Михаэлиса, что свидетельствует о более высокой степени сродства между перекисью водорода и наночастицами.

Таблица 1

Основные кинетические параметры реакции окисления ортофенилендиамина для наночастиц Fe-C и пероксидазы

	[E], М	Субстрат	K_m, мМ	V_{max}, $Мс^{-1}$	k_{cat}, $с^{-1}$
Fe-C	$6*10^{-8}$	H_2O_2	57,6	$8,64*10^{-5}$	$1,44*10^{3}$
Пероксидаза	$2,5*10^{-11}$		3,7	$8,71*10^{-8}$	$3,48*10^{3}$

Таким образом, в результате проведенных исследований было обнаружено, что наночастицы железа, покрытые углеродом, обладают ярко выраженной пероксидазной активностью, имеют более высокую скорость реакции и степень сродства с перекисью водорода, во много раз превышающие данные показатели для

пероксидазы. Вследствие чего они могут являться перспективными агентами для генерации гидроксид-анионов и могут быть эффективно использованы в тонком органическом синтезе.

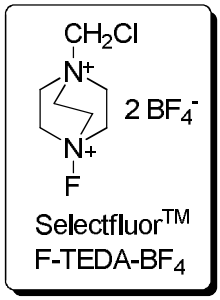
Список литературы

1. Jokerst J.V., Lobovkina T., Zare R.N. and Gambhir S.S. Nanoparticle PEGylation for imaging and therapy // Nanomedicine. – 2011. – Vol. 6. – № 4. – P. 715-728.
2. Faquan Yu, Yongzhuo Huang, Adam J. Cole, Victor C. Yang. The artificial peroxidaze activity of magnetic iron oxide nanoparticles and its application to glucose detection // Biomaterials. – 2009. – Vol. 30. – P. 4716-4722.
3. Jianshuai Mu, Yan Wang, Min Zhao and Li Zhang. Intrinsic peroxidase-like activity and catalase –like activity of Co3O4 nanoparticles // Chem. Comm. – 2012. – Vol.48. – P. 2540-2542.
4. Quantanilla A., Garcia-Rodriguez S., Domingues C.M., Blasco S., Casasa J.A., Rodriguez J.J. Supported gold nanoparticle catalysts for wet peroxide oxidation // Applied catalysis B: Environmental. – 2012. – P. 81-89.
5. Lizeng Gao, Jie Zhuang, Leng Nie. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles // Nature Nanotechnology. – 2007. – Vol.2. – P. 577-583.
6. Honglin Zhu, Yin Hu, Guanxin Jiang, Guoqing Shen. Peroxidase-like activity of aminopropyltriethoxysilane-modified iron oxide magnetic nanoparticles and its application to clenbuterol detection // Eur. Food Res. Technol. – 2011. – Vol. 233. – P. 881-887.
7. Dong Hyun Koo, Min Kim and Sukbok Chang. WO_3 nanoparticles on MCM-48 as a highly selective and versatile heterogenous catalyst for the oxidation of olefins, sulfides, and cyclic ketones // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7. – № 22. – P. 5015-018.
8. Mekhaev A.V., Chupakhin O.N., Uimin M.A. Liquid-phase catalytic hydrodechlorination of aromatic chloro derivatives with metal nanopowders. // Rus. Chem. Bull. – 2009. – Vol. 58. – № 6. – P.1321-1324.
9. Даниленко Н.Б., Галанов А.И. Корнев Я.И. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды // Нанотехника. – 2006. – № 4(8). – С. 81-91.
10. Xiao -Qing Zhang, Shang-Wenyan Gong, Yu Zhang, Ting Yang, Chun-Yu Wang, Ning Gu. Prussian blue modified iron oxide magnetic nanoparticles and their high peroxidase-like activity // J. Mater. Chem. – 2010. – Vol. 20. – P. 5110-5116.
11. Hamilton T.M., Dobie-Galuska A.A., and Wietstock S.M. The o-phenylenediamine-horseradish peroxidase system: enzyme kinetics in the general

chemistry laboratory // Journal of Chemical Education. – 1999. – Vol. 70. – № 5. – P. 642-644.

О ФТОРИРОВАНИИ 2,7-НАФТАЛИНДИОЛА И 7-МЕТОКСИ-2-НАФТОЛА РЕАГЕНТОМ SELECTFLUOR™.

Д. В. Трофимова[1], *П. А. Заикин*[1,2]
[1]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630900, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2,*
[2]*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9*
тел. (383)-330-9386
E-mail: zaikin@nioch.nsc.ru



Фторированные ароматические соединения находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов (антибиотики, анальгетики, антисептики, антидепрессанты и др.), пестицидов, различных функциональных материалов, поэтому разработка селективных методов фторирования является актуальной задачей [1-3]. В последние два десятилетия в качестве источников фтора для мягкого и селективного фторирования органических соединений широко используются NF-реагенты, в частности, бис(тетрафторборат) 1-фтор-4-хлорметил-1,4-диазониабицикло[2.2.2]октана (Selectfluor™, F-TEDA-BF_4) [1-3].

Нами изучено фторирование 2,7-нафталиндиола **1** и 7-метокси-2-нафтола **2** реагентом F-TEDA-BF_4 (Схема 1) в ацетонитриле, водном растворе и в отсутствие растворителя.

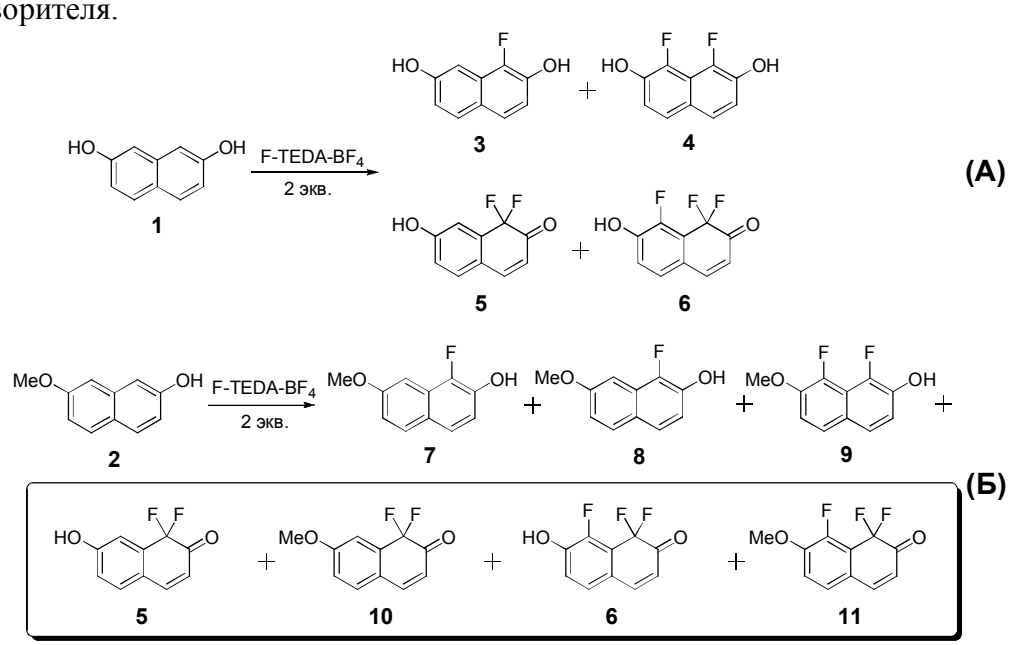


Схема 1. Фторирование 2,7-нафталиндиола и 7-метокси-2-нафтола F-TEDA-BF_4

Фторирование 2,7-нафталиндиола протекало уже при растирании смеси твердых реагентов, приводя к образованию смеси моно-, ди- и трифторзамещенных продуктов в сопоставимых количествах (Схема 1А). Аналогичный результат был получен при использовании ацетонитрила в качестве растворителя. Проведение реакции в растворе привело к некоторому увеличению селективности образования продуктов дифторирования – 1,8-дифтор-2,7-нафталиндиола **4** и 7-гидрокси-1,1-дифтор-2*(1H)*-нафталинона **5**. Соотношения продуктов фторирования приведены в Таблице 1. Соединения **4**, **5** и **6** были выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии.

Таблица 1

Соотношение продуктов фторирования 2,7-нафталиндиола F-TEDA-BF_4

Продукт / Условия	**3**	**4**	**5**	**6**
CH_3CN, 25˚C, 48 ч	1,6	2,3	6,7	1
Без растворителя, 25˚C, 0,5 ч	1,8	1	2,4	1

Фторирование несимметричного субстрата – 7-метокси-2-нафтола тем же фторирующим реагентом в ацетонитриле приводило к образованию более сложной смеси продуктов (схема 1Б), в которой методом ^{19}F ЯМР-спектроскопии также были идентифицированы продукты замещения, содержащие один, два и три атома фтора, соотношение продуктов приведено в Таблице 2.

Замена ацетонитрила на фосфатный буферный раствор с pH=8 позволила в результате повысить селективность фторирования и получить смесь кетонов **5**, **6**, **10** и **11** без примеси фенолов. Следует отметить, что и в ацетонитриле, и в воде фторирование сопровождалось частичным деметилированием с образованием кетонов **5** и **6**.

Таблица 2

Соотношение продуктов фторирования 7-метокси-2-нафтола F-TEDA-BF_4

Продукт / Условия	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
CH_3CN, 25˚C, 48 ч	16,7	4	4,3	1	5	10	6,2
H_2O, pH=8, 25˚C, 48 ч	5,3	1,6	-	-	-	1	1,7

В докладе обсуждаются влияние условий проведения реакции на селективность фторирования 2,7-дизамещенных производных нафталина, возможность создания экологически безопасных подходов к синтезу фторзамещенных ароматических соединений.

Список литературы

1. Hiyama T. Organofluorine Compounds. Berlin: Springer, 2000.
2. Kirsch P. Modern Fluoroorganic Chemistry. Synthesis, Reactivity, Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.

3. Uneyama K. Organofluorine Chemistry. Oxford: Blackwell Publ., 2006.

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТОЛИПОСОМ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ИХ СТАНДАРТИЗАЦИЯ

О.Н. Трусова магистр гр 4ГМ11
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
Тел. (3822)-123-456
E-mail: Aluyha@bk.ru

Развитие широкого спектра технологий, основанных на применении наноразмерных материалов в медицине и биологии, открыло новые возможности в диагностике и лечении ряда заболеваний.

Актуальность использования ультрадисперсных материалов определяется их физико-химическими свойствами, позволяющими создавать материалы с качественно новыми свойствами.

Уникальные свойства наночастиц открывают новые перспективы применения нанопрепаратов в терапии различных заболеваний, в том числе онкологических. Значительная часть исследований в области наномедицины посвящена разработке принципиально новых лекарственных средств с использованием магнитных наночастиц в качестве носителя в системах доставки лекарственных препаратов в ткани- и клетки-мишени, также в качестве самостоятельных терапевтических агентов для создания резонансной гипертермии и в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии.

Материалы и методы исследования

Наноразмерные частицы магнетита ($FeO \cdot Fe_2O_3$), используемые в работе, получены механохимическим способом в Отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (г. Томск). Синтезированный нанопорошок магнетита представлен агломератами размером 200 – 300 нм, состоящими из слабосвязанных друг с другом наноразмерных сферических частиц (Рис.2) средним диаметром 7 нм (Рис.1).

Наноразмерные частицы магнетита имеют следующие примеси: кремний 0,8 %масс, алюминий 0,4 %масс, медь 0,07 %масс, марганец 0,3 %масс, титан 0,2 %масс, никель 0,012 %масс.

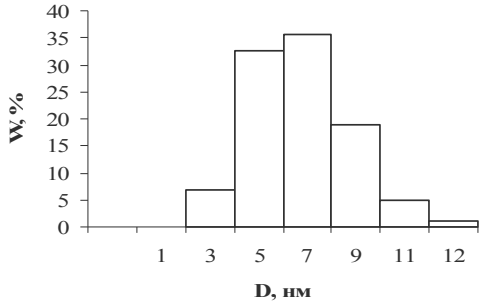


Рис. 1. Гистограмма распределения по размерам частиц магнетита (по данным ОСМ ТНЦ СО РАН).

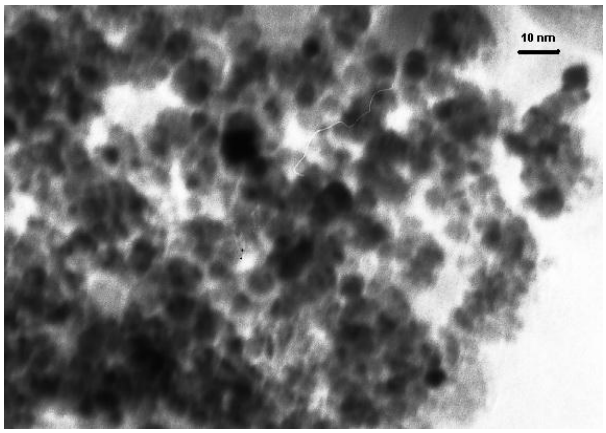


Рис. 2. Электронная микрофотография частиц магнетита (по данным ОСМ ТНЦ СО РАН).

Методы:

1. Приготовление суспензии немодифицированных наноразмерных частиц магнетита для внутривенного введения.

Навеску сухого нанопорошка магнетита растворяли в водно-солевом стабилизирующем растворе, содержащем хлорид натрия, натрия цитрат и динатриевую соль 4-(2-гидроксиэтил)пиперазин-1-этансульфониевой кислоты. Полученную суспензию подвергали сонификации на ультразвуковом дезинтеграторе в течение 30 мин, для разрушения агрегатов наночастиц, которые образуются при их хранении. Раствор после дезинтеграции подвергали центрифугированию в гравитационном поле 500 g, в течение 5 мин, с целью осаждения агломератов наноразмерных частиц.
Супернатант отбирали автоматической пипеткой и фильтровали через поликарбонатные фильтры с диаметром пор – 100 нм под избыточным давлением аргона, после чего использовали для исследования.

2. Приготовление суспензии липосом и магнитолипосом на основе наноразмерных частиц магнетита для внутривенного введения методом экструзии.

Для получения мультиламеллярных везикул использовали метод обращения фаз. Липиды (1,2-дипальмитоил-*sn*-глицеро-3-фосфохолин (DPPC), 1,2-дистеароил-*sn*-глицеро-3-фосфохолин (DSPC), Lipoid GmbH, Германия), 1,2-дистеароил-*sn*-глицеро-3-фосфоэтаноламин-N-[метокси(поли-этиленгликоль)-2000] аммониевая соль (DSPE-PEG-2000) и холестерин (Avanti Polar Lipids, Inc., США) растворяли в 40 мл хлороформа и переносили в сухую круглодонную колбу, которую соединяли с роторным испарителем (ИР-1М2). С целью предотвращения окисления липидов добавляли α-токоферола ацетат. В течение 40 мин на водяной бане (при температуре 56°С) отгоняли хлороформ, в результате происходило образование липидной плёнки. Пленку ресуспендировали добавлением 10 мл хлороформа и вновь отгоняли на роторном испарителе. Процедуру повторяли трижды.
Дипальмитоилфосфатидилхолин (DPPC) - 103,98 мг.
Дистеароилфосфатидилхолин (DSPC) - 12,44 мг.
Дистеароилфосфатидилэтаноламин-ПЭГ-2000 (DSPE-PEG-2000) - 0,88 мг.
Холестерин (Chol) - 1,22 мг.

α-токоферола ацетат (α-ТА) - 1,48 мг.
Всего липидов 120 мг.
Молярные соотношения компонентов липосомальной мембраны:
DPPC : DSPC : Chol : DSPE-PEG-2000 : α-ТА = 9 : 1 : 0,2 : 0,02 : 0,2 [Тазина, 2010].
Для получения магнитолипосом образовавшуюся липидную пленку гидратировали 15 мл суспензии наноразмерных частиц магнетита (см. п.1).

Суспензию мультиламеллярных везикул и наночастиц перемешивали с помощью стеклянных шариков, на вращающемся роторе, затем вносили с помощью шприца в рабочую камеру экструдера Avanti Mini-Extruder (Avanti Polar Lipids, Inc., США).

При получении полых липосом липидную пленку гидратировали 15 мл стабилизирующего раствора (см. п.1).
Образовавшуюся после гидратации суспензии экструдировали через поликарбонатные фильтры Costar (Canada) с размером пор 200 нм при температуре 50 °С под избыточным давлением (15 атм.) аргона. Содержание липида в полученной эмульсии – 8 мг/мл.

Свежеприготовленную суспензию липосом и магнитолипосом подвергали стерилизующей фильтрации под давлением через нейлоновые мембранные фильтры с размером пор 0,22 мкм (Pall Corporation, США).

3. Концентрацию железа в суспензии определяли рентгено-флуоресцентным методом (Quant'X, Thermo Scientific, Швейцария) и методом атомно-эмиссионной спектрометрии (iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific, Великобритания), с последующим пересчетом на концентрацию магнетита.

4. Распределение частиц по размерам в суспензии проводили методом динамического светорассеяния на лазерном анализаторе размерности Zetasizer nano zs (Malvern Instruments, Великобритания).

5. Форму и структуру частиц в суспензии устанавливали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100 CX II (JEOL, Япония).

Выводы

1. Методом экструзии получены магнитолипосомы на основе немодифицированных наноразмерных частиц магнетита.
2. Магнитолипосомы представлены мультиламеллярными липосомами, в полости которых распложены свободные частицы магнетита и их агломераты.
3. Экструзия через поликарбонатные фильтры (d=200 нм) обеспечивает относительную однородность полученных магнитолипосом, которые имеют относительно узкое распределение по размерам.
4. Концентрация магнетита в суспензии магнитолипосом составляет 5 мг/мл.

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ БУРОГО УГЛЯ

Т.С. Уразова[1], студент, А.Л. Бычков[2], к.х.н., О.И. Ломовский[2], д.х.н., проф
[1]Новосибирский государственный университет,630090,Новосибирск,ул.Пирогова, 2,
[2]Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, тел 8(913)707-9505
E-mail: urazovatanya@mail.ru; bychkov_a@solid.nsc.ru

Гуминовые кислоты (ГК) являются сложными полифункциональными высокомолекулярными органическими соединениями почвы, торфа и бурого угля, не имеющими постоянного химического состава и играющими важную роль в процессах трансформации и транспорта неорганических соединений в природных системах [1]. Одновременно с этим гуминовые кислоты являются неотъемлемой частью важнейших обменных процессов в биосфере и круговорота органического углерода на Земле. Амфифильный характер ГК обеспечивает их химическое связывание с различными неорганическими и полярными органическими соединениями; менее полярные органические соединения вступают с ними в неспецифические физические взаимодействия [2]. В связи с этим для борьбы с различными загрязнениями или ремидиации повреждённых почв представляется эффективным использование продуктов на основе гуминовых кислот.

На сегодняшний день существуют механохимические подходы к переработке природного сырья, в частности бурого угля – наиболее богатого источника гуминовых кислот, позволяющие значительно увеличивать выход водорастворимых гуминовых кислот [3, 4]. Однако на существующем уровне техники не решены проблемы с масштабным производством гуминовых препаратов, что обуславливает необходимость в дальнейшем развитии твердофазных механохимических методов извлечения и модификации структуры гуминовых веществ, добавлении дополнительного количества функциональных групп, обуславливающих сорбционные свойства.

Целью данной работы являлась механохимическая модификация структуры гуминовых кислот бурого угля и получение образцов сорбентов, обогащённых необходимыми функциональными группами

Механохимическую обработку исследуемого бурого угля проводили в лабораторном активаторе АГО-2 при расчётном ускорении мелющих тел 200 м/с^2 и времени обработки 2 минуты. В качестве реагентов использовали гидроксид натрия (щелочной реагент, классически используемый в работах с гуминовыми кислотами), и перкарбонат натрия $Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$ (новый щелочно-окислительный реагент, модифицирующий структуру гуминовых кислот).

Механическая активация, как со щелочным, так и с окислительным реагентом, приводит к увеличению выхода гуминовых кислот (таб. 1). По содержанию функциональных групп, определённому потенциометрическим титрованием, можно судить о зависимости химической структуры ГК от условий механохимической обработки.

При обработке угля с гидроксидом натрия происходит классическое образование гумата натрия без образования новых функциональных групп [4, 5]. В результате обработки угля с перкарбонатом натрия увеличивается содержание

фенольных и карбоксильных функциональных групп, что придаёт полученному материалу повышенную сорбционную ёмкость по отношению к тяжёлым металлам.

Таблица 1

Содержание гуминовых кислот и функциональных групп в исходном угле и продуктах механохимической обработки

Образец	Содержание ГК, %	Содержание функциональных групп, ммоль/г	
		фенольные	карбоксильные
Исходный уголь	23,6 ± 0,4	10,0 ± 0,9	3,1 ± 0,4
Гумат натрия	59,6 ± 1,1	8,0 ± 0,9	4,8 ± 0,5
Окисленный гумат натрия	72 ± 3	7,7 ± 0,8	6,3 ± 0,7

Методом эксклюзионной гель-хроматографии показано, что механохимическая обработка при использованных условиях не приводит к значительному изменению молекулярно-массового распределения (ММР) гуминовых кислот (рис. 1), часто наблюдаемому в механохимии полимеров при более интенсивных режимах обработки.

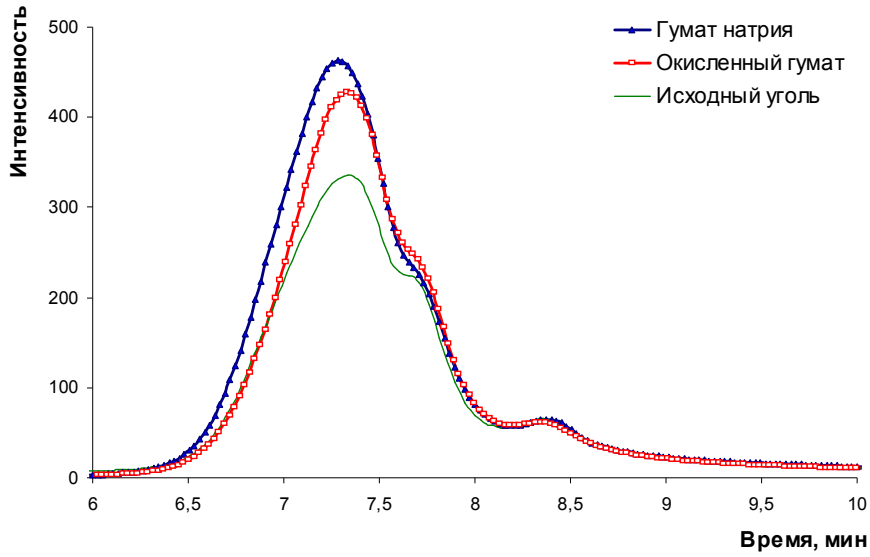


Рис. 1. ММР гуминовых кислот исходного угля и продуктов механохимической обработки

Полученные сорбенты показали высокую эффективность при связывании тяжёлых металлов (Cd, Cu, Cr, Zn, Pb) в условиях лабораторного и натурного экспериментов [6].

Список литературы

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. / Изд-во МГУ, М., 1990, 325с.
2. Пройдаков А.Г. Гуминовые кислоты из механообработанных углей // Химия твердого топлива. – 2009. – №1. – С.13-19

3. Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. Механохимическая обработка верхового торфа // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С.55-60.
4. Юдина Н.В., Тихова В.И. Структурные особенности гуминовых кислот торфов, выделенных разными способами // Химия растительного сырья. – 2003. – № 3. – С.29-34.
5. Ломовский О.И., Иванов А.А., Рожанская О.А., Юдина Н.В., Королев К.Г. Изменение состава и свойств водорастворимых компонентов торфа при механохимической обработке // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 3. – С.355-361.
6. Urazova T.S, Bychkov A.L., Lomovsky O.I. Mechanochemical Modification of Humic Acids to Create Microreator Particles Absorbing Inorganic Pollution // Second International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies "Natural and engineered nanoparticles in clean water and soil technologies" (Moscow, Russia, October 29 – November 2, 2012) : book abstr. – Moscow, 2012. – P. 77

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТА НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ ОТ СТАРЕНИЯ И УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

В.В. Коробочкин, д.т.н., проф. Н.В. Усольцева, инженер
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: usoltseva.nv@mail.ru

Известно, что состав и структура материала зависят не только от способа его получения, но и в значительной степени определяются физико-химическими процессами, протекающими при старении. В тоже время на стадии термообработки структура материала может изменяться как за счет термического воздействия, так и вследствие влияния условий проведения процесса термообработки (инертная среда, повышенное или пониженное давление).

В работе представлены результаты исследования продукта совместного неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия [1]. Для оценки влияния старения под раствором и сушки при давлении ниже атмосферного на продукт электролиза использовался рентгенофазовый анализ.

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа серии образцов, условия получения которых приведены ниже.

1. Старение под раствором до образования карбонатов (~ 20 суток), сушка на воздухе и в печи при 110 °С (**I**).
2. Старение под раствором в течение 50 суток:

а) сушка осадка на воздухе и в печи при 110 °С (**II**);

б) длительное осаждение из стабильной суспензии, сушка на воздухе и в печи при 110 °С (**III**).

3. Старение под раствором, сушка на воздухе и в печи при 150 °С (**IV**).
4. Старение под раствором, сушка под давлением 3-5 кПа (**V**).

Независимо от условий старения и термообработки образцы состоят из гидрата двойного карбоната меди-алюминия (Cu-Al/LDH), оксида меди (II) и бемита [2].

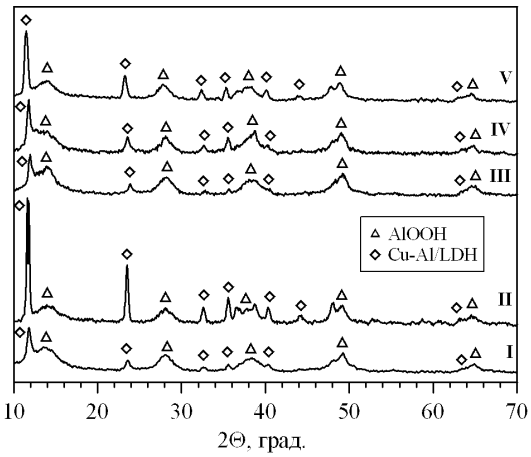


Рис. 1. Рентгенограммы продукта неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия

Несмотря на постоянство фазового состава смещение рефлексов Cu-Al/LDH относительно значений, приведенных в базе данных, свидетельствует о влиянии условий как старения, так и термообработки на структуру материала.

Смещение характерно для всех рефлексов Cu-Al/LDH. Поскольку различие более выражено для рефлекса с максимальной интенсивностью, на рис. 2 представлены фрагменты рентгенограмм в том интервале удвоенных углов отражения (11…13°), где прописывается указанный рефлекс. Вертикальная пунктирная линия соответствует справочным данным.

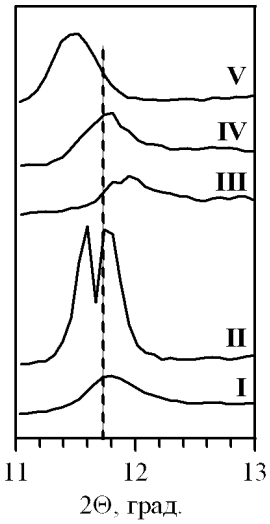


Рис. 2. Рентгенограммы в интервале 2θ 11…13°

Полагаем, что за смещение рефлексов, то есть увеличение или уменьшение межплоскостного расстояния, ответственно электростатическое взаимодействие между гидроксильными слоями и анионами, расположенными между слоями [3]. Интенсивность этого взаимодействия определяется, в том числе, количеством указанных ионов. Поскольку условия приготовления образцов слабо влияют на карбонат-ионы, отклонение межплоскостного расстояния обусловлено изменением толщины гидроксильного слоя.

Хранение продукта электролиза под раствором в течение времени, достаточного для полной его отмывки от ионов электролита и для протекания до конца процесса образования Cu-Al/LDH (**I**), позволяет получать продукт, в состав которого входит Cu-Al/LDH с параметрами, соответствующими справочным данным. Старение продукта электролиза в течение более длительного периода времени (**II**) приводит к частичной дегидратации, ослаблению взаимодействия гидроксильного слоя и карбонат-ионов, как следствие, к расщеплению рефлекса с появлением пика, соответствующего большему значению межплоскостного расстояния. Элементы структуры с большим значением межплоскостного расстояния, относительно стандартного, обладают пониженной термостойкостью. При термообработке они разрушаются в первую очередь. В результате не наблюдается расщепление наиболее интенсивного пика и смещение остальных пиков (**IV**).

Стабилизация суспензии продукта электролиза (**III**) происходит из-за электростатического отталкивания частиц в растворе и большой толщины двойного электрического слоя. В таком случае значительное количество воды и гидроксильных ионов присутствует не только на поверхности частиц, но и входит в их структуру. Дополнительный гидроксильный покров усиливает взаимодействие слоев с карбонат ионами и уменьшает межплоскостное расстояние. На рентгенограмме это проявляется смещением рефлексов в сторону больших значений 2θ.

Если сушка при атмосферном давлении приводит к разрушению элементов структуры с увеличенным значением межплоскостного расстояния, то сушка при пониженном давлении, наоборот, способствует их образованию (**V**).

Список литературы

1. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы в неравновесных условиях // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (1). – С. 143–147.
2. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59–63.
3. Developments in Clay Science. V. 1. Handbook of Clay Science. Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier Science, 2006. – 1224 p.

СИНТЕЗ РАЗЛИЧНЫХ АРИЛИОДОКСОЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.Э. Чаусова, студент гр. 4ГМ11
Научный руководитель: М.С. Юсубов, д.х.н., проф., Р.Я. Юсубова, к.х.н., доц.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
E-mail: happybear.nastya@mail.ru

Исследования в области химии поливалентного иода начались еще 1983, а за последние два десятилетия резко возрос интерес к этим соединениям благодаря их экологически мягким и селективным окислительным способностям. Все чаще данные соединения стали использовать в органическом синтезе не только как субстраты и реагенты для различных реакций, но даже иногда и в качестве катализаторов. Соединения поливалентного иода катализируют различные реакции окисления, такие как окисление спиртов, α-окисление кетонов, окислительная спироциклизация фенолов и т.д.[1]

В нашей работе в качестве соединений поливалентного иода используются иодониевые соли. Как известно, стабильные иодониевые соли нашли многочисленное практическое применение в химии, например, как катионные фотоинициаторы в химии полимеров или как биологически активные соединения.

В данной работе описывается метод пара-селективного получения замещенных арилиодоксолов с использованием иодониевых солей, а также дальнейшее использование полученных соединений.

Используемый нами метод позволяет, не выделяя иодониевую соль, вводить ее в реакцию получения замещенных арилиодоксолов, т.к. некоторые иодониевые соли бывают нестабильны на воздухе, что могло значительно затруднить выделение продуктов реакции.[2]

Схема и механизм реакции получения арилиодоксолов представлены на рисунке 1.

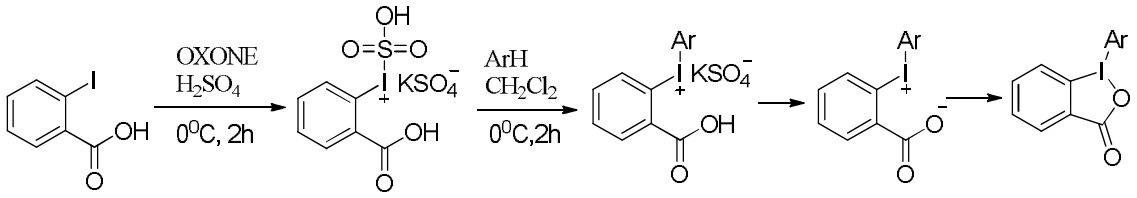


Рис. 1. Метод получения арилиодоксолов

Синтез включает в себя две важных стадии: на первой стадии происходит образование иодониевых солей, что достигается с помощью окисления субстрата OXONE-ном, а на второй стадии происходит образование соответствующих арилиодоксолов, чего мы добиваемся, экстрагируя продукт метиленом хлористым, а остальные реагенты остаются в водной среде. Таким образом данная методика также позволяет сократить к минимуму проблему выделения продукта.

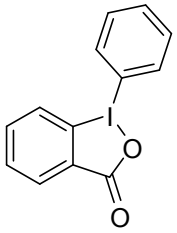
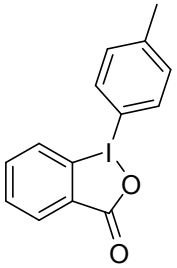
Данный синтез проводится с использованием сильного окислителя OXONE ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$), который является стабилизированным, нетоксичным и безопасным в обращении окислителем.

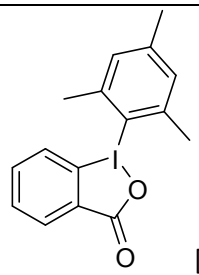
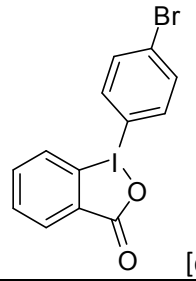
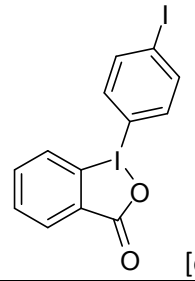
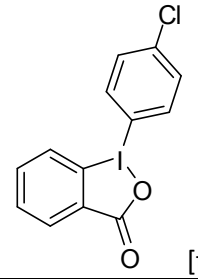
Селективное пара-замещение возможно вследствие стерического эффекта, который приводит к возникновению псевдотреугольной бипирамидальной геометрии, в результате которой возникает Т-образный угол, что влечет за собой возможность замещения атома исключительно в пара-положении.[3]

Таким образом структуры полученных арилиодоксолов, а также их выходы приведены в таблице 1. Структура данных соединений подтверждена методом ЯМР ^1H.

Таблица 1

Выходы и структура полученных арилиодоксолов

Продукт	**Выход, %**
 [a]	86
 [b]	67

 [c]	62
 [d]	44
 [e]	57
 [f]	43

Данные арилиодоксолы были получены для проведения реакций этерификации, но мы столкнулись с проблемой того, что в одну стадию этерификация не проходит. Именно поэтому сначала мы решили провести функционализацию полученных соединений поливалентного иода. Схема реакции приведена на рисунке 2.

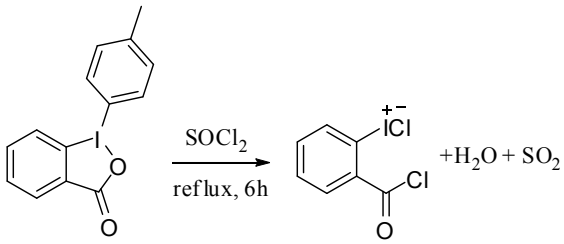


Рис. 2. Метод функционализации арилиодоксолов

На данный момент проведены реакции функционализации с продуктами [c] и [b]. Реакция с продуктом [b] не прошла, возможно из-за стерических эффектов, а с продуктом [c] реакция проведена успешно.

В дальнейшем планируется функционализация и этерификация всех полученных арилиодоксолов.

Список литературы

1. Ishihara K., Uyanik M. Chem.Commun., 2009, 2086-209
2. Zhdankin V.V. J. Org. Chem., 2010, 3170-3201
3. Zhdankin V.V., Stang P.J. Chem. Rev., 2008, (108), 5327-5335
4. Zhdankin V.V., Stang P.J. Chem. Rev., 2002, (102), 2523–2584

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА ИЗ ОТХОДОВ СИБАЙСКОГО ФИЛИАЛА УЧАЛИНСКОГО ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА

Д.В. Четверикова, м.н.с., С.П. Четвериков, д.б.н., с.н.с., М.Д. Бакаева, к.б.н., с.н.с.
Институт биологии УНЦ РАН, 450054, г. Уфа, пр.Октября,69,
тел. (347)235-57-83
E-mail:biolab316@yandex.ru

Истощение запасов богатых металлами руд Урала является серьезной проблемой, которую можно решить с использованием некондиционных руд и отходов флотационного обогащения, в огромных количествах накопленных в отвалах и карьерах на территории горно-обогатительных комбинатов (ГОК). В некоторых из них концентрация цинка достигает величин, характерных для бедных руд. Из отвалов с отходами обогащения медь, цинк, железо и другие металлы проникают в окружающие экосистемы вместе с пылью и высоко минерализованными водами [1, 2]. Большой подвижностью в почве отличаются соединения цинка. Поэтому разработка технологий вторичного использования отходов обогащения, позволяющих снизить в них концентрацию металлов, является актуальной проблемой экологической биотехнологии [3-5].

Целью работы был подбор оптимального режима биологического выщелачивания отходов флотационного обогащения сульфидных медно-цинковых руд в перколяционных колонках.

В качестве субстрата для выщелачивания служили образцы отработанных медно-цинковых руд из хвостов флотационного обогащения Сибайского филиала Учалинского ГОК имеющие в своем составе: 79% пирротина и пирита, 20% кварца, 1% халькопирита, сфалерита – следы. Средний размер частиц составлял 12 - 100 мм. Для биологического выщелачивания отходов использовали бинарную культуру ацидофильных литоавтотрофных микроорганизмов, включающую в себя представителей родов *Acidithiobacillus* и *Ferroplasma* и поддерживаемые в коллекции микроорганизмов Института биологии УНЦ РАН.

Лабораторная перколяционная установка представляла собой набор колонок, в которые помещалась отработанная руда (по 5 кг в каждую). Через них пассивно фильтровался выщелачивающий раствор, содержавший (мг/л): $(NH_4)_2SO_4$ – 132, $(MgCl_2)\times 6H_2O$ – 53, $CaCl_2\times 2H_2O$ – 147, KH_2PO_4 – 27. Опыты на перколяционной установке были поставлены в двух режимах: «затопления», когда скорость подачи раствора обеспечивала постоянное нахождение руды под слоем жидкости, и

«смачивания» с меньшей скоростью подачи раствора, приводящей лишь к смачиванию руды. Другим варьируемым фактором было соотношение по массе твердой фазы (Т) и выщелачивающего раствора (Ж) (табл. 1).

Таблица 1

Варианты опыта биологического выщелачивания отходов флотации в перколяционной установке

Вариант	Режим	Соотношение фаз Т:Ж
I	«затопление»	1:2
II		1:3,5
III		1:5
IV	«смачивание»	1:2
V		1:3,5
VI		1:5

Концентрации цинка в периодически отбираемых пробах измеряли на атомно-абсорбционном спектрофотометре КВАНТ – 2А (Россия). Численность бактерий определяли по таблицам Мак-Креди после посева в серии разведений на жидкую селективную питательную среду 9К [6].

Из флотационных отходов Сибайского филиала Учалинского ГОК максимальный выход цинка был зарегистрирован в вариантах опыта III и VI, где масса руды относилась к массе выщелачивающенго раствора 1:5 (рис. 1). В них было извлечено 98% и 95% цинка от его количества в отходе. В варианте II в раствор выделялось 89% цинка, V – 87 % цинка. В установках I и IV в раствор переходило 76% и75% цинка, соответственно. Таким образом, глубина извлечения цинка из флотационного отхода зависела от объема использованного выщелачивающего раствора, но почти не зависела от режима подачи.

Скорость поступления цинка в выщелачивающий раствор менялась в процессе эксперимента. Она была выше в первые 10 суток и существенно снижалась впоследствии. По-видимому, металлы в отходах обогащения Сибайского филиала Учалинского ГОК находились в доступной для микроорганизмов форме. Варианты опыта IV - VI с меньшей скоростью подачи выщелачивающего раствора характеризовались более медленным и постепенным выделением цинка по сравнению с вариантами аналогичными по объему раствора, но с более высокой скоростью его фильтрации.

В течение эксперимента с периодичностью трое суток определялась численность микроорганизмов в выщелачивающем растворе. На 7 сутки опыта в I и V установке она составляла порядка 10^1 клеток/мл, в IV и VI – 10^2 клеток/мл, во II $6 \cdot 10^2$ клеток/мл. Максимальный на 7 сутки микроорганизмов наблюдался в установке III и составлял порядка 10^3 КОЕ/мл. На протяжении эксперимента наблюдалось увеличение численности микроорганизмов в жидкой фазе, и к 21 суткам их титр достиг 10^9 клеток/мл во всех вариантах опыта кроме V и VI, в которых титр был выше и составлял 10^{10} клеток/мл. Существенные отличия в скорости размножения железоокисляющих бактерий были зафиксированы, в основном, в первые десять дней эксперимента. В дальнейшем размножение микроорганизмов замедлялось, по-видимому, под действием накапливающихся в растворе солей и их численность выравнивалась. Сопоставление динамики численности литотрофных микроорганизмов и динамики накопления металлов в

растворе позволяет заключить, что период интенсивного накопления цинка в растворе совпадал с интенсивным размножением в нем микроорганизмов.

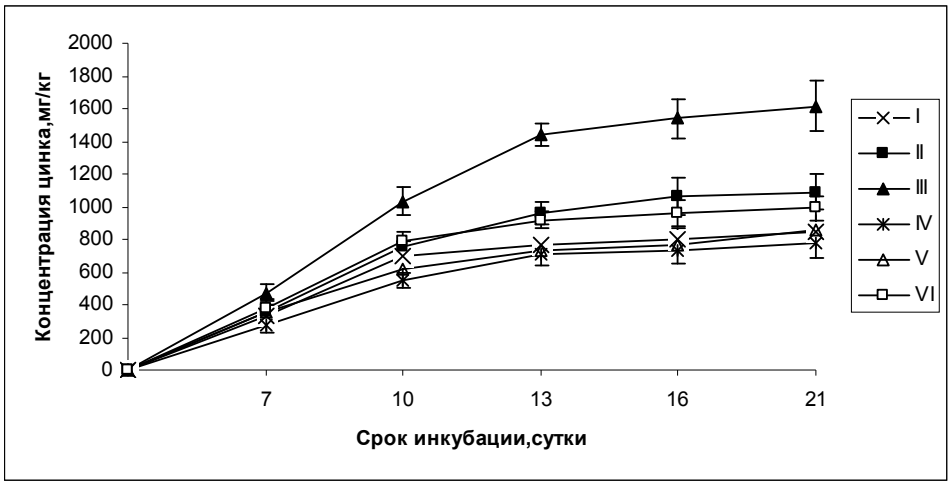


Рис. 1. Содержание ионов цинка в растворах биологического выщелачивания отходов Сибайского филиала Учалинского ГОК в перколяционных установках

Таким образом, при биологическом выщелачивании отходов флотации Сибайского филиала Учалинского ГОК лучшие результаты были получены при объеме проливаемой жидкости по отношению к руде 1:5. В этих вариантах опыта были зарегистрированы высокий выход цинка и скорость накопления микроорганизмов в растворе. Скорость подачи выщелачивающего раствора оказывала гораздо меньшее влияние на эти параметры. Полученные результаты могут быть использованы при разработке опытно-промышленной технологии биологического выщелачивания отходов флотации Сибайского филиала Учалинского ГОК.

Список литературы

1.Семенова И.Н., Рафикова Ю.С., Ильбулова Г.Р. Воздействие предприятий горнорудного комплекса Башкирского Зауралья на состояние природной среды и здоровье населения прилегающих территорий // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 1 – С. 29 - 34.

2. Хабиров И.К., Батанов Б.Н., Габбасова И.М., Асылбаев И.Г., Якупов И.Ж. Влияние горнорудного комплекса Зауралья на химический состав почв // Вестник ОГУ. – 2007. – № 1. – С. 111 – 114.

3. Заулочный П.А., Булаев А.Г., Савари Е.Е., Пивоварова Т.А., Кондратьева Т.Ф. Двухстадийный процесс бактериально-химического окисления упорного пиритно-арсенопиритного золотосодержащего концентрата// Биотехнология. - 2011. - № 3. - С.40-49.

4. Рыльникова М.В., Радченко Д.Н., Милкин Д.А. Исследование процессов выщелачивания ценных компонентов из текущих хвостов обогащения медно – колчеданных руд // Горный информационно – аналитический бюллетень. – 2010. – № 2. – С. 256 – 268.

5. Славкина О.В., Фомченко Н.В., Бирюков В.В. Исследование бактериального выщелачивания медно-цинкового рудного концентрата 2. Влияние

технологических параметров второй стадии процесса на кинетику выщелачивания цинка // Биотехнология. – 2004. – № 6. – С.54 – 62.
6. Практикум по микробиологии: учебное пособие для высших учебных заведений / Под ред. А.И. Нетрусова. – М: Академия, 2005. – 608 с.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Е.Г. Шаполова, О.И. Ломовский, д.х.н., проф.
Институт химии твердого тела СО РАН, 630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18,
НОЦ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии», НГУ, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, тел. (383) 332-40-02
E-mail: shapolova@solid.nsc.ru

Дигидрокверцетин является эталонным антиоксидантом и обеспечивает защитные свойства организма, участвует в процессах регенерации, усиливает действие многих полезных веществ. Область использования этого соединения в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности непрерывно расширяется. Недостаток данного соединения является малая растворимость – 1 г/л, которая сказывается на биодоступности соединения. Связи с этим актуален поиск методов увеличения растворимости дигидрокверцетина.

Для решения данной проблемы был использован механохимический подход, заключающийся в получения композиций биологически активного соединения с органическими и неорганическими носителями. Использование вещества носителя позволяет получить стабилизированное высокодисперсное состояние, что в свою очередь способствует ускорению растворения малорастворимых соединений. В некоторых случаях непосредственно в процессе механической обработки протекает взаимодействие между компонентами с образованием молекулярных комплексов. Наибольшее распространение в практике в качестве комплексообразователей получили полимеры, содержащие карбоксильные или гидроксильные группы: целлюлоза, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, хитозан. В работе [1] в качестве вспомогательных соединений для получения композиции с дигидрокверцетином выбраны органические полимеры: арабиногалактан, гидроксиэтилкрахмал.

В данной работе в качестве вспомогательного вещества выбран аморфный диоксид кремния, который представляется перспективным соединением для формирования композитных структур механохимическим методом. Это связано с тем, что в ходе механической обработки в нем образуется ряд активных центров различной природы, способных к химическому взаимодействию [2]. Использование диоксида кремния при создании композиций лекарственных веществ освещено в работах [3, 4]. Так механохимическое взаимодействие пироксикама с диоксидом кремния приводит к увеличению растворимости лекарственного вещества, что дает возможность уменьшить терапевтическую дозу. Стабилизацию лекарственного вещества в метастабильном состоянии обеспечивает его взаимодействие с поверхностью оксида кремния на границе раздела фаз [5].

Для проведения взаимодействия дигидрокверцетина и диоксида проводили механическую обработку в планетарной мельнице АГО-2. Условия механической обработки время обработки 2 минуты, ускорение мелющих тел 20 g, массовое соотношение реагентов 1:10 (дигирокверцетин – диоксид кремния). В данных условиях не происходит деградации дигидрокверцетина, о чем свидетельствуют данные метода ВЭЖХ.

В работе [6] приводятся данные о возможном образовании комплекса при взаимодействии дигидрокверцетина с диоксидом кремния в щелочной среде (дигидрокверцетин взаимодействует в виде аниона). Доказательством, по мнению авторов, является изменения полосы хромонового фрагмента λ_{max} 290 нм как по интенсивности, так и по ее положению изменения в области 200–240 нм и 320–330 нм. При растворении композиции, полученной механохимическим способом, также происходит значительное изменение соотношения интенсивности пиков. Нечеткое плечо превращается в ярко выраженный пик с батохромным смещением примерно на 10 нм.

О взаимодействии дигидрокверцетина и диоксида кремния на стадии механической обработки свидетельствуют данные, полученные с использованием электронной люминесценции и ИК спектроскопии, а так же кинетика растворения диоксида кремния из композита.

При механической обработке дигидрокверцетина с диоксидом кремния происходит изменение люминесценции дигидрокверцетина, что говорит об изменении химического состояния, возможном поверхностном взаимодействии с диоксидом кремния (рис. 1). Чистый диоксид кремния прозрачен в данной области измерений. Происходит появление нового пика на 480 нм с высокой интенсивностью, пик на 560 нм частично сохраняется, о чем свидетельствует асимметричность нового пика в длинноволновой области.

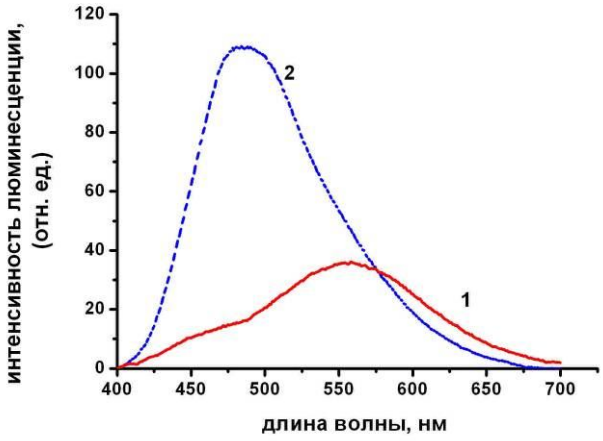
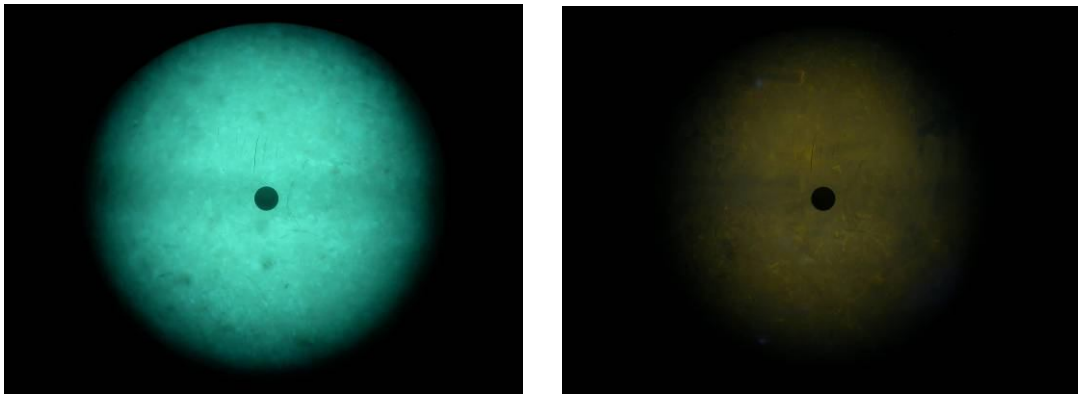


Рис 1. Характерные спектры люминесценции: 1 –механически активированный дигидроквецетин, 2 – совместно механически активированные дигидрокверцетин и диоксид кремния

На фотографиях частиц дигидрокверцетина и механокомпозита исследуемые области имеют различный цвет (рис. 2). В механокомпозите присутствуют в основном желтые области с голубыми фрагментами, которые аналогичны для механически обработанного чистого дигидрокверцетина. Разная люминесценция частиц свидетельствует об изменении химического состояния.



1 2

Рис.2. Фотографии порошков: 1 – механически активированного дигидрокверцетина, 2 – дигидрокверцетина с силикагелем после обработки в планетарной мельнице (2 минуты).

В ИК-спектре композита так же наблюдается ряд изменений: происходит смещение пика соответствующего колебаниям ν (Si-OH), появление новых пиков в области 658 и 680 $см^{-1}$. Новые пики в данной области характерны для комплексов дигидрокверцетина с металлами.

Таким образом, на стадии механической обработки происходит поверхностное взаимодействие, которое приводит к получению систем, характеризующихся повышенной растворимостью (рис. 3, таб.1).

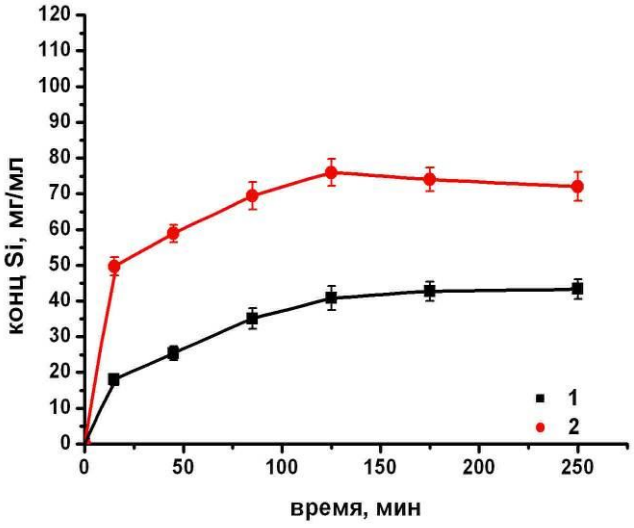


Рис. 3. Кинетические кривые растворения диоксида кремния: 1 – механически активированного, 2 – механически активированного с дигидрокверцетином.

Максимальная разница в концентрациях водорастворимых форм кремния наблюдается в начальный период времени растворения, что свидетельствует о прохождении взаимодействия реагентов именно на стадии механической обработки.

Для измерения растворимости дигидрокверцетина применяли два метода: аналитическое определение растворенной формы спектрофотометрическим методом и измерение концентрации ВЭЖХ-методом.

ВЭЖХ-анализ дает относительные концентрации, однако исходя из соотношения площадей пиков, можно установить, насколько изменяется

концентрация при механической активации. Площадь пика для исходного соединения составляет 19 от.ед., площадь для механически активированного – 21, для дигидрокверцетина из механокомпозина – 41 от.ед.

Таблица 1

Концентрация дигидрокверцетина в водно-спиртовом растворе через 10 минут после начала растворения

Образец	Концентрация, М
Исходный дигидрокверцетин	10^{-4}
Механически обработанный дигидрокверцетин	$1{,}2*10^{-4}$
Дигидрокверцетин, обработанный с диоксидом кремния	$2*10^{-4}$

Данные, полученные с помощью метода ВЭЖХ и спектрофотометрического анализа, хорошо согласуются между собой. Как видно из приведенных данных, аморфизация при механической активации влияет на растворение дигидрокверцетина незначительно, в то время как механохимическое взаимодействие с диоксидом кремния приводит к увеличению растворимости более чем в 2 раза.

Таким образом, за счет механохимического взаимодействия дигидрокверцетина и аморфного диоксида кремния с образованием поверхностных комплексов получены композиции, характеризующиеся повышенной растворимостью и биологической доступностью. Такие композиции обладают большой эффективностью воздействия, что позволяет снизить дозы дигидрокверцетина и сократить затраты при производстве препаратов в фармацевтической и косметической промышленности.

Список литературы

1. Душкин А.В., Метелева Е.С., Чистяченко Ю.С. Халиков С.С. Механохимическое получение и свойства твердых дисперсий, образующих водорастворимые супрамолекулярные системы // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 1. – С. 741-749.
2. Хайнике Г. Трибохимия: пер. с англ. − М.: Мир, 1987. − 584 с.
3. Colombo I., Grassi G., Grassi M. Drug mechanochemical activation // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2009. – V. 98. – N. 11. – P. 3961-3986.
4. Watanabe T., Hasegawa S., Wakiyama N., Kusai A., Senna M. Comparison between polyvinylpyrrolidone and silica nanoparticles as carriers for indomethacin in a solid state dispersion // Int. J. Pharm . – 2003. – V. 250. – P. 283-286.
5. Шахтшнейдер Т.П., Мызь С.А., Михайленко М.А., Дребущак Т.Н., Дребущак В.А., Федотов А.П., Чесалов Ю.А., Медведева А.С., Болдырев В.В. Нанокомпозиты пироксикама с неорганическими оксидами // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16. – № 4. – С. 465-472.
6. Kostyuk V.A., Potapovich A.I. Antiradical and chelating effects in flavonoid protection against silica-induced cell injury // Arch. Biochem. Biophys. – 1998. – V. 355. – N. 1. – P. 43-48.

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕТОДА ТЕРМОВОЛЬЮМЕТРИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ДВОЙНОГО ГИДРАТА ТРИБУТИЛФОСФИНОКСИДА С МЕТАНОМ

А. Е. Шубников
Новосибирский государственный университет
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
E-mail: artem.shubnikov@gmail.com

Клатратные гидраты это класс соединений включения, в которых каркас хозяина построен из молекул воды. Каждая молекула воды в клатратных гидратах связана водородными связями с четырьмя соседними, так же как и во льдах, образуя трехмерную тетрагональную решетку, в которой находятся полиэдрические полости молекулярных размеров. Вершинами полиэдров являются атомы кислорода, а ребрами — водородные связи. Упаковка молекул воды в каркасах клатратных гидратов менее плотная, чем для известных каркасов льдов (пустоты в каркасах известных модификаций льдов позволяют разместить только атомы гелия, неона либо молекулу водорода). Относительно большой размер полостей и, соответственно, низкая плотность упаковки, приводит к метастабильности пустого каркаса клатратных гидратов по отношению к существующим при аналогичных условиях льдам. Включение гостевых молекул в полости клатратных каркасов стабилизирует их за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий гость — хозяин и, вероятно, высокой энтропия молекул в полостях. Благодаря этим факторам, свободная энергия клатратного гидрата становится ниже, чем сумма энергий фаз компонентов, и фаза гидрата может существовать в широком *P*—*T* диапазоне. Тип образующегося гидратного каркаса определяется размером и формой гостевых молекул. В отдельных случаях молекула гостя может наблюдаться более сильное, нежели ван-дер-ваальсово, взаимодействие молекул гостя с гидратным каркасом. В работе [1] сообщается, что в некоторых случаях молекула-гость способна взаимодействовать с водой в жидкой фазе посредством водородных связей, однако при образовании клатратного гидрата эти связи разрушаются. Находясь в полости хозяина гостевые молекулы способны образовывать “мерцающие” водородные связи. Такие связи возникают на короткое время между атомом кислорода гостя и ближайшей молекулой воды каркаса.

Клатратные гидраты образованные соединениями, которые являются газами при обычных условиях, принято называть газовыми гидратами (гидраты метана, углекислого газа, этана, пропана). В ионных клатратных гидратах в качестве гостя выступает катион (реже — анион), а противоионы строят каркас хозяина совместно с молекулами воды. Заряд, который возникает в каркасе хозяина, в значительной степени делокализован, поэтому взаимодействие между гостевой и хозяйской подсистемами не имеет четко выраженной направленности и не вызывает сильных искажений в последней. В полуклатратных гидратах, также как и в ионных клатратах, гидрофильная часть молекулы-гостя встраивается в каркас хозяина, образуя с ним водородные связи. Гидрофобная и гидрофильная части молекул гостя связаны ковалентно (например, молекулы низкомолекулярных алкиламинов и спиртов), поэтому возникают локальные направленные взаимодействия между гостевой и хозяйской подсистемами, приводящие к значительному искажению каркаса хозяина [2]. Из-за этого существует огромное многообразие структур

полуклатратных гидратов. Существуют гидраты, в которых присутствуют два типа гостевых молекул. При достаточном различии в размерах молекул-гостей, разные типы полостей могут быть преимущественно заполнены разными типами гостей. Такие гидраты принято называть двойными (для двух типов гостя). Следует отметить, что в клатратных гидратах большие полости практически всегда полностью заполнены, а малые могут иметь переменное заполнение, что приводит к зависимости состава гидратов от условий синтеза [3].

В настоящее время актуальным является вопрос о возможности использования клатратных гидратов для хранения газов, транспортировки природного газа и водорода, а также для разделения газовых смесей, таких как метан — углекислый газ и метан — водород [4]. Получение и транспортировка гидратов в термодинамически стабильной форме неизбежно связаны с использованием пониженных температур (обычно 0 — + 5°C) и высоких давлений (в большинстве исследований до 20 МПа). Возможным способом «смягчения» этих условий является образование двойных гидратов (введение в гидрат третьего компонента, который обладает лучшими гидратообразующими свойствами). Соли тетраалкиламмониевых оснований являются перспективными добавками такого рода. Кристаллические структуры этих ионных клатратных гидратов содержат вакантные D-полости, в которые могут встраиваться молекулы газа с подходящими размерами. Таким образом, открывается возможность использования соединений данного класса в качестве материалов для хранения и транспортировки газов, а также в процессах разделения газовых смесей. В ряде работ было показано, что образуются двойные гидраты водород—фторид тетра-н-бутиламмония (**ТБАФ**) [5,6], водород — хлорид тетра-н-бутиламмония (**ТБАХ**) [7], водород — бромид тетра-н-бутиламмония (**ТБАБ**) [6,8], которые имеют более высокую термическую стабильность, чем гидрат водорода [9,10] или двойной гидрат водорода с тетрагидрофураном [11,12] (при равных давлениях для двойных гидратов фторида и бромида тетра-н-бутиламмония с водородом разложение происходило на 23°C выше, чем для гидрата с ТГФ). Кроме этого совсем недавно было установлено, что образуются двойные гидраты ТБАФ [13], ТБАБ [14,15,16] с углекислым газом, а также найдено, что ТБАХ образует с углекислым газом гидрат с температурой разложения, заметно превосходящей температуру разложения гидрата углекислого газа при тех же давлениях [17].

В каркасе гидрата трибутиофосфиноксида (**ТБФО**) содержится наибольшая из известных для ионных клатратных гидратов и полуклатратных гидратов доля вакантных D-полостей [18], что делает эту систему особенно интересной для изучения.

В данной работе сделана попытка установить содержание метана в двойном гидрате ТБФО и метана и установить перспективность ТБФО как вспомогательного компонента на предмет использования его для повышения термической устойчивости газовых гидратов при хранении и транспортировке природного газа и водорода, а также в процессах разделения газовых смесей.

Определение состава газовых гидратов до сих пор является достаточно сложной экспериментальной задачей. Основным аналитическим методом, используемым в данной работе, является термовольюметрия. Этот метод уже несколько лет успешно используется для аналитических определений состава гидратов в лаборатории клатратных соединений ИНХ СО РАН. К сожалению, до настоящего времени серьезная метрологическая характеризация данного метода не

проводилась, в том числе и в связи с отсутствием для данного метода (в приложении к газовым гидратам) каких-либо первичных стандартов. В настоящей работе сделана попытка получить и охарактеризовать образцы гидрата метана, которые можно было бы использовать в качестве первичного стандарта для анализа газовых гидратов методом термовольюметрии, а также провести метрологическую характеризацию этого метода.

Автор благодарит научного руководителя д.х.н. Манакова А. Ю.

Список литературы

1. Ripmeester J.A., Ratcliffe C.I. Solid state NMR spectroscopy // In Comprehensive Supramolecular Chemistry. – 1996. – V. 8. – P. 323–381.
2. Jeffrey G.A. Water structure in organic hydrates // Acc. Chem. Res. – 1969. – V. 2. – N 11. – P. 344-352.
3. Comprehensive supramolecular chemistry / Atwood J.L., Davies J.E.D, MacNicol D.D., Vogtle F. – Oxford: Pergamon Press, 1996. _ V. 1–10.
4. Milkov A.V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? // Earth-Science Reviews. – 2004. – V. 66. –N 3. – P. 183-197.
5. Sakamoto J., Hashimoto S., Tsuda T., Sugahara T., Inoue Y., Ohgaki K. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on hydrogen + tetra-n-butylammonium fluoride semi-clathrate hydrates // Chem. Eng. Sci. – 2008. – V. 63. – P. 5789-5794.
6. Chapoy A., Anderson R., Tohidi B. Low-pressure molecular hydrogen storage in semi-clathrate hydrates of quaternary ammonium compounds // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – P. 746-747.
7. Makino T., Yamamoto T., Nagata K., Sakamoto H., Hashimoto S., Sugahara T., Ohgaki K. Thermodynamic stabilities of tetra-n-butylammonium chloride + H_2, N_2, CH_4, CO_2 or C_2H_6 semiclathrate hydrate systems. J. Chem. Eng. Data. – 2010. – V. 55. – P. 839-841.
8. Hashimoto S., Sugahara T., Moritoki M., Sato H., Ohgaki K. Thermodynamic stability of hydrogen + tetra-n-butylammonium bromide mixed gas hydrate in nonstoichiometric aqueous solutions // Chem. Eng. Sci. – 2008. – V. 63. – P. 1092-1097.
9. Dyadin Y.A., Larionov E.G. , Manakov A.Y., Zhurko F.V., Aladko E.Y., Mikina T.V., Komarov V.Y. Clathrate hydrates of hydrogen and neon // Mendeleev Communications. – 1999. – V. 9. – N 5. – P. 209-211.
10. Dyadin Y.A., Larionov E.G., Aladko E.Y., Manakov A.Y., Zhurko F.V., Mikina T.V., Komarov V.Y., Grachev E.V.. Clathrate formation in water-noble gas (hydrogen) systems at high pressures // J. Struct. Chem. – 1999. – V. 40. – P. 790-795.
11. Florusse L.J., Peters C.J., Schoonman J., Hester K.C, Koh C.A, Dec S.F., Marsh K.N., Sloan E.D. Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate // Science. – 2004. – V. 306. – P. 469-471.
12. Hashimoto S., Murayama S., Sugahara T., Sato H., Ohgaki K. Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on H_2 + tetrahydrofuran + water and H_2 + tetra-n-butylammonium bromide + water mixtures containing gas hydrates // Chem. Eng. Sci. – 2006. – V. 61. – P. 7884-7888.

13. Fan S., Li S., Wang J., Lang X., Wang Y. Efficient capture of CO2 from simulated flue gas by formation of TBAB or TBAF semiclathrate hydrates // Energy & Fuels. – 2009. – V. 23. – P. 4202-4208.
14. Arjmandi M, Chapoy A, Tohidi B. Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-clathrate hydrates of tetrabutylammonium bromide // J. Chem. Eng. Data – 2007. – V. 52. – P. 2153-2158.
15. Lin W., Delahaye A., Fournaison L. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO_2 + TBAB // Fluid Phase Equilbria. – 2008. – V. 264. – P. 220-227.
16. Deschamps J, Dalmazzone D. Dissociation enthalpies and phase equilibrium for TBAB semi-clathrate hydrates of N_2, CO_2, N_2+CO_2, CH_4+CO_2 // J. Therm. Anal. Cal. – 2009. – V. 98. – P. 113-118.
17. Mayoufi N, Dalmazzone D, Furst W, Dalahaye A, Fournaison L. CO2 enclathration in hydrates of peralkyl-(ammonium/phosphonium) salts: stability conditions and dissociation enthalpies // J. Chem. Eng. Data – 2010. – V. 55. – P. 1271-1275.
18. Алексеев В.И., Гатилов Ю.В., Полянская Т.М., Бакакин В.В., Дядин Ю.А., Гапоненко Л.А. Особенности формирования гидратного каркаса вокруг гидрофобно-гидрофильного ядра в кристаллической структуре клатратного 34,5-водного три-н-бутилфосфиноксида // Журн. Структ. Хим. – 1982. –Т. 23. – № 3. – С. 86–91.

МНОГОСЕКЦИОННАЯ СУШКА ГРАНУЛИРОВАННОГО ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО СОРБЕНТА

Шулятников С.А., ст-т, Овчинников Н.Л.,к.х.н.,доц., Овчинников Л.Н.,д.т.н.,проф.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000,г. Иваново, проспект Ф.Энгельса,7, тел.(4932)32-54-33
E-mail: ovchinnikovnl1972@newmail.ru

Гранулированные органоминеральные сорбенты на основе торфа, модифицированного минеральными добавками (глина, гипс и др.), обладая высокими сорбционными свойствами [1,2], могут с успехом применяться для очистки воды от различных примесей (нефтемаслопродуктов, тяжёлых металлов и т.д.). Сравнительный экспериментальный анализ сушки влажных гранул (после экструзионного гранулирования) в контактных, радиационных и конвективных сушилках показал, что наиболее предпочтительным сушильным оборудованием для сушки органоминеральных сорбентов являются конвективные одно- и многосекционные сушилки с плотным слоем высушиваемого материала.

Методика проведения экспериментальных исследований включала несколько этапов: 1) приготовление пасты требуемого состава; 2) получение на лабораторном экструдере гранул заданного размера; 3) сушка гранул в многосекционной конвективной сушилке с плотным слоем;4) проведение физико-химических исследований для оценки качественных характеристик готового продукта.

В основе исследования получения органоминеральных сорбентов с минеральными добавками использовался метод математического планирования экспериментов (ПФЭ) типа 2^3, позволяющий осуществить поиск оптимальной области режимов сушки и гранулирования с максимальным выходом нефтеёмкости гранулированного продукта и одновременным улучшением других качественных характеристик гранул (прочность, конечная влажность и их усадка). Фотография гранул сорбента представлена на рис.1.

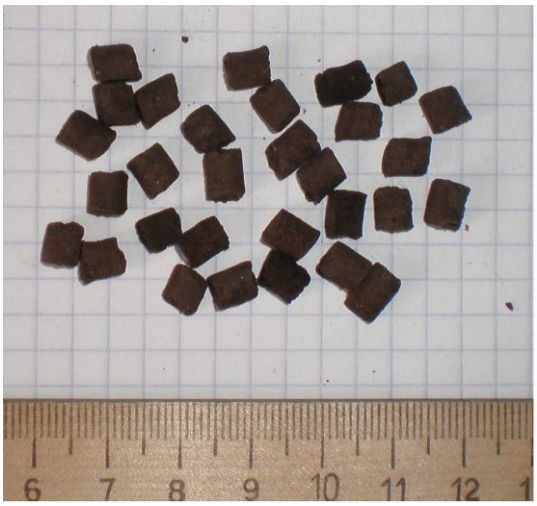


Рис. 1. Гранулы органоминерального сорбента

В результате проведённых теоретических и экспериментальных исследований [3,4] была разработана инженерная методика расчёта конвективной многосекционной конвективной сушилки с плотным слоем.

Перед проведением расчёта методика предусматривает получение экспериментальных кривых сушки $W(\tau)$ и изменении температуры материала в слое $t(\tau)$, позволяющих получить исходную информацию о критическом и равновесном влагосодержании высушиваемого материала и времени его сушки.

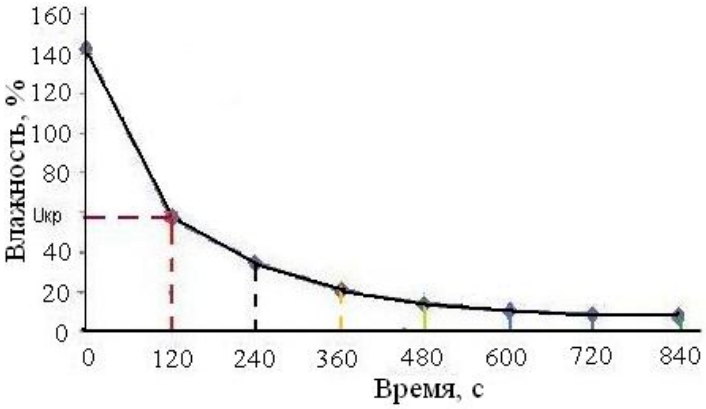


Рис.2. Изменение влажности материала от времени сушки

Далее, используя метод отрезков (итераций), из кривой сушки определяют граничные значения влагосодержаний материала по ходу движения секций в аппарате. Выбор количества секций зависит от технологических соображений

(конечной влажности продукта, производительности установки по готовому продукту, времени сушки и т.д.).

Расчет сушилок с плотным слоем осуществлялся с применением пакета прикладных программ MathCAD и включал следующие основные этапы.

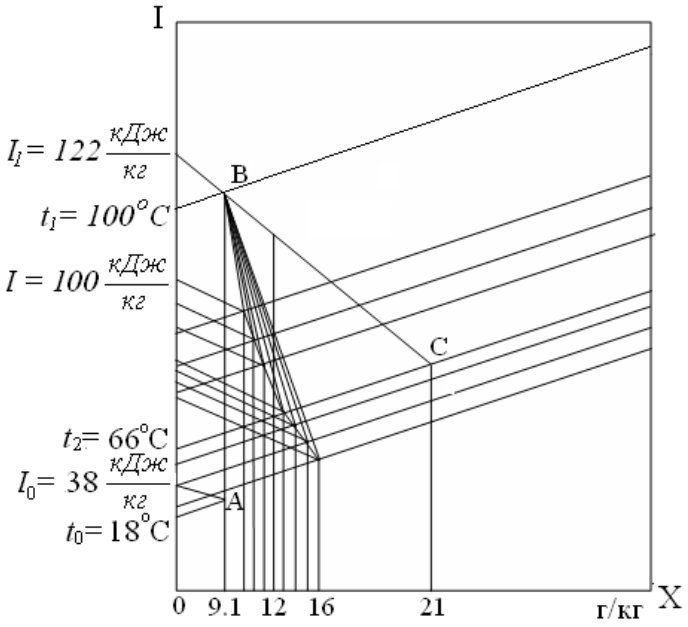


Рис.3. Изображение многосекционной сушки в диаграмме I-X

По заданной производительности сушилки, начальной и конечной влажностей материала из материального баланса сушилки находят производительность по влажному продукту и количество испаряемой в нём влаги.

Выбрав температурный режим, из уравнения теплового баланса с использованием диаграммы I-X (см. рис.3), а также ряда вспомогательных зависимостей определяют расход газового теплоносителя, подаваемого в аппарат. Зная расход газового теплоносителя и значение фиктивной скорости газа в аппарате, легко определить количество секций и габаритные размеры сушилки.

Методика предусматривает проведение компьютерного графо-аналитического расчёта промышленных многосекционных сушилок с изображением процесса сушки на диаграмме I-X (рис. 3).

Список литературы

1.Лиштван И. И., Базия Е.Т., Косов В.И.Торф в народном хозяйстве.- М.,1988. 156с.

2. Овчинников Л.Н., Овчинников Н.Л. Расчётно-экспериментальные исследования получения органоминеральных сорбентов на основе торфа.// Изв. вузов.Химия и хим.технология.- Иваново,2012,Т.55,вып.11 ,С.85-89.

3. Овчинников Л.Н. Моделирование процесса сушки минеральных удобрений во взвешенном слое.// Изв. вузов.Химия и хим.технология.- Иваново,2009,Т.52,вып.7 ,С 122-124.

4. Овчинников Н.Л., Овчинников Л.Н., КалинниковЮ.А. Конвективная сушка гранулированных сорбентов на основе торфа. // Сб. науч. трудов четвёртой МНК «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) СЭТТ– 2011». – Т.1.– С. 317-320.

СИНТЕЗ БЕНЗОИЛ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛЮКОЗЫ

М. А. Ключенко
Научный руководитель: инженер Е. В. Степанова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г.Томск,
пр. Ленина, 30, 634050
E-mail:klyuchenkomaksim@mail.ru

В природе существует большое разнообразие соединений, производных глюкозы, а также фенолгликозидов, содержащих остатки бензойных и коричных кислот в глюкозной части (*рис.1*). Данные соединения широко представлены в экстракте коры осины [1]. Кора осины - давно известное народное средство, хорошо зарекомендовавшее себя при целой гамме заболеваний различных органов и систем, как противопаразитарное средство [1], а также обладающее противовоспалительным действием, противоопухолевой активностью, антиоксидантными свойствами, антивирусными свойствами [2].

Однако в связи с малым содержанием данных соединений и трудностью выделения их из природных источников, они являются малодоступными, что препятствует их физическо-химическому и фармакологическому изучению. Так, например, при выделении гликозидов из тополя дельтовидного (*Populus grandidentata)* в присутствии ацетата свинца [3] наблюдается миграция бензоильной группы в разные положения глюкозы. Из-за этого невозможно определить, какой из гликозидов: популин, тремлуидина и чаеномелоидин (*рис.1*) действительно содержится в экстракте тополя дельтовидного.

Таким образом, важной задачей является получение бензоил-производных глюкозы, а так же фенолгликозидов, содержащих остаток бензойной кислоты в количествах, достаточных для их дальнейшего медицинского изучения.

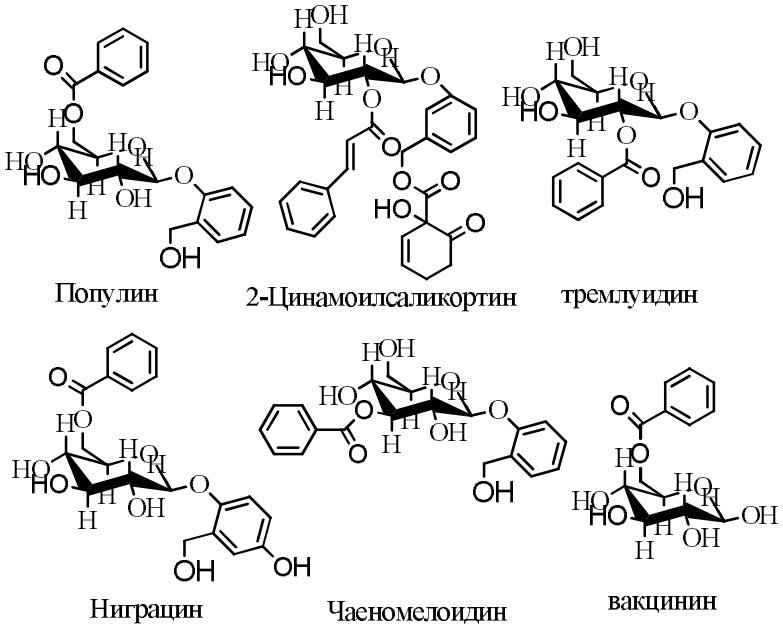


Рис. 1. Природные фенолгликозиды, содержащие ацильный остаток в глюкозе

Целью данной работой является разработка наиболее простого и эффективного способа синтеза бензоил производных глюкозы, изучением физико-химических свойств полученных соединений с последующим доказательством их структуры. В рамках данной работы была осуществлена попытка синтеза четырех наиболее интересных с фармакологической и фитохимической точки зрения бензоил-производных глюкозы: 1-β-O-бензоил-β-D-глюкопиранозы **1**, 2-O-бензоил-β-D-глюкопиранозы **2**, 3-бензоил-β-D-глюкозы **3**, 6-бензоил-β-D глюкозы **4** (*рис.2*). Некоторые из этих соединений обнаружены в природных источниках. К примеру, соединение **1** (перипланетин) было выделено из секрета насекомого вида Американского таракана (Periplaneta americana), а соединение **4** (вакцинин) обнаружено в ягодах брусники. Соединения **2** и **3** из природных источников выделены не были, но гликозиды содержащие остаток бензойной кислоты во втором и в третьем положении глюкозы широко представлены в растениях семейства Ивовые (*Рис. 1)*.

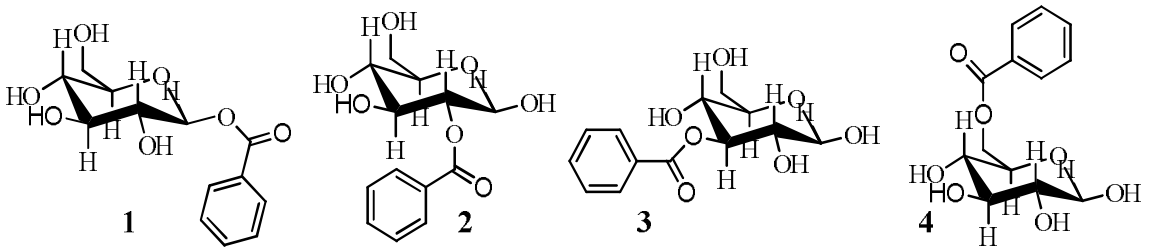
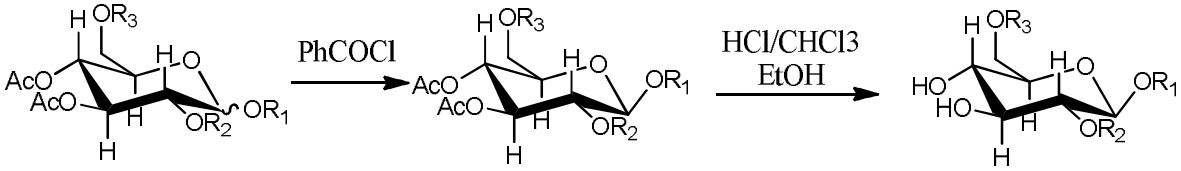


Рис. 2. Целевые соединения: 1'-O-бензоилглюкоза **1**, 2'-O-бензоилглюкоза **2**, 3'-O-бензоилглюкоза **3**, 6'-O-бензоилглюкоза **4**



R_1=Br, R_2=R_5=Ac, **5**
R_1=R_3=Ac, R_2=H, **6**
R_1=R_2=Ac, R_3=H **7**

R_1=PhCO, R_2=R_3=Ac, **8**
R_2=PhCO, R_1=R_3=Ac, **9**
R_3=PhCO, R_1=R_2=Ac, **10**

R_1=PhCO, R_2=R_3=H, **1**
R_1=R_3=H, R_2=PhCO, **2**
R_1=R_2=H, R_3=PhCO, **4**

Рис. 3. Схема синтеза бензоил-производных глюкозы

Синтез полного ацетата бензоилглюкозы, замещенной по первому гидроксилу **8**, осуществлялся путем бензоилирования ацетобромглюкозы (АБГ) **5** в присутствии щелочи. АБГ является промежуточным соединением также для получения ацетата 2-бензоилглюкозы **9**. Для этого АБГ обрабатывали ацетатом натрия с получением 1,3,4,6-тетра-O-ацетилглюкопиранозы **6**.

Синтез полного ацетата бензоилглюкозы, замещенной по шестому гидроксилу **10**, осуществлялся путем бензоилирования 1,2,3,4 -тетра-O-ацетилглюкопиранозы **7**.

В полученных бензоил-ацетил-глюкозах **8**, **9**, была произведина попытка снять ацетильные группы с использованием селективной системы $HCl/C_2H_5OH/CHCl_3$. К сожалению, в случае ацетата 1-бензоилглюкозы **8** реакцию осуществить не удалось, поскольку ацил-гликозидная связь оказалось неустойчивой в данных условиях. Но данная система оказалась приемлемой для снятия

ацетильных групп с сохранением бензоильной в случае ацетата 6-бензоилглюкозы **10** с получением природного соединения перипланетина **4** [4].

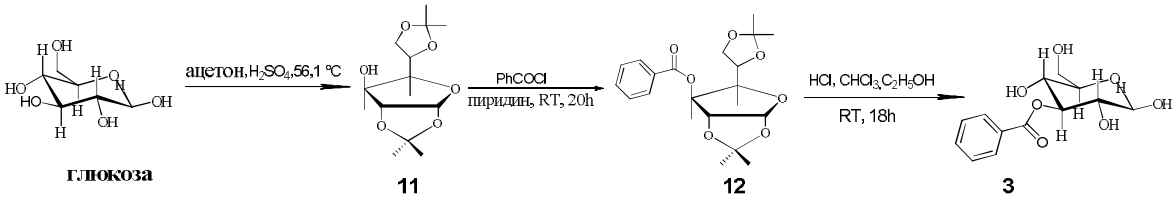


Рис. 4. Схема синтеза 3-бензоилглюкозы **3**

Соединение **3**, 3-бензоилглюкоза, было получено из глюкозы путем получения ее диизопропилиден-производного **11,** его последующего бензоилирования с, получением соединения **12**, и снятия защитных изопропилиденовых групп (*рис.4*).

Таким образом, в данной работе были получены полные ацетаты природных соединений: вкцинина и перипланетина, а также не встречающиеся в природе 3-бензоилглюкоза. Кроме того, впервые были получены направленным синтезом природное соединение вакцинин (6-бензоилглюкоза) и 3-бензоилглюкоза.

Список литературы

1. Zhang X.F., Thuong P.T., Min B.S. Phenolic Glycosides with Antioxidant Activity from the Stem Bark of Populus davidiana. *J. Nat. Prod.*, **2006**, *69* (9), 1370–1373.
2. Van Hoof L. Torre J. Corthout L.A. Plant Antiviral Agents, VI. Isolation of Antiviral Phenolic Glucosides from Populus Cultivar Beaupre by Droplet Counter-Current Chromatography. *J. Nat. Prod.*, **1989**, *52* (4), 875–878c.
3. Irwin A. Pearl, Stephen F. Darling. Studies on the leaves of the family salicaceae. III. Migration of acyl groups during isolation of glycosides from Populus grandidentata leaves Archives of Biochemistry and Biophysics. Volume 102, Issue 1, July **1963**, Pages 33–38.
4. Goo Soo Lee, Yun-Jo Lee, So Yeun Choi, Yong Soo Park, and Kyung Byung Yoon J. Am. Chem. Soc., Vol. 122, No. 49, **2000**.

СЕКЦИЯ 5

ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ МАШИНОСТРОЕНИЯ И МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

ПРОЦЕССЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПО НОВОЙ ДВУХСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ.

Б.С. Семухин профессор, д.т.н., Л.М. Алтарева, магистрант гр.101.1
Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет,
634003, г.Томск, пл. Соляная, 2,
E-mail: milaia@sibmail.com

Рассмотрены вопросы безопасности технологии получения пеностеклокристаллического материала с наносоставляющими на основе стеклогранулята двумя способами. Рассчитаны «деревья отказов» и потенциальные риски. Показана высокая технологичность и экологическая безопасность технологии производства пеностекла.

Известно, что наноматериалы, обладая иными физико-химическими свойствами и биологическим действием по сравнению с традиционными аналогами, следует отнести к новым видам материалов и продукции, характеристика потенциального риска производства и применения которых для здоровья и жизни человека является обязательной. Уже разработаны методические указания, которые устанавливают требования к выявлению наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека, путём прогнозирования их потенциально неблагоприятных биологических эффектов на основе анализа имеющихся данных о физических, физико-химических, молекулярно-биологических, цитологических, токсикологических и экологических характеристиках наночастиц и наноматериалов [1]. В этих методических рекомендациях предложена процедура по выявлению информации о наноматериалах и нанотехнологической продукции, позволяющая с высокой степенью достоверности предсказать возможность появления у этих объектов свойств, потенциально опасных для здоровья и жизни человека и среды его обитания. Однако описание факторов риска, возникающих при производстве, представлено явно недостаточно.

В работе [2] был начат анализ возможных причин возникновения опасных или чрезвычайных ситуаций при производстве строительного материала нового поколения – теплоизоляционного пеностеклокристаллического материала (ПСКМ). В настоящей статье продолжено рассмотрение этих факторов на примере оценки вероятности возникновения экологически опасных событий при технологии производства данного материала.

В технологии ПСКМ могут возникать следующие факторы экологически опасных событий: образование пылевидного облака при подготовке сырьевых материалов и исходных смесей, выделение газов (углекислого газа, сероводорода), образование технологических отходов. Технологический процесс ПСКМ, близкого по свойствам к пеностеклу и отличающегося повышенными прочностными характеристиками, предусматривает не только улучшение физико-технических свойств материала, но и создание технологических схем производства с максимальной механизацией и автоматизацией технологического оборудования, использование отходов производства и местного сырья.

В зависимости от вида готового изделия (гранулы, щебень, плиты) используются различные технологические схемы, оборудование и соответствующие

технологические параметры процесса. Рассмотренные в данном разделе технологические решения ориентированы на создание производства пеностеклокристаллических материалов на основе низкотемпературного стеклогранулята [3, 4].

Технологические условия получения пеностекольного материала, включающие стадию низкотемпературного синтеза гранулята на основе природного или техногенного сырья и стадию вспенивания, позволяют получить материал с аморфной матрицей, содержащей наноразмерные образования, отличающиеся максимальной прочностью. При увеличении размера частиц кристаллической фазы до 1000 нм прочность уменьшается, но превышает значение прочности пеностекла, полученного на стеклобое (1–1,5 МПа). Для формирования наноразмерных структур в готовом пеноматериале предусмотрен постадийный контроль технологических параметров и проведение специальных операций, включающих механоактивацию кремнеземистого компонента и подготовку исходной кристаллической фазы, размер которой не должен превышать 50 мкм. Вторичная термообработка стеклогранулята на стадии вспенивания обеспечивает уменьшение размера частиц остаточного кварца за счет дополнительного растворения в силикатном расплаве.

К настоящему времени, как показывают результаты анализа научной литературы, имеются положительные примеры получения и использования гранулированного пеностекла [5–9]. Гранулы пеностекла применяются в качестве заполнителя при изготовлении легких бетонов, а также в качестве насыпного материала для утепления стен, полов, кровель промышленных и гражданских зданий.

Основными способами изготовления гранулированного пеностекла являются методы окатывания на тарельчатом грануляторе и во вращающейся печи. Достоинствами метода окатывания на тарельчатом грануляторе являются простота конструкции и возможность осуществления визуального контроля за процессом окатывания, незначительные капитальные и энергозатраты.

Эффективным способом получения пеностекла, освоенным зарубежными производителями, является технологический процесс «непрерывной ленты», позволяющий получать плиты и блоки пеностекла большого формата без применения форм, а также в виде пеностекольного гравия. Применение последнего в строительстве дорог значительно экономит время, что связано с простотой доставки и перемещения гравия на стройплощадке, способностью выдерживать высокие нагрузки на сжатие, отказом от бетононасосов и возможностью заезда автомиксеров непосредственно на бетонируемую поверхность.

Рассмотрим логико-графический анализ вероятности возникновения отказов для процесса получения гранулированного ПСКМ. Тщательному анализу причин событий и выработке мероприятий, наиболее эффективных для их устранения, способствует построение дерева отказов и неработоспособных состояний. Такой анализ проводят для каждого периода функционирования, каждой части или системы в целом.

На основе рассмотренных причинно-следственных связей предложено «дерево отказов» для процесса получения ПСКМ. Параметрический и функциональный отказ будут иметь место, если будут реализованы приводимые в табл. 1 прогнозируемые события.

Таблица 1

Прогнозируемые события отказов

Параметрический отказ	Функциональный отказ
Ошибочно установлен угол наклона и скорость вращения тарели (нарушение процесса гранулирования)	Износ прокладок - нарушение процесса получения гранулированного ПСКМ
Ошибочно принято значение оптимальной рабочей влаги гранулирования (нарушение процесса гранулирования)	Износ шестерни – нарушение процесса получения гранулированного ПСКМ
Неверно установлена/подобрана температура в ленточно-сетчатой сушилке	Выход из строя редукторного двигателя – нарушение процесса получения гранулированного ПСКМ

Из анализа «дерева отказов» при нарушении технологии получения гранулированного ПСКМ видно, что основной причиной нарушения данного технологического процесса могут являться параметрические отказы. Во избежание чрезмерного повышения/понижения температурно-временных условий следует: исключить возможные неблагоприятные внешние факторы; исключить возникновение необратимых изменений в датчике температуры и времени; произвести расчет условий оптимального режима термообработки шихт.

В целях снижения вероятности нарушения технологического процесса получения пеностеклокристаллического материала необходимо осуществлять приведенные в табл. 2 мероприятия.

Таблица 2

Мероприятия по минимализации нарушений технологического процесса

Процессы	Мероприятия
Во избежание несоответствия механической прочности и размера гранул	Исключить возможные неблагоприятные внешние факторы Своевременное отслеживание правильности установки угла наклона и необходимой скорости вращения тарели
Во избежание превышения допустимой влажности гранул	Произвести расчет необходимой температуры в линейно-сетчатой сушилке
Во избежание отказа вращающейся печи отжига	Своевременно обеспечить замену прокладок
Во избежание выхода из строя печи вспенивания	Соблюдать рекомендации по эксплуатации печи
Во избежание выхода из	Производить ежемесячное техническое обслуживание

строя ротора	Свести к минимуму возможность неправильной установки ротора
Во избежание отказа привода	Своевременно производить проверку приводного ремня Свести к минимуму выход из строя подшипников
Во избежание ошибок работы персонала	Осуществлять контроль за работой сотрудника, проводящего мониторинг Донести до сотрудника важность проводимой ими работы Установить поочередное наблюдение за приборами в целях снижения монотонности труда
Во избежание ошибок из-за недостаточной квалификации работника	При принятии на работу потребовать документ о соответствующем данному виду деятельности образовании Обучить всем необходимым требованиям к работе При возможности предложить посетить курсы повышения квалификации
Для улучшения самочувствия работника	Обеспечить безопасные и комфортные условия труда Организовать отдых и перерывы в работе Давать отгулы в случае необходимости
Во избежание ошибок работы контрольно-измерительных приборов	Вся контрольно-измерительная аппаратура должна быть защищена от повреждений При проведении измерений четко следовать инструкции по эксплуатации прибора Проверить на совместимость с другими имеющимися приборами

Таким образом, анализ двух вариантов технологии получения пеностекла показал высокую технологичность и безопасность производства пеностеклокристаллического материала. Данная технология может быть рекомендована как безопасная для широкомасштабного копирования и внедрения в промышленность. Наличие научных разработок по данной технологии обеспечивает как безопасность производства, так и высокое качество продукции.

Список литературы

1. Методические рекомендации по выявлению наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека / Разработаны Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. – МР 1.2.2522-09 ; введ. с 02.06.2009.
2. Безопасность пеностеклокристаллического строительного материала с наносоставляющими / О.В. Казьмина, Б.С. Семухин, Л.М. Алтарева [и др.] // Вестник ТГАСУ. – № 4. – С. 152–160.
3. Пат. 2326841. Российская Федерация. Способ получения гранулята для производства пеностекла и пеностеклокристаллических материалов /Абияка, А.Н., Верещагин В.И., Казьмина О.В. // Заявлено 20.03.06 ; опубл. 20.06.08.
4. Пат. 2415817. Российская Федерация. Шихта для изготовления стеклогранулята для пеностеклокристаллических материалов / Казьмина О.В., Абияка А.Н., Верещагин В.И., Соколова С.Н. // Заявлено 22.07.09 ; опубл. 10.04.118.

5. Пат. 2294902. Способ получения гранулированного пеностекла / Бурый А.А., Калейчик С.П, Нагибин Г.Е., Колосова М.М. // Опубл. 10.03.2007.
6. Пат. 2278846. Российская Федерация. Способ получения пористого наполнителя – калиброванного микрогранулированного пеностекла / Леонидов В.З., Дудко М.П., Зиновьев А.А. // Опубл. 27.06.2006.
7. Пат. 2109700. Российская Федерация. Сырьевая смесь для изготовления гранулированного пеностекла и способ его изготовления / Яворский А.К., Куншина О.С., Кравец А.И. // Опубл. 27.04.1998.
8. Пат. 2272005. Российская Федерация. Способ получения гранулированного пеностекла / Леонидов В.З., Дудко М.П., Зиновьев А.А. // Опубл. 20.03.2006.
9. Пат. 2162825. Российская Федерация. Способ изготовления гранулированного пеностекла из стеклобоя / Искоренко Г.И., Канев В.П., Погребинский Г.М // Опубл. 10.02.2001.

ВЛИЯНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Г.Ю. Баимова, магистрант гр. МТП 21-12-01
Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов 1
Телефон: (347) – 2420370
E-mail: Gulnaz-1991@mail.ru

Основными видами моторных топлив в настоящее время являются автомобильные бензины и дизельные топлива, производство которых в мире составляет более 1.7 млрд.т. в год и на их выработку расходуется до 70% добываемой нефти.

Автомобильные бензины в России в основном вырабатываются по ГОСТ Р 51105-97 и делятся на классы (таблица 1) [1].

Таблица 1

Требования к качеству автомобильных бензинов в России

Характеристика автомобильного бензина	Нормы отношений			
	Класс 2	Класс 3	Класс 4	Класс 5
1. Массовая доля серы, не более, мг/кг	500	150	50	10
2. Массовая доля кислорода, не более, %	-	2,7	2,7	2,7
3. Объемная доля углеводородов, не более:				
- бензола, %	5	1	1	1
-ароматических, %	-	42	35	35
-олефиновых, %	-	18	18	18
Октановое число:				

-исследовательский метод, не менее	92	95	95	95
- моторный метод не менее	83	85	85	85

Во всем мире Законы о Защите окружающей среды требуют производства экологически чистых автотранспортных средств, для эксплуатации которых необходимы соответствующие топлива. Применение бензинов с улучшенными экологическими показателями на автомобилях, не отвечающих требованиям норм на выбросы с отработавшими газами, не решает экологических проблем транспорта.

Однако повышение качества автобензинов способствует снижению вредных выбросов с отработавшими газами автомобилей и защите окружающей среды.

В связи с тем, что происходит интенсивный рост автомобильного парка страны, основная доля вредных выбросов в окружающую среду, особенно в крупных городах приходится на автотранспорт [2].

Загрязнения окружающей среды относится к глобальным проблемам, поэтому на основные направления, сроки, последовательность введения новых требований к показателям качества топлив существенное влияние оказывают международные документы , соглашения, директивы.

Требования к качеству автобензинов в странах ЕЭС поддерживают согласно стандартам ЕВРО (таблица 2)

Таблица 2

Требования к автомобильным бензинам в странах ЕЭС

Показатели	ЕВРО-2	ЕВРО-3	ЕВРО-4	ЕВРО-5
Содержание бензола, %, max	5,0	1,0	1,0	1,0
Содержание серы,ppm, max	500	150	50	10
Содержание ароматических углеводородов, %,max	-	42	35	35
Содержание олефиновых углеводородов, %, max	-	18	14	14
Давление насыщенных паров, кПА, не более	-	60	60	60
Наличие моющих присадок	-	обязательно		

Жесткие требования стандартов ЕВРО на автомобильные бензины ограничивают содержание прежде всего : серы и углеводородов.

Снижение содержания серы в топливе напрямую влияет на снижение выбросов оксидов серы и косвенно на снижение оксидов азота, монооксида углерода и несгоревших углеводородов. В целом оно обеспечивает сокращение выбросов загрязняющих веществ для всех автомобилей, оснащенных нейтрализаторами и вызывает раздражения и заболевания органов дыхания у многих людей. При наличии серы в бензине могут неправильно срабатывать системы бортовой диагностики , давая ложные показатели о функционировании каталитических нейтрализаторов. Так же присутствие в отработанных газах SO приводит к возникновению «кислотных дождей».

Для нормального функционирования современных каталитических систем, позволяющих обеспечить стандарты ЕВРО-5 по выбросам оксида азота, требуется бензин с предельным содержанием серы 10 ppm.

Бензин с содержанием серы не более 10 ppm необходим для получения максимальной топливной экономичности двигателей с обедненным впрыском, оборудованных адсорбирующими каталитическими нейтрализаторами [3].

Одним из путей снижения токсичных выбросов автотранспорта является введение моющих присадок в автобензины. Путем поддержания в чистоте топливной системы моющие присадки способствуют снижению содержания оксидов серы и несгоревших углеводородов в отработавших газах.

Расширить ресурсы бензинов можно используя спирто- бензиновые смеси. Наиболее дешевыми и доступными оксигенатами являются метанол и этанол.

Многолетний опыт эксплуатации автомобильных двигателей, использующих этанолсодержащие бензины, позволил существенно оздоровить экологическую обстановку во многих странах [4].

Обеспечение качественных автомобильных бензинов соответствующих экологическим требованиям можно достичь путем глубокой гидроочистки.

Список литературы

1. Ахметов А.Ф. Производство топлив с улучшенными экологическими свойствами / А.Ф. Ахметов , Ю. В. Красильникова, Ганцев// Башкирский химический журнал. - 2009. - №2 .- С. 160-164.
2. Емельянов В.Е. Повышение качества автобензинов как способ снижения вредных выбросов автотранспорта/ В.Е. Емельянов, С.А. Сурин// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. -2004. - №12. -С. 32-34.
3. Бакалейник А.М. Экологический фактор в обеспечении соответствия качества бензинов требованиям автомобильного парка/ А.М. Бакалейник// Мир нефтепродуктов. -2003. - №2. -С. 47-49.
4. Карпов С.А. Качество автомобильных бензинов в свете современных эксплуатационных требований/ С.А. Карпов// Нефтепереработка и нефтехимия.- 2007. -№8. -С. 16-19.

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 30ХГСН2А

Богданов.О.А, Власов. И.В.
Научный руководитель: Панин.С.В., д.т.н., профессор
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: magfer@mail.com

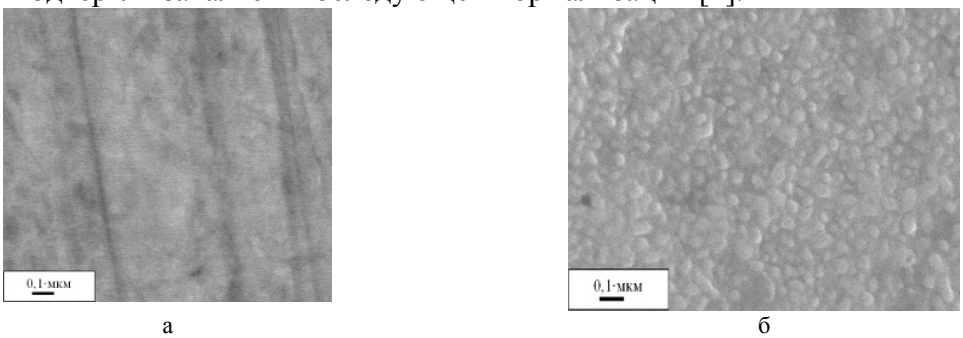
1. Введение

Многие ответственные детали машин и элементы конструкции работают в условиях повторных (знакопеременных или знакопостоянных) нагрузок и их ресурс во многом определяется циклической прочностью материалов, из которых они изготовлены [1]. В качестве материала исследований была выбрана сталь 30ХГСН2А, поскольку она используется для изготовления ответственных тяжело

нагруженных деталей авиационной техники [2]. В работе была поставлена задача определить влияние наноструктурирования поверхностного пучком ионов Zr на прочностные и усталостные свойства стали 30ХГСН2А.

2.1. Материал исследования

Плоские образцы были вырезаны методом электроискровой резки. Размеры образцов составляли 65×8×1 мм. В качестве концентратора напряжения в образцах изготавливали отверстие диаметром 2 мм на расстоянии 45 мм от одного из краев. Образцы подвергли закалке и последующей нормализации [2].



а б

Рис 1. Фотографии структуры поверхностного слоя стали 30ХГСН2А сделанные с помощью РЭМ: а) в состоянии поставки; б) после обработки

Ионное наноструктурирование поверхностного слоя образцов проводили с помощью сильноточного вакуумно-дугового источника металлических ионов на установке УВН-0,2 «Квант».

2.2. Методика исследования

Образцы испытывали в режиме многоцикловой усталости (максимальная нагрузка 270 МПа, минимальная нагрузка 27 МПа). Испытания проводились на сервогидравлической испытательной машине Biss UTM 150. В процессе усталостных испытаний проводили фотосъемку поверхности с помощью фотоаппарата Canon D550 для анализа развития трещины в образцах без обработки и после наноструктурирования ионами Zr+. Растровую электронную микроскопию проводили на установках JSM-7500FA и Quanta 200 3D. Для оптической микроскопии использовали микроскоп CarlZeissAxiovert 25.

3. Исследование модифицированной поверхности

3.1. Растровая электронная микроскопия

До обработки структура стали 30ХГСН2А представляет собой мартенсит α-Fe. Состав стали после наноструктурирования потоком ионов Zr+ представлен фазами Fe_2Zr, Fe_3Zr и зернами феррита. Толщина сформированного наноструктурированного поверхностного слоя составляет 2 мкм. В результате обработки на поверхности модифицированных образцов возникают наноразмерные частицы (Рис 1,б).

3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

На рис 2. представлена структура образца по поперечному сечению. В результате обработки поверхность образца нагревалась ориентировочно до температуры 700ºС, что соизмеримо с температурой высокого отпуска стали

30ХГСН2А. Так как в процессе обработки образец вращается в установке, что обусловливает кратковременное влиянию ионного пучка на внутренние слои образца, которые не нагревались до температуры 700ºС и сохранили свою первоначальную структуру (мартенсита). В поверхностных слоях в результате нагрева наиболее вероятно сформировалась феррито-цементитная структура, характерная для сорбита. При этом на глубине порядка 2 мкм образовались интерметалидные соединения системы Fr-Zr.

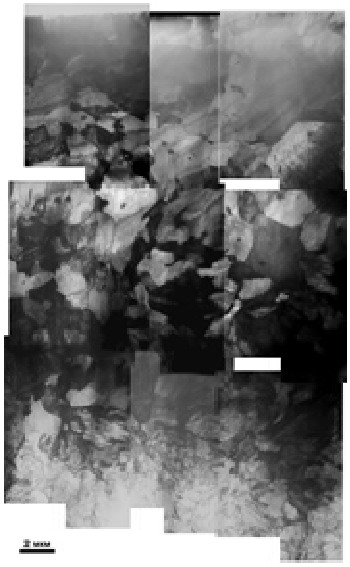


Рис 2. Структура поперечного сечения модифицированного образца (сверху изображения находиться поверхность образца)

4.Результаты исследований

4.1. Статическое растяжение

Проведенные испытания на статическое растяжение образцов с концентратором напряжений показали (Рис 3), что наноструктурирование снижает предел прочности, и практически в той же степени увеличивает значение относительного удлинения. Полученные экспериментальные данные полностью соответствуют табличным значениям.

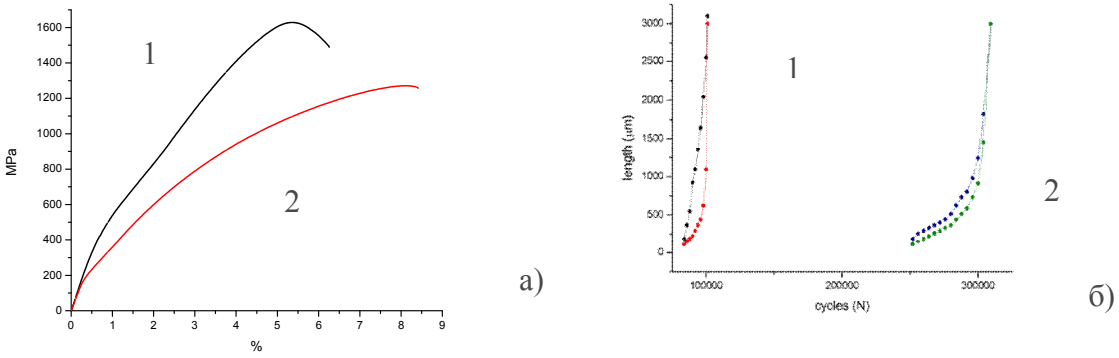


Рис 3. а) Диаграмма растяжения стали 30ХГСН2А: 1) исходный образец, $\sigma_в$=1625 МПа; 2) наноструктурированный образец, $\sigma_в$=1176 Мпа.; б) Графики зависимости длины трещины от количества циклов: 1) исходный образец; 2) наноструктурирования поверхности;

4.2.Испытание на циклическое растяжение

В ходе испытаний было определены средние величины количества циклов до разрушения исходных и наноструктурированных образцов. Для исходных образцов среднее значение составляет ~108 тыс. циклов, для наноструктурированных 332 тыс. . Обнаружено, что наноструктирование поверхностного слоя образцов стали 30ХГСН2А пучком ионов циркония приводит к повышению усталостных свойств почти в 3 раза (Рис 4).

Скорость роста трещин исходного и наноструктурированного образцов, составляет L= 0.159 и L= 0.170 мкм/цикл для исходного; L= 0.047 и L=0.051 мкм/цикл для наноструктурированного образца. Таким образом, наноструктурированный поверхностный слой способствует замедлению процесса усталостного разрушения почти в 3 раза.

На рис. 4 представленные РЭМ фотографии разрушенных образцов в области зарождения усталостной трещины. У образца без обработки деформационный рельеф вокруг трещины практически не наблюдается. У образца после обработки напротив, вокруг магистральной трещины сформировался выраженный деформационный рельеф.

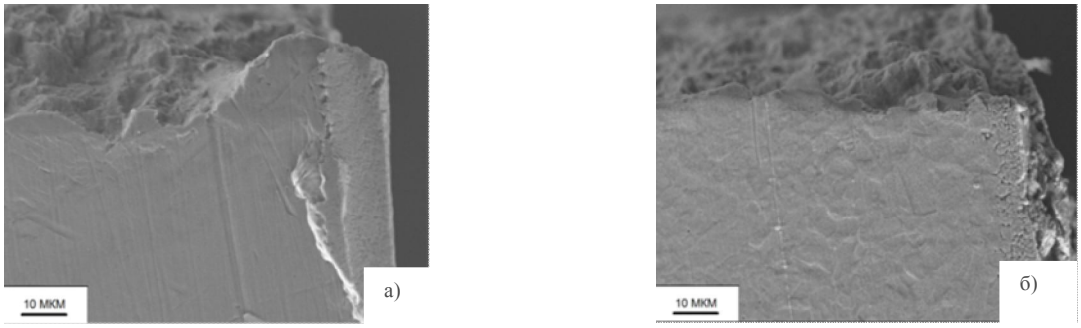


Рис 4. РЭМ фотографии поверхности разрушенных образцов возле концентратора напряжений: а) исходный; б) наноструктурированный образец.

Заключение

Ионное наноструктурирования поверхностного слоя стали 30ХГСН2А при испытании на статическое растяжение привело к снижению предела прочности на 449 МПа (27%) и увеличению относительного удлинению на 2,15% (25%).

По итогам проведённых усталостных испытаний образцы после наноструктурирования поверхностного слоя выстояли в 3 раза большее количество циклов до разрушения, чем образцы без обработки.

Причина повышения усталостной прочности модифицированных образцов заключается в разупрочнении поверхностного слоя, а так же создания в нём интерметалидных и карбидных соединений. Разупрочнение поверхностного слоя стали 30ХГСН2А не приводит к значительным потерям механических свойств. Более пластичный поверхностный слой во время циклического нагружения эффективно поглощает выходящие на поверхность дефекты и перераспределяет нагрузку, в месте концентратора напряжений, по поверхности образца. Наличие наноразмерных частиц, на поверхности, в области концентратора напряжений сдерживает развитие микротрещин приводя к множественному растрескиванию,

перераспределению нагрузки. Наноструктурирование поверхности позволяет сдерживать зарождение и частично развитие усталостной трещины, что подтверждают графики роста магистральной трещины и результаты эксперимента.

Список литературы

1. Иванова В.С, Терентьев В.Ф, Природа усталости металлов. М., “Металлургия”, 1975. 456с.

2. Зубченко А.С., Марочник сталей и сплавов. 2-е издание доп. и испр. М.: Машиностроение 2003г. 784 стр. с илл.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКА СВМПЭ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ МАЛЫХ ДОЗАХ ОБЛУЧЕНИЯ

Бондаренко Я.А.
Научный руководитель: Панин С.В., д.т.н., доцент
[1]Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Россия, г.Томск, пр.Академический, 2/4
E-mail: bondarenkoyana@yandex.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – это разновидность полиэтилена, в котором длина молекулярной цепи ($-C_2H_2-$) превышает один миллион углеродных единиц. Благодаря его уникальным свойствам – высокому сопротивлению изнашиванию и высокой ударной вязкости, СВМПЭ все чаще используется в промышленности в узлах трения деталей машин и механизмов, а также медицине. Изделия из СВМПЭ, помимо низкого коэффициента трения, химической стойкости и сохранении свойств при низких температурах должны обладать и высокой износостойкостью, что может быть достигнуто за счет его наполнения либо поверхностной модификации. Таким образом, поиск дальнейших путей повышения износостойкости СВМПЭ и композитов на его основе является актуальной научно-технической проблемой.

Распространенным способом повышения механических и триботехнических свойств полимеров является их облучение пучками заряженных частиц. Так при обработке полиэтилена электронным лучом возникает разрыв цепочки полимера, что может приводить к поперечной сшивке, и, как следствие, заметному увеличению его износостойкости.

Таким образом, актуальной проблемой научных исследований является поиск путей создания композиционных материалов на основе СВМПЭ с повышенными триботехническими характеристиками, путем облучения порошка СВМПЭ импульсным электронным пучком.

Целью настоящей работы является исследование влияния импульсного электронно-лучевого облучения исходного порошка СВМПЭ, на изменение структуры, механических и триботехнических свойств композиционных материалов на основе СВМПЭ и определение рациональной дозы облучения, обеспечивающих максимальное повышение износостойкости, при сохранении высоких механических характеристик.

В работе для получения объемных материалов на основе СВМПЭ был использован метод спекания под давлением (компрессионное спекание).

Метод компрессионного спекания получил наибольшее распространение для переработки СВМПЭ и является одним из основных. спекание порошкового полимера производится при температуре 200°С, давление прессования – 10 МПа. Длительность процесса зависит от массы изделия и его формы. Получаемые полуфабрикаты в виде листов, пластин, блоков, цилиндров могут далее подвергаться механической обработке в изделия практически любых форм и видов для самых различных областей применения. За счет использования частиц определенного размера и контроля условий спекания можно задавать определенную пористость для различных областей применения материала: от различного рода фильтров до демпфирующих изделий.

Метод спекания под давлением обеспечивает более высокие плотность и механические свойства спрессованного материала.

Электронное облучение порошка производилось на импульсном электронно-лучевом стерилизаторе для термолобильных порошковых и сыпучих материалов (Институт сильноточной электроники).

Далее представлены экспериментальные результаты исследований износостойкости, механических свойств и структуры СВМПЭ, подвергнутого облучению электронным пучком.

Образцы СВМПЭ были подвергнуты облучению импульсным электронным пучком с энергией до 2.2 Мегаэлектровольт (МэВ), с частотой импульсов 50 Гц. Поглощенная доза излучения варьировалась от 17до 50 импульсов электронного облучения.

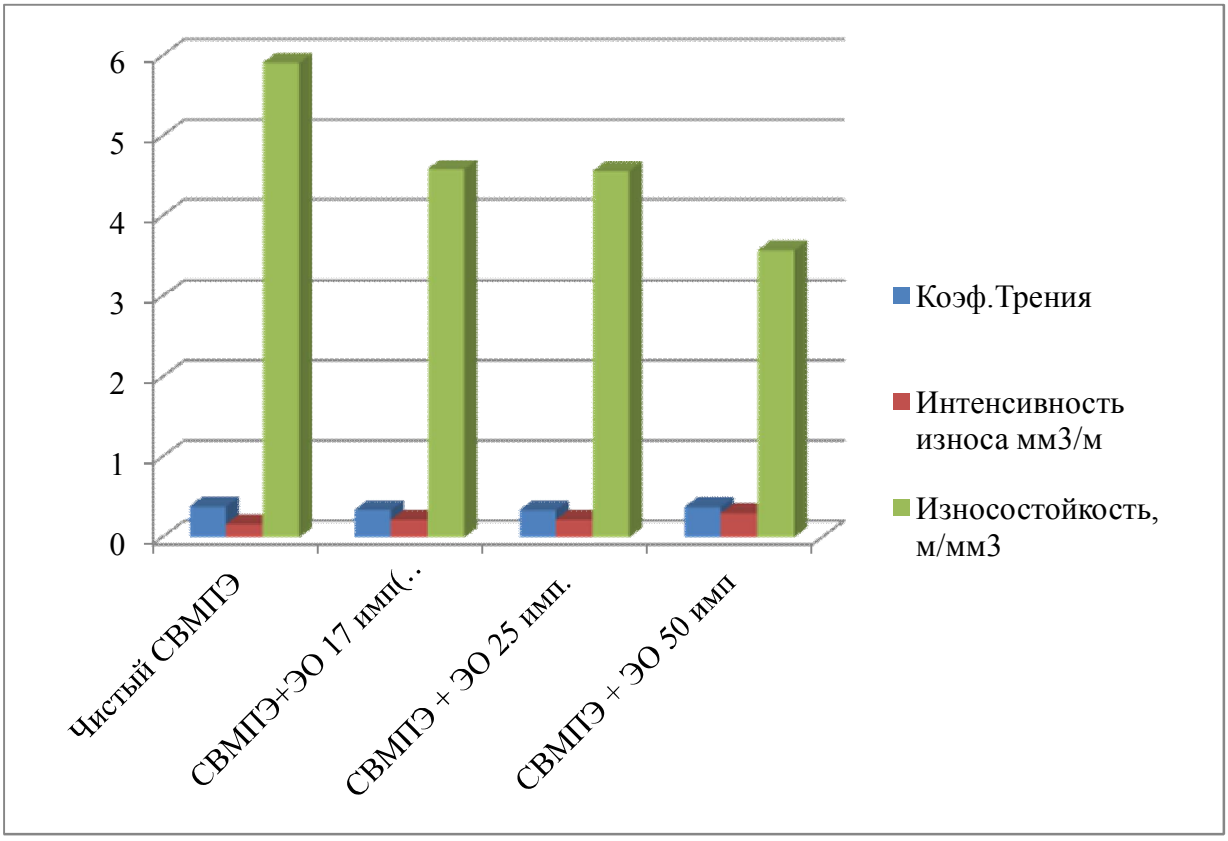


Рис.1 Интенсивность изнашивания СВМПЭ, облученного электронным пучком

При исследовании поверхностей трения образцов СВМПЭ без и после облучения электронным пучком. Видно, что из продуктов износа формируется пленка, расположенная на краю дорожки трения, там, где контртело выходит из контакта с образцом. Следует заметить, что пленка износа появилась в процессе испытания и ее формирование связано с деформационным механизмом изнашивания [2].

На рис. 2,3 приведены изображения поверхностей и края отрыва образцов, после испытаний на растяжение, как видно на поверхности полимера в исходном состоянии образуется микрорельеф из складок, расположенных перпендикулярно оси растяжения, а сам край отрыва – ровный. У образцов после облучения так же наблюдается формирование складчатого рельефа, но гораздо более крупного, а край отрыва при это выглядит совершенно иначе, он рваный и видно множество торчащих нитей полимера.

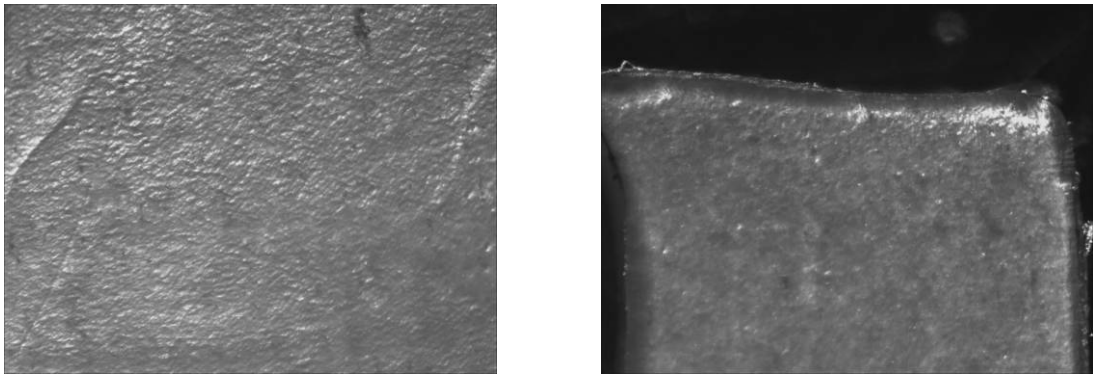
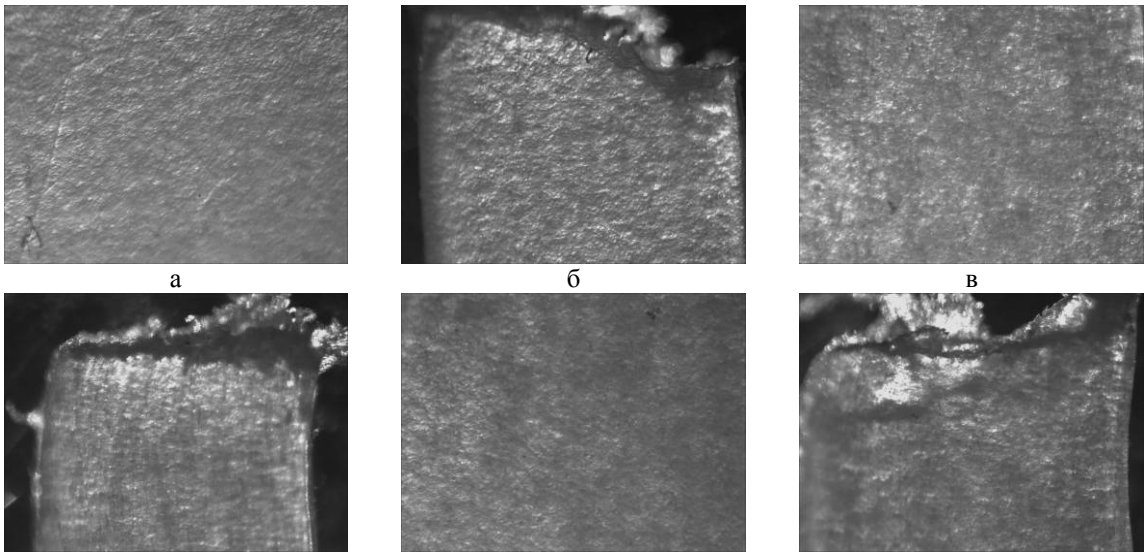


Рис.2 Изображения поверхности и края обрыва образца из исходного СВМПЭ после испытания на растяжение



а б в

г д е

Рис. 3 Изображения поверхности и края обрыва образцов после испытания на растяжение; поглощенная доза: (а,б) 17, (в,г) 25, (д,е) 50 имп.

Как видно из графиков, при малых дозах облучения у образцов увеличивается относительное удлинение при разрыве, при сохранении предела прочности на уровне исходного СВМПЭ.

На основе полученных экспериментальных данных и их анализа можно констатировать, что импульсное электронное облучение исходного порошка СВМПЭ небольшими дозами способно повышать механические характеристики, однако абразивная износостойкость уменьшилась.

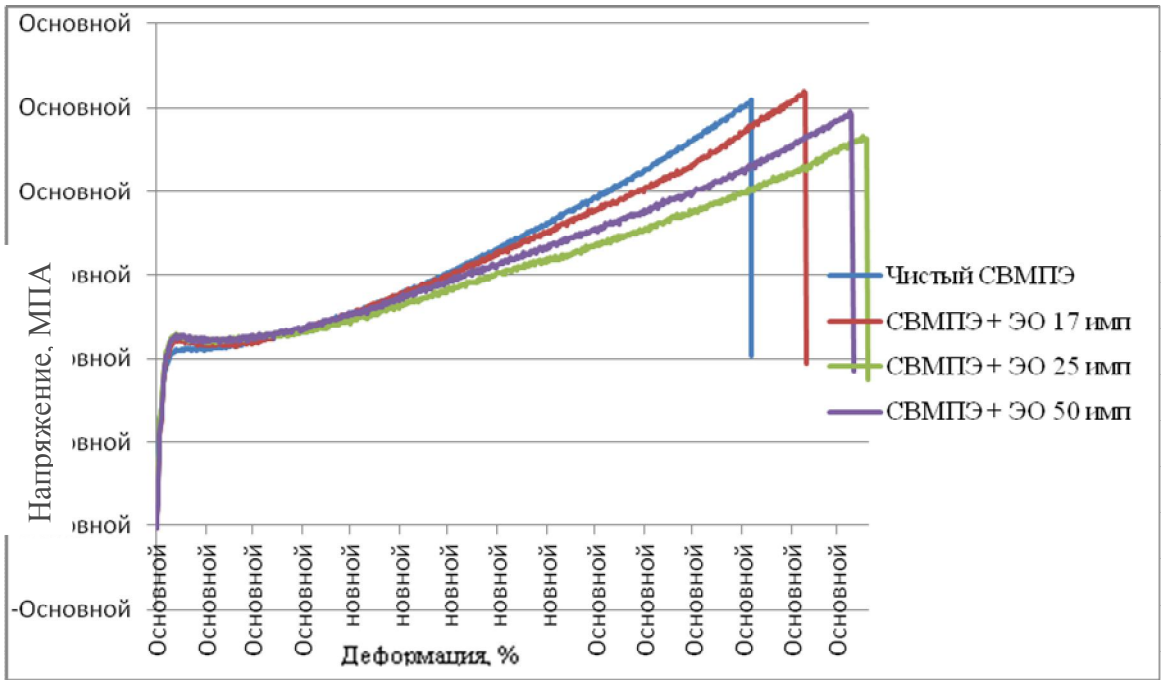


Рис.4
Диаграммы нагружения образцов СВМПЭ, подвергнутых электронно-лучевой обработке(малые дозы облучения), при испытании на растяжение

Твердость образцов меняется незначительно, и не может являться характерным признаком.

Для понимания причин наблюдаемых эффектов, необходимо дальнейшее исследование, в частности, структурные исследования – растровая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и ИК-спектроскопия. Так же необходимы исследования в других режимах трения, в частности в режиме гладкого трения скольжения, всухую и в смазке.

Список литературы

1. M. Slouf, H. Synkova, J. Baldrian, A. Marek, J. Kovarova, P. Schmidt, H. Dorschner, M. Stephan and U. Gohs. Structural changes of UHMWPE after e-beam irradiation and thermal treatment. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 85B (2008). P.240-251.
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Ultra-high-molecular-weight_polyethylene
3. С.В. Панин, Л.А. Корниенко, Т. Пувадин, Л.А. Мержиевский, С.В. Шилько, М.А. Полтаранин, Л.Р. Иванова, М.В. Коробейников, Е.А. Штарклев. Трение и изнашивание сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифированного высокоэнергетической обработкой поверхности электронным пучком. // Трение и смазка в машинах и механизмах, 2011, №12. С.125-131.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ МУФТ

А.В. Боровков, студент группы 10680, А.Е. Микулич, студент группы 10680
Юргинский технологический институт (филиал)
Национального исследовательского Томского политехнического университета
652050, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская,26, тел. (8-384-51) 5-09-06
E-mail: avkop@mail.ru

Установки для исследований муфт обычно состоят из приводного двигателя, испытуемой муфты, тормозного устройства и измерительной аппаратуры [1]. Приводной двигатель чаще всего является электрическим, а тормозным устройством служат тормоза различных типов: гидравлические, электрические, фрикционные или их комбинации (гидравлического или электрического с фрикционным).

Во время испытаний регистрируются крутящий момент на выходном, а иногда и на входном валах муфты, их частота вращения, температура рабочей жидкости. Для измерения крутящего момента широко используется тензометрирование валов, реактивный момент статора электродвигателя или тормоза, а также индуктивные датчики [2]. Измерение частот вращения входного и выходного валов гидромуфт осуществляется при помощи различных механических, электрических или гидравлических тахометров, которые применяются для непрерывного контроля скоростей вращения валов. Для точного измерения частот вращения используются схемы, основанные на счете электрических импульсов за определенный промежуток времени.

Схема экспериментальной установки, переданной в ЮТИ ТПУ, представлена на рис.1. Установка позволяет проводить исследования как установившихся, так и переходных режимов муфт с использованием одних и тех же измерительных приборов и устройств.

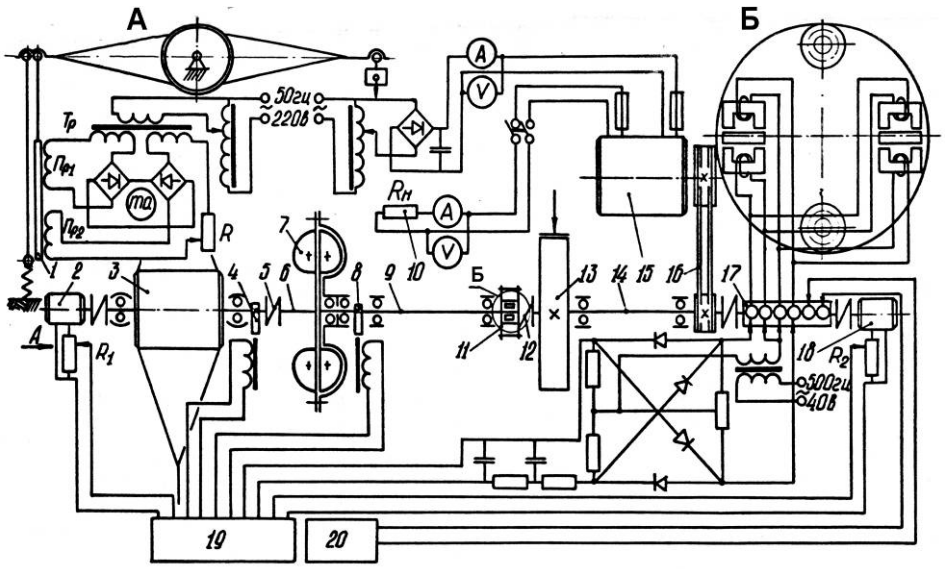


Рис. 1. Схема установки

Поясним схему установки. Приводной двигатель 3, статор которого подвешен на подшипниках качения, установленных в неподвижных опорах,

соединен втулочно-пальцевой муфтой 5 с входным валом 6, испытуемой гидромуфты 7. Муфта 7 установлена на консоли вала 9, с другой стороны которого смонтирован индуктивный динамометр 11. Нагрузочное устройство установки, состоящее из электрического 15 и фрикционного колодочного 13 тормозов, соединено с выходным валом 9 исследуемой муфты втулочно-пальцевой муфтой 12, установленной на валу 14 (электрический тормоз соединен с последним ременной передачей 16). Электрическим тормозом 15 является генератор постоянного тока ПН-145, имеющий независимую обмотку возбуждения, питание которой осуществляется через выпрямительный мост регулятора напряжений РНО-250-5, включаемого непосредственно в сеть. Нагрузка на тормозной генератор создается проволочным сопротивлением 10 и изменяется за счет изменения тока в обмотке возбуждения генератора с помощью регулятора напряжения. Особенностью фрикционного тормоза 13 является механический привод и гидравлическое дроссельное устройство, которыми обеспечиваются определенные режимы затормаживания выходного вала гидромуфты с пульта управления вручную. С целью повышения точности измерения крутящих моментов на установке используется ртутный амальгамированный токосъемник РАТ-12 (17, рис. 1) с практически нулевым переходным сопротивлением.

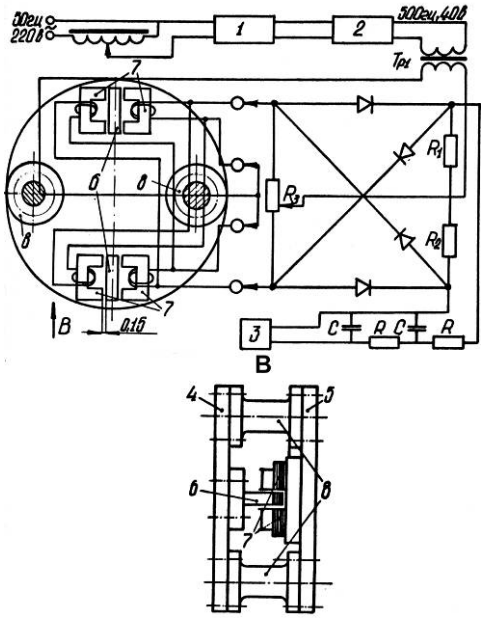


Рис. 2. Электрическая измерительная схема и схема конструкции индуктивного моментомера со сменными упругими элементами

Измерение момента на выходном валу гидромуфты осуществляется моментомером с индуктивными датчиками. Принцип работы его основан на использовании деформации двух упругих элементов (рис. 2), передающих крутящий момент.

Упругие элементы связывают своими фланцами два диска 4 и 5, один из которых закреплен на валу 9 (рис. 1), а другой при помощи муфты 12 (рис. 1) соединен с барабаном колодочного тормоза 13. Под действием крутящего момента упругие элементы деформируются, при этом диски поворачиваются относительно друг друга. Эта перемещения улавливаются индуктивными датчиками, включенными в выпрямительную мостовую схему разности напряжений, симметричную относительно измерителя (рис. 2). В результате относительного перемещения дисков 4 и 5 меняется воздушный зазор между якорями 6 и сердечниками 7 индукционных катушек, это приводит к изменению их магнитного сопротивления и появлению напряжения на измерителе, регистрируемое комплексом из аналого-цифрового преобразователя (АЦП) USB3000 и программного обеспечения PowerGraph 3.3 Professional поз. 3. При диаметре стержней упругих элементов 16 мм можно измерять моменты до 200…350 Нм. Измерительная схема запитывается от сети через автотрансформатор,

напряжение от которого подается на выпрямитель ВСА-6М поз.1 (рис. 2), который в свою очередь запитывает электромеханический преобразователь 2, обеспечивающий питание первичной обмотки трансформатора Тр1 напряжением 40 В и несущей частотой 500 Гц.

Измерение частот вращения входного и выходного валов осуществляется с помощью тахогенераторов постоянного тока (14 и 15, рис. 1) типа ЭТ-7, присоединенных к валам испытуемой муфты. В качестве регистрирующего используется тот же комплекс из аналого-цифрового преобразователя USB3000 и программного обеспечения PowerGraph 3.3 Professional. Сопротивления R_1 и R_2 служат для понижения напряжений, вырабатываемых тахогенераторами 2 и 18 до значений наибольшей регистрации АЦП (5 В). Проверка показаний тахогенератора проводится при условии блокировки насосного и турбинного колес. Контроль частот вращения на установившемся режиме осуществляется с помощью бесконтактных индукционных отметчиков оборотов (4 и 8, рис. 1).

Особенностью бесконтактного индукционного отметчика оборотов, основным элементом которого является стандартная катушка индуктивности (число витков 8100, проволока ПЭЛ, диаметром 0,12 мм), является отсутствие какого-либо источника питания (рис. 3). Работа отметчика оборотов основана на явлении, самоиндукции. Зазор между якорем, устанавливаемым на вращающемся звене, и сердечником катушки составляет около 0,5 мм.

Таким образом, представленный стенд, состоящий из достаточно простых по конструкции элементов, позволяет получить достаточное количество данных для определения статических и динамических характеристик исследуемых муфт и обеспечить достаточную точность проводимых исследований.

Список литературы

1. Пономаренко Ю.Ф. Испытание гидропередач.- М.: Машиностроение, 1969.- 291с.
2. Мурин А.В., Капустин Ю.И. Индуктивный моментомер со сменными и упругими элементами // Известия ТПИ.- 1970. Т.157.- с.110-114.

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УЗЛОВ СОЧЛЕНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СТЕРЖНЕВЫХ СИСТЕМ

Ю.Ф. Буйницкая, инженер
СКТБ «Наука» КНЦ СО РАН, 660049, г. Красноярск, пр. Мира, д.53
тел. (391) 227-72-96
E-mail: julfila@rambler.ru

В настоящее время стержневые системы относятся к наиболее исследованным объектам строительной механики. Вместе с тем, анализ ряда аварий и катастроф стержневых конструкций позволяет утверждать, что они обладают рядом системных свойств, не в полной мере анализируемых и учитываемых в проектных расчетах на прочность. Эти системные свойства определяют надежность технического объекта и обусловлены взаимодействием свойств стержневых элементов, узлов их сочленения и узлов опирания конструкции, включенных в структуру конструкции (рис. 1).

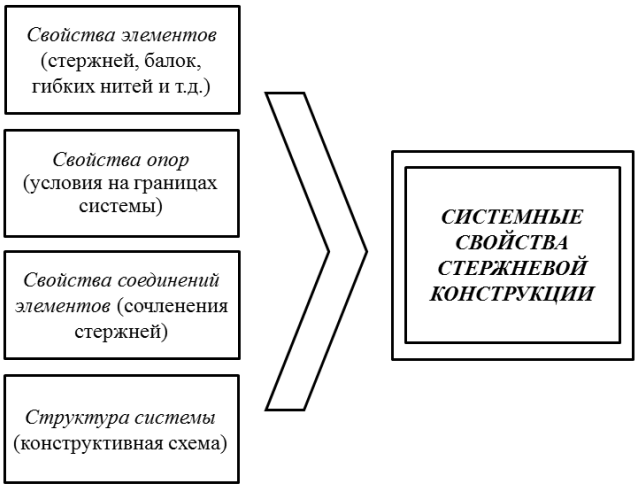
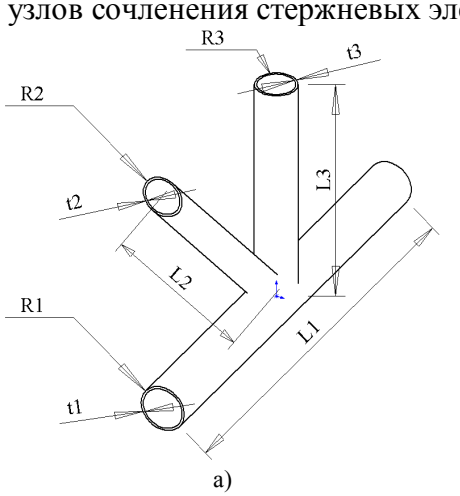


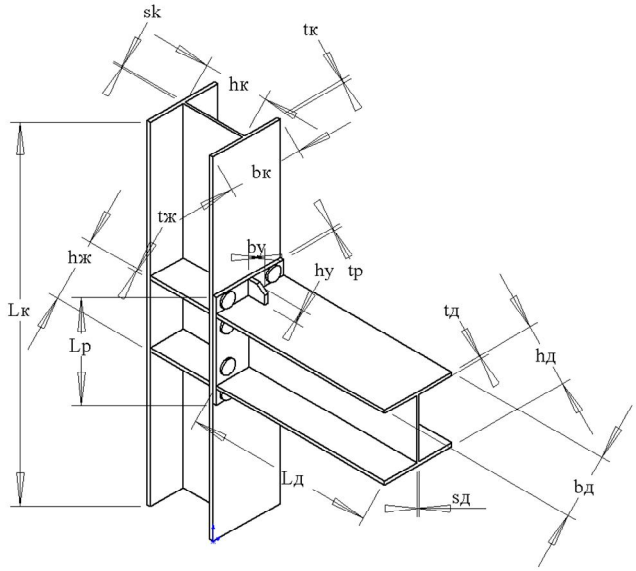
Рис. 1. Факторы формирования системных свойств стержневой конструкции

В механике стержней рассматриваются два типа узлов сочленения: шарнирные (обращающие систему в ферму) и абсолютно жесткие (формирующие рамный тип конструкции). Анализ отечественных и зарубежных конструктивных решений стержневых систем позволяет предположить, что реальные узлы сочленения обладают промежуточными свойствами, в некоторых случаях существенно изменяющими характер деформирования и разрушения стержневой системы.

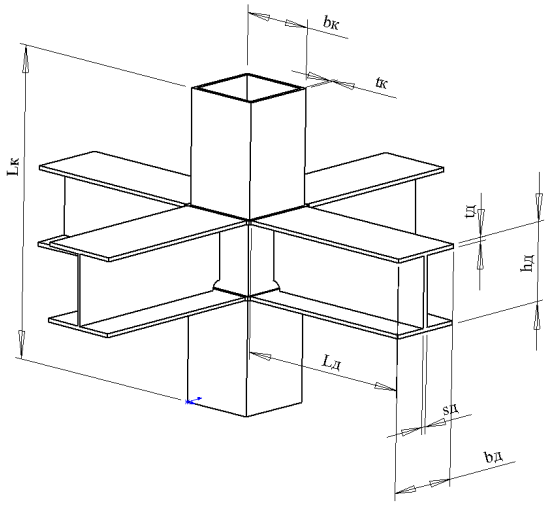
Исследования системных свойств стержневых конструкций предполагают детальный анализ указанных на рис. 1 факторов и синтез результатов этого анализа в математической модели стержневой системы. Анализ включает в себя параметризацию узлов и конструктивных решений исследуемых элементов, предполагающую обоснование перечня варьируемых параметров моделей и диапазоны их изменения. В настоящей работе представлены примеры выбора параметров ряда конструктивных решений узлов сочленения элементов стержневых систем (рис. 2). В настоящее время создана и пополняется база данных параметрических моделей узлов сочленения стержневых элементов.



а)



б)



в)

Рис. 2. Параметры узлов сочленения стержневых элементов: а) соединение из труб;
б) соединение двутавровой балки с колонной с усилением жесткости;
в) соединение двутавровых балок с колонной через две пластины

Развиваемые параметрические модели являются базой конечно-элементного исследования прочности, жесткости, живучести узлов сочленения и влияния этих характеристик на системные свойства стержневых конструкций.

АВТОМАТИЗАЦИЯ РАСЧЁТОВ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ С КОСЫМИ ЗУБЬЯМИ

А.Д. Букатин, студент группы 10490
Юргинский технологический институт (филиал)
Национального исследовательского Томского политехнического университета
652050, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская,26, тел. (8-384-51) 5-09-06
E-mail: nat_log@mail.ru

Современные технологии направлены на облегчение нашей жизни. Люди стараются заменить человеческий труд машинным, стремятся сделать это не только на производстве, но и в повседневной жизни. Сегодня везде применяют автоматизацию. Поэтому современные машины умеют делать некоторые вещи за человека, при этом конструктивно эти машины становятся намного сложнее своих предшественников (например: автоматическая КПП в автомобиле и механическая КПП). Для проектирования таких машин инженерам приходиться проделывать намного больше работы, чем это было прежде, к тому же желательно делать эту работу как можно быстрее потому как в современном мире технологии развиваются очень быстро и такое промедление серьёзно снижает конкурентную способность машины на рынке.

Поэтому в конструкторском проектировании тоже появились системы автоматизации расчётов, для облегчения труда конструктора. Эти системы называются САПР – система автоматизированного проектирования.

Проектные организации, осуществляющие проектирование без систем автоматизированного проектирования или слабом их использовании, оказываются на грани банкротства из-за больших материальных и временных затрат на проектирование.

В настоящее время при подготовке специалистов по машиностроительным специальностям большое внимание уделяется вопросам изучения автоматизации проектирования. Выпускники вузов, не владеющие знаниями и умениями работать в САПР, не могут считаться полноценными специалистами.

Однако и сам процесс обучения довольно труден, бывает проблематично донести до обучающихся некоторые моменты сложные для восприятия. Для облегчения понимания таких моментов применяются различные мультимедийные пособия, в которых информацию стараются преподнести наиболее понятно и развёрнуто. В САПР существуют приложения, которые могут рассчитывать геометрические параметры конструкций, механизмов. Эти программы просто делают расчёты. Хотя было бы неплохо иметь такую программу на компьютере, которая не просто бы считала какие либо параметры, а показывала нам, как правильно это делать. Благодаря чему студенты бы избавился от необходимости перелопачивать горы учебников и учебных пособий в поисках нужной формулы или правила, а преподавателю возможно пришлось бы реже объяснять студенту одно и то же.

В связи с этим мы решили попробовать свои силы в создании самостоятельного проекта – программы для автоматизированного расчёта цилиндрических зубчатых передач с косыми зубьями. Данные механические передачи имеют наибольшее распространение в машиностроении из всех существующих.

Первым шагом при создании программы была подготовка теоретической базы, т.е. сбор всех формул для расчётов и справочных данных для выбора коэффициентов и т.д. Затем был создан и записан в виде блок схемы алгоритм программы. Далее следует самая трудная задача – написание программы на языке программирования delphy.

Разрабатываемая программа будет использовать несколько оконных интерфейсов. При запуске программы будет открываться главное окно. В главном окне планируется выполнить панель инструментов, с помощью которой можно

запустить новый расчет цилиндрической передачи, совершать переходы по этапам расчётов, так же эта панель предоставляет доступ к теоретической информации по расчётам и справочной системе программы. При предъявлении особых требований к проектируемой передаче, например жесткие требования к массе или габаритам можно изменять марку материала и вид термообработки, нажав кнопку, после чего откроется окно. В нем можно выбрать соответствующую марку стали и вид термообработки. После корректировки данных сразу происходит перерасчет, и результаты обновляются в главном окне программы.

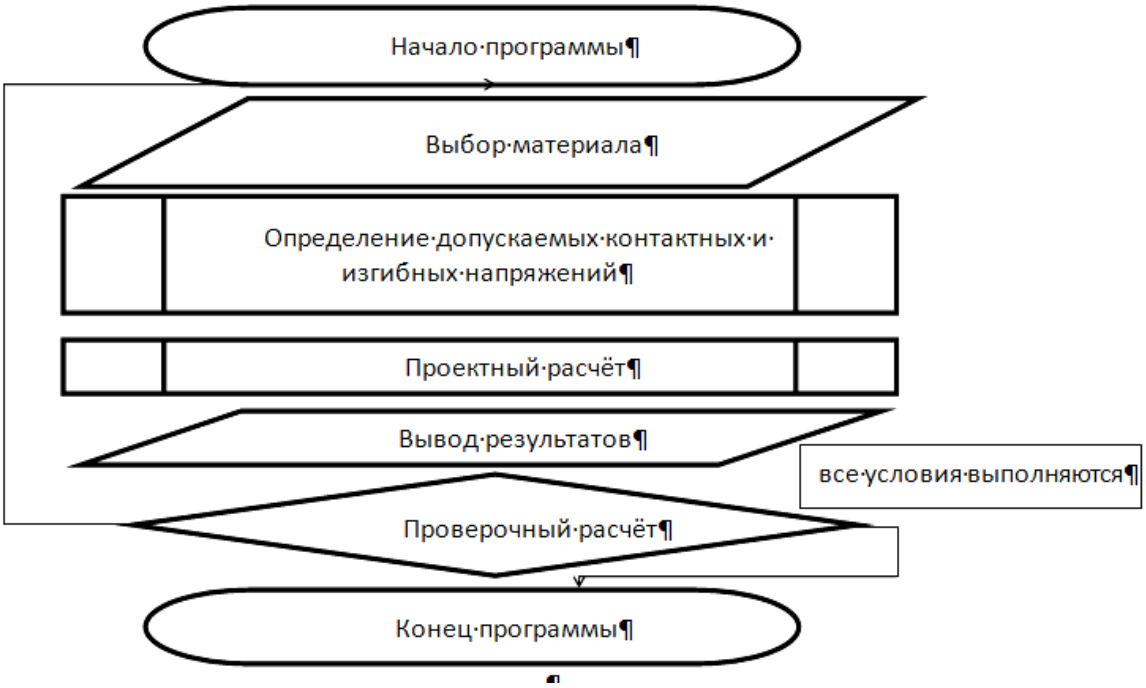


Рис. 1. Упрощённый алгоритм программы

Программа будет последовательно предоставлять пользователю формулы для расчета и информацию для выбора некоторых величин и коэффициентов, в виде таблиц. Пользователь сам сможет производить расчёты. Эти же расчеты будет выполнять, и программа и в конце выведет таблицу с геометрическими параметрами передачи. Таким образом, разрабатываемая нами программа будет носить обучающей характер и наглядно показывать пользователю, как именно считаются параметры зубчатых цилиндрических передач. А по завершении расчётов пользователь сможет проверить их правильность. Считаем, что разрабатываемая программа будет востребована студентами при изучении дисциплины «Детали машин и основы конструирования».

В программу планируется внести блок для самоконтроля. С помощью которого студенты смогут проверить свои знания и подготовиться к теоретическим вопросам при защите своего курсового проекта.

Список литературы

1. Конструирование узлов и деталей машин: Учеб. пособие для студ. техн. спец. вузов / П.Ф. Дунаев, О.П. Леликов. - 8-е изд., перераб. и доп. - М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 496 с.

2. Детали машин: Учеб. Для вузов / Л.А. Андриенко, Б.А. Бойков, И.К. Ганулич и др.; Под ред. О.А. Ряховского. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 544 с.
3. Delphi Профессиональное программирование Дмитрий Осипов Символ Санкт-Петербург–Москва 2006 1056 с. ил.
4. Delphy на примерах Виктор Пестриков, Артур Маслобоев, «ВБХ-Петербург» Санкт-Петербург 2005, 496 с., ил.

ОБОРУДОВАНИЕ ПОГРУЖЕНИЯ ЗАБИВНЫХ СВАЙ.

Всяких К. А., студент группы 2Е01
Научный руководитель: Пашков Е.Н., доцент каф ТПМ ИФВТ ТПУ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Для устройства свайных фундаментов применяют забивные, винтовые и набивные сваи. Два первых типа свай изготовляют на заводах, а третий устраивают на месте из монолитного железобетона или в сочетании со сборными элементами заводского изготовления. В настоящее время на стройках массовое применение (более 90 % от общего объема применяемых свай) получили главным образом забивные железобетонные сваи квадратного сечения 0,2х0,2...0,4х0,4м длиной до 20м. Для интенсификации процесса погружения забивных свай реализуются два основных направления: создание технических средств, с помощью которых можно обеспечить требуемые для погружения свай нагрузки при уменьшенной массе оборудования, и средств, изменяющих силовое взаимодействие сваи с грунтом по разделяющим их поверхностям и уменьшающим тем самым сопротивляемость грунта погружению сваи, что в конечном счете приводит к снижению требуемых внешних нагрузок, а следовательно, и к меньшей массе оборудования. В первом случае применяют сваебойное оборудование — свайные молоты, копры и копровое оборудование, которые передают свае ударную нагрузку. Дополнительно к вдавливающей нагрузке, которая передается в виде сил гравитации — собственных и взаимодействующих с ней рабочих органов, свае передается часть кинетической энергии падающего на нее ударного рабочего органа. Ударный метод погружения свай широко применяют в строительстве, практически в любых грунтовых условиях, кроме скальных.

Наиболее массово для забивки свай используют копры и копровое оборудование. Сваи заводского изготовления погружают в грунт с помощью копров, перемещающихся по свайному полю на собственном, обычно рельсовом, ходу. Копры служат для подъема и установки свай перед погружением в требуемой точке свайного поля и обеспечения их направления при погружении вместе с погружателем.

Копер состоит из нижней рамы (рис.1) с ходовыми тележками 2, поворотной платформы 6, опирающейся на нижнюю раму через опорно-поворотное устройство, с расположенными на ней силовой установкой (обычно электрической), механизмами (в том числе одной или двумя лебедками для подъема и установки в рабочее положение сваи и погружателя), органами управления, кабиной и противовесом, мачты 3 и механизмов 4 и 5 для изменения ориентации мачты

относительно платформы. В зависимости от принятой технологии работ копер комплектуют свайными молотами, вибропогружателями или вибромолотами. Базовая часть копра — нижняя рама, ходовые устройства, поворотная платформа с опорно-поворотным устройством, а также грузоподъемные механизмы по своему устройству и принципу работы сходны с аналогичными узлами самоходных кранов.

Рабочий процесс копра состоит из его передвижения к месту установки сваи, ее строповки, подтягивания, установки на точку погружения по предварительно выполненной разметке, выверке правильности ее положения, закрепления на свае наголовника, предохраняющего ее от разрушения при ударном погружении, установку на сваю погружателя, расстроповку сваи, ее погружение с последующей выверкой направления, подъем погружателя и снятие с погруженной сваи наголовника. Для передвижения копра используют собственное ходовое оборудование. Если размеры и конфигурация свайного ппля таковы, что с одной установки рельсового пути нельзя погрузить в грунт все сваи, то для работы используют несколько копров, работающих каждый на своем рельсовом пути, или перекладывают рельсовый путь после выполнения работ с прежней его установки. После, перемещения копра его надежно стопорят стояночными тормозами или другими устройствами.

Для выполнения всех грузоподъемных операций используют одну двухбарабанную или две однобарабанные лебедки раздельно для подъема сваи и погружателя. Для правильной установки сваи и ее фиксирования в требуемом начальном положении мачту оборудуют упорами, иногда за хватами в ее нижней части. Для наводки сваи на требуемую точку свайного поля требуется две степени свободы мачты. Обычно это достигается поворотом платформы и изменением вылета мачты. Еще одна степень свободы нужна для корректировки направления последующего движения сваи в процессе се погружения.

В представленной на рис. 1 параллелограммной схеме подвески мачты к поворотной платформе вылет мачты изменяется гидроцилиндрами 5, а ее наклон — гидроцилиндром 4. Копры, у которых мачты обладают описанными выше тремя степенями свободы, называют универсальными. При отсутствии одной какой-либо из этих степеней свободы копёр называют полууниверсальным, а при наличии только поворотного в плане движения — простым. Рабочий цикл простых копров по сравнению с универсальными и полууниверсальными более продолжителен за счет увеличения затрат времени на вспомогательные операции, которые в среднем составляют более половины продолжительности всего рабочего цикла. В строительстве применяют также копры на гусеничном ходу, изготовленные на базе одноковшовых экскаваторов.

Рис. 5.1. Универсальный ко
пер на рельсовом ходу

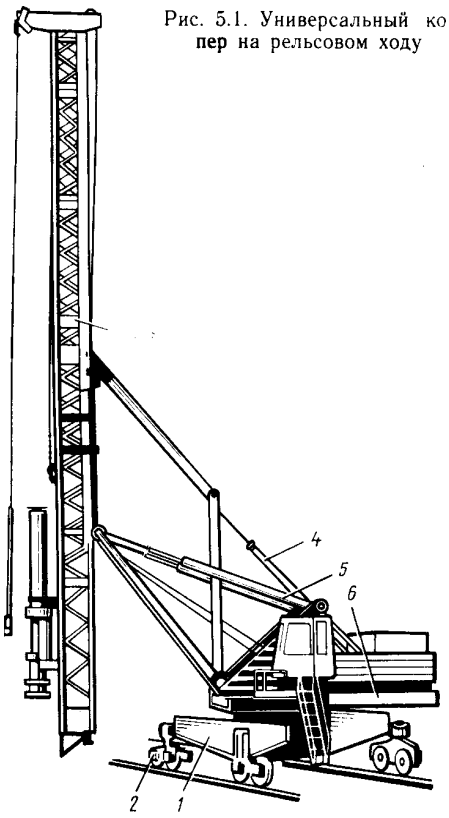


Рис. 1. Универсальный копёр на рельсовом ходу

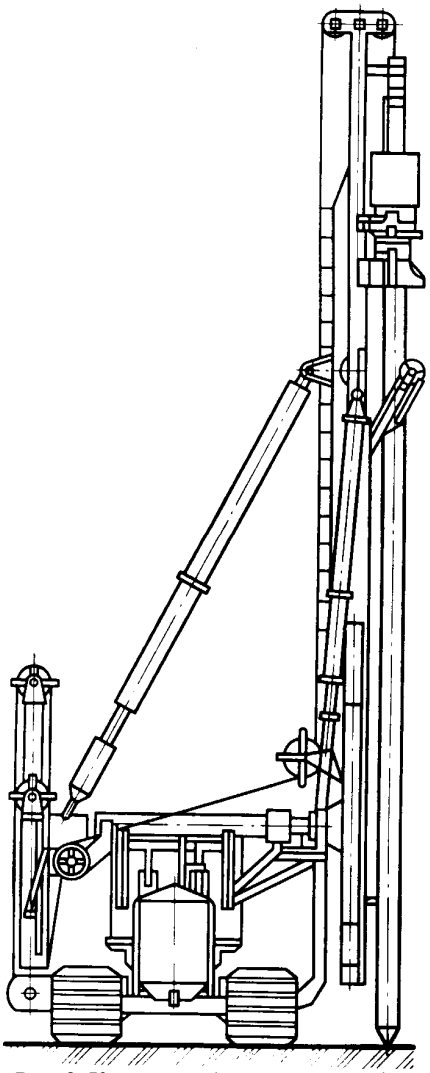


Рис. 2. Копровое оборудование на базе гусеничного трактора класса 100 кН

Для работы в особых условиях отдельные узлы копров могут быть существенно изменены. Так, для работы в котлованах большой протяженности применяют специальные мостовые копры в виде стальной фермы, передвигающейся на тележках по рельсам, уложенным на противоположных бровках котлована. Поворотная платформа в этом случае заменяется перемещающейся вдоль мостовой фермы тележкой.

В промышленном и гражданском строительстве широко применяют копровое оборудование, навешиваемое на различные базовые машины (тракторы, автомобильные краны, одноковшовые экскаваторы). Отечественная промышленность выпускает копровое оборудование для работы со сваями длиной 3...12 м. Копровое оборудование на базе тракторов класса 100 кН автономно по энергообеспечению, маневренно на строительной площадке, надежно в эксплуатации. Его недостатком являются большие затраты времени на маневровые движения трактора при установке сваи в заданную точку свайного поля. Мачту располагают сбоку (боковая навеска) (рис. 2), сзади или спереди трактора (фронтальная навеска). По сравнению с фронтальной боковая навеска улучшает

обзорность рабочей площадки, позволяет повысить производительность оборудования, исключив в некоторых случаях, особенно при линейном однорядном расположении свай, непроизводительные маневровые движения машины при переходах к новому рабочему месту.

Анализ работы копров и копрового оборудования показывает, что навесное оборудование на базе автомобильных кранов применяют при малых рассредоточенных объемах свайных работ и необходимости быстрого перебазирования (пробные сваи при инженерно-геологических исследованиях, строительство линий электропередач, трубопроводов большой протяженности и др.).

Литература.

1. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. - 2012 - №. 5 - С. 1-6. - Режим доступа: http://www.science-education.ru/105-r6745
2. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Исследование эффективности балансировки жидкостным автобалансирующими устройствами // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 1. – с. 2-10. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/107-7919
3. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Влияние эллипсности и эксцентриситета резервуара на точность автоматической балансировки // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 2. – с. 8-13. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/108-8472
4. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Стационарное вращение неуравновешенного ротора, частично заполненного жидкостью при действии сил внешнего трения // Современные проблемы науки и образования – 2012. – № 6. – с. 102-107. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/106-7825

РОЛЬ ПОВОРОТНЫХ МОД ДЕФОРМАЦИИ В УСТАЛОСТНОМ РАЗРУШЕНИИ ТИТАНА

М.Ю. Грошева, студентка НИИ ТПУ ИФВТ гр.4Б91, Т.Ф. Елсукова, д.ф.-м. н., вед.н.с., Ю.Ф.Попкова, м.н.с. ИФПМ СО РАН
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30, тел.(3822)-53-15-69
E-mail: _masha_@mail2000.ru

1. Введение

Хорошо известно, что при циклическом нагружении ниже предела текучести материала преимущественное накопление повреждений происходит в его поверхностных слоях, где, в основном, зарождаются усталостные трещины. Традиционно проблема усталостного разрушения рассматривается в рамках подхода металлофизики и механики разрушения без учета самосогласования пластически деформируемого поверхностного слоя и упруго нагруженной подложки материала.

В физической мезомеханике пластическая деформация и разрушение твердых тел рассматриваются как две последовательные органически взаимосвязанные стадии одного процесса потери их сдвиговой устойчивости, представление о котором основано на анализе иерархии самосогласования поворотных мод деформации [1].
Пластические сдвиги развиваются в поверхностном слое в сопряженных направлениях максимальных касательных напряжений. Объем образца нагружен упруго. Он создает моментные напряжения на пластические сдвиги поверхностного слоя. Возникающие при этом поворотные моды деформации обусловливают зарождение трещин в поверхностном слое. Они определяют начало усталостного разрушения, которое сильно зависит от состояния поверхностного слоя.

В настоящей работе исследуется роль поворотных мод деформации в усталостном разрушении технического титана. Представляется важным выявить специфику развития поворотных механизмов деформации в поверхностных слоях титана и их влияние на циклическую долговечность.

2. Материалы и методы исследования

В качестве материала исследования использовали технический титан ВТ1-0. В постановке данной работы титан интересен тем, что, с одной стороны, он характеризуется очень высокой температурой плавления вследствие высоких сил связи в кристаллической решетке и высоким модулем сдвига, с другой – он имеет низкую сдвиговую устойчивость (его энергия дефекта упаковки всего 10 мДж/м^2) и склонен к полиморфизму. Последнее обстоятельство предсказывает существование в поверхностных слоях титана спектра различных атомных конфигураций, что должно облегчать развитие потоков деформационных дефектов. То есть при высоких прочностных характеристиках объема в поверхностных слоях титана при нагружении можно ожидать облегченное развитие процессов структурных перестроений из одной кристаллической решетки в другую.
Титан и сплавы на его основе широко используются в различных отраслях промышленности благодаря их высоким значениям удельной прочности и коррозионной стойкости, низкой теплопроводности и малого коэффициента линейного расширения.

Образцы в форме двойной лопатки отжигали при температуре 800^{o}С в вакууме в течение 1 часа, затем шлифовали. Электрополировку проводили в электролите: плавиковая кислота (HF) – 30%, азотная кислота (HNO_3) – 10%, серная кислота (H_2SO_4) – 60%, напряжение на клеммах ванны $U_{кл}$ = 10 – 12В, анодный ток I_a=2 – 2,5 А, время t =5 – 10 минут.

На полированную поверхность образцов перед испытанием на усталость наносили координатную сетку. Это позволяет анализировать развитие сдвиговых и поворотных составляющих деформации, а также распределение деформации на поверхности поликристалла.

Испытания на усталость проводили знакопеременным изгибом при частоте 480ц/мин, при комнатной температуре.

Для изучения динамики структурных изменений образцы периодически вынимали из захватов машины и фиксировали сформировавшуюся структурную картину. Трехмерную поверхностную картину мезоскопической субструктуры получали с использованием микроскопа Zeiss Axiovert 25CA, снабженного устройством DIC для получения дифференциально – интерференционного

контраста. Вся полученная в экспериментах информация обрабатывалась на компьютере.

3. Результаты исследования

Учитывая выше отмеченную специфику титана, при его высоких прочностных характеристиках объема можно ожидать в поверхностных слоях при нагружении облегченное развитие процессов структурных перестроений из одной кристаллической решетки в другую [2].

Действительно, выполненное в настоящей работе исследование мезосубструктуры поверхностных слоев титана на разных этапах знакопеременного изгиба показало аномально низкую их сдвиговую устойчивость. Помимо низкой сдвиговой устойчивости кристаллической решетки, связанной с низким уровнем энергии дефекта упаковки, установлена и очень низкая сдвиговая устойчивость границ зерен в поверхностных слоях титана. Это проявилось в экструзии поверхностных зерен недеформированного отожженного титана. Одной из причин установленной высокой подвижности границ зерен в поверхностных слоях титана при комнатной температуре ($0{,}2T_{пл}$) может быть их насыщение водородом, находящемся в воздухе. При последующем знакопеременном изгибе эффект экструзии зерен значительно увеличился. Экструзия зерен есть проявление механизма движения зерен как целого, который обычно реализуется при повышенных температурах нагружения. А в титане он реализуется при низкой температуре ($0{,}2T_{пл}$), что свидетельствует об очень низкой сдвиговой устойчивости границ зерен в титане.

На более поздней стадии циклического нагружения титана проявляется эффект самоорганизации экструдированных зерен в деформационные конгломераты с формированием более крупных структурных элементов деформации (рис.1). По мере их формирования типичная поверхностная картина пластической деформации представлена грубыми мезополосами локализованной деформации одной системы, распространяющимися в пределах конгломератов активных зерен. Указанные мезополосы имеют явно выраженную мелкомасштабную внутреннюю субструктуру. Характер этой структуры отражает картину распределения напряжений, возникших на границе раздела пластически деформирующегося поверхностного слоя и упруго нагруженной подложки, вследствие их сопряжения.

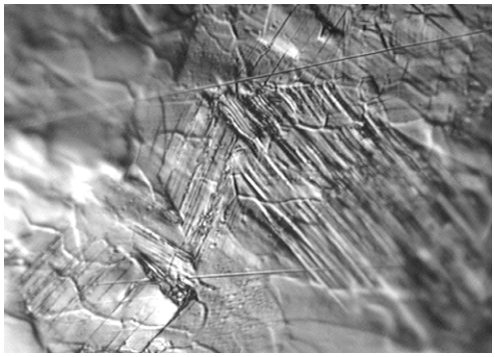


Рисунок 1. Деформация в конгломератах самосогласованно деформирующихся зерен титана на фоне исходных зерен, DIC, $N=6\times10^5$ ц., ×700

Другим проявлением специфики поверхностной структуры титана является формирование в поверхностном слое циклически деформируемого образца сильно выраженного многоуровневого гофра (его крупные элементы состоят из множества более мелких складок) (рис.2). Модуляция профиля гофра соизмерима с размером зерна поликристалла. Мелкая шероховатость гофрированного поверхностного слоя и его высокая рассеивающая способность в лазерном профилометре обусловлены эффектами экструзии – интрузии поверхностных зерен титана при циклическом нагружении. Эффект гофрирования поверхностного слоя обеспечивает высокую степень обратимой неупругой деформации образца при его знакопеременном изгибе, что способствует высокой выносливости при циклическом нагружении. Причина гофрирования поверхностного слоя заключается в том, что ослабленный по сравнению с объемом поверхностный слой испытывает пластическую деформацию в то время, когда объем материала нагружен упруго. Сопряжение этих двух систем и неодинаковость их деформаций и приводят к формированию многоуровневого гофра пластически деформирующегося поверхностного слоя.

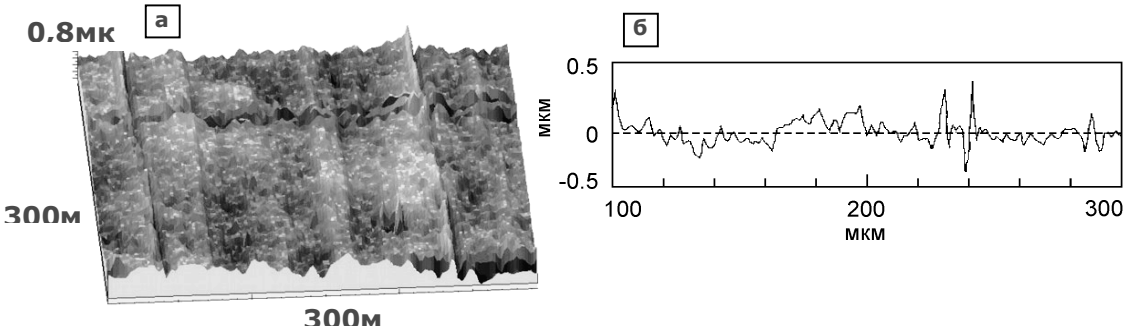


Рисунок 2. Морфология поверхности (а) и профилограмма (б) титана; $N=2\times10^6$ ц.

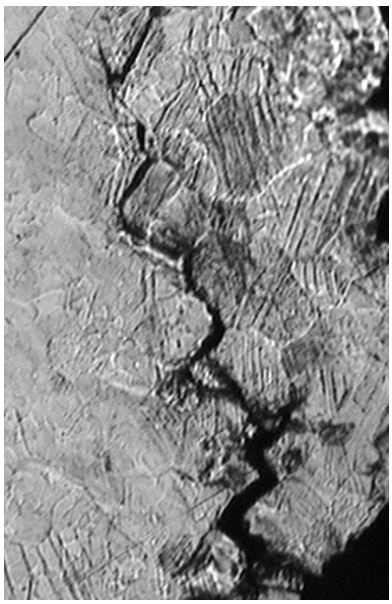


Рисунок 3. Усталостное разрушение титана, DIC, $N=2\times10^6$ ц., ×200

Принципиально важной особенностью циклической деформации титана является её чрезвычайно сильная локализация как в пределах зерен и их деформационных конгломератов, так и в целом по поликристаллу. При этом сильно выраженная пластическая деформация развивается только в пределах деформационных конгломератов зерен. Причем конгломераты самосогласованно деформирующихся зерен формируются только в узкой поперечной зоне образца в области максимального изгиба. Именно здесь и сосредоточена основная деформация образца при знакопеременном изгибе. На границах деформационных конгломератов зерен формируются наиболее мощные, по сравнению с границами исходных зерен, концентраторы напряжений. Поэтому, естественно, и зарождение усталостных трещин происходит на границе самосогласованно деформирующихся конгломератов зерен.

Усталостные трещины в титане имеют ярко выраженный зигзагообразный характер (рис.3). Как правило, они распространяются

вблизи границ деформационных конгломератов зерен. Распространение трещины есть поворотная мода деформации на макромасштабном уровне. В соответствии с законом сохранения момента количества движения в материале, окружающем трещину, должны развиваться аккомодационные поворотные механизмы на более низких структурно-масштабных уровнях. В соответствии с этим появлению трещины в зоне её зарождения предшествуют в ходе циклического нагружения: локализованная пластическая деформация, сопровождаемая материальным поворотом в поверхностном слое и вихревой аккомодационной деформацией в подложке, множественное скольжение и фрагментация материала как кристаллографические повороты на мезомасштабном уровне, обусловливающие формирование трансляционно-ротационных мезообъемов. Такие мезообъемы формируются впереди трещины и по ее берегам на протяжении всего процесса ее распространения.

Магистральная трещина развивается в зоне максимального изгиба «выбирая» путь по границам конгломератов. Интерференционный анализ места разрушения показал, что в зонах сильной кривизны происходит локальный распад складок материала (рис.4). Установлено, что трещина распространяется не непосредственно по границам зерен, составляющих конгломерат, а в приграничной зоне с сильной кривизной. Это значит, что трещина формируется вследствие структурно-фазового распада приграничной зоны с сильной кривизной. О высокой степени кривизны свидетельствуют соответствующие профилограммы.

Заключение

Проведенный в настоящей работе анализ результатов исследования закономерностей развития мезоскопических структурных уровней деформации титана при знакопеременном изгибе показывает, что сдвиговая устойчивость пластически деформируемого поверхностного слоя определяется энергией дефекта упаковки, а упругонагруженной подложки – силами связи в кристалле. Уровень сопротивления усталости многоуровневой системы определяется сочетанием характеристик сдвиговой устойчивости отдельных ее элементов, что, в свою очередь, определяется условиями сопряжения и необходимости совместной деформации поверхностного слоя и подложки. Основой зарождения и развития усталостных трещин являются поворотные моды деформации.

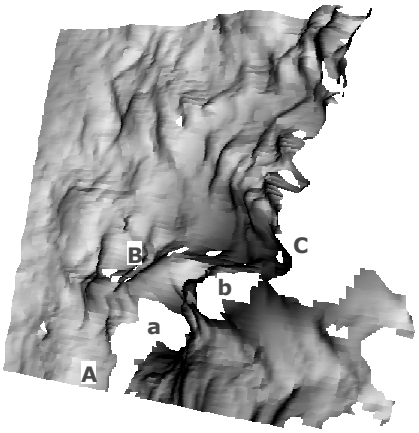


Рисунок 4. Титан. Место разрушения. New View. ABC – граница конгломератов самосогласованно деформирующихся зерен. Трещина прошла не по границе, а в приграничной зоне с сильной кривизной; a, b – локальный распад в складке.

Список литературы

1. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2-х томах. // Под ред. В.Е. Панина. - Новосибирск: Наука. - 1995. - 297 и 320с.
2. Панин В.Е. Поверхностные слои нагруженных твердых тел как мезоскопический структурный уровень деформации // Физ. мезомех. – 2001. – Т. 4. – №3. – С. 5-22.

ФРАКТАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Д.Х. Доржиев, студент группы 10А11, А.А. Попов, студент группы 10А11
Юргинский технологический институт (филиал)
Национального исследовательского Томского политехнического университета
652050, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская,26, тел. (8-384-51) 5-09-06
E-mail: pla46@mail.ru

Мир, окружающий нас, постоянно меняет свой облик. Существенный вклад в эти перемены вносит наука, порождая новые понятия, новые средства описания и исследования привычных или только что открытых объектов.
Одним из таких понятий является фрактал, который ломает устоявшиеся стереотипы о геометрии и математике в целом.

Фрактал (*fractus* — дробленый) — термин, означающий геометрическую фигуру, обладающую свойством самоподобия, то есть составленную из нескольких частей, каждая из которых подобна всей фигуре целиком. В более широком смысле под фракталами понимают множества точек в евклидовом пространстве, имеющие дробную метрическую размерность, либо метрическую размерность, строго большую топологической.

Фракталы — не просто сложные фигуры, сгенерированные компьютерами. Все, что кажется случайным и неправильным может быть фракталом. Теоретически, можно сказать, что все, что существует в реальном мире, является фракталом, будь то облако или маленькая молекула кислорода.

Изменяя и комбинируя окраску фрактальных фигур можно моделировать образы живой и неживой природы (например, ветви дерева или снежинки), а также, составлять из полученных фигур «фрактальную композицию». Фрактальная графика, также как векторная и трёхмерная, является вычисляемой. Её главное отличие в том, что изображение строится по уравнению или системе уравнений. Поэтому в памяти компьютера для выполнения всех вычислений, ничего кроме формулы хранить не требуется. Только изменив коэффициенты уравнения, можно получить совершенно другое изображение. Эта идея нашла использование в компьютерной графике благодаря компактности математического аппарата, необходимого для ее реализации. Так, с помощью нескольких математических коэффициентов можно задать линии и поверхности очень сложной формы.

При помощи фракталов можно сжимать произвольные изображения с некоторой потерей качества, аналогично сжатию JPEG. Правда, фрактальное сжатие дает лучшие результаты. Методы компрессии, основанные на RLE, Huffman или LZW, не учитывают природы сжимаемых данных и поэтому дают неудовлетворительные результаты при обработке изображений.

Фракталы находят все большее и большее применение в науке и технике. Использование фрактальной геометрии при проектировании антенных устройств

было впервые применено американским инженером Натаном Коэном, который тогда жил в центре Бостона, где была запрещена установка на зданиях внешних антенн. Натан вырезал из алюминиевой фольги фигуру в форме кривой Коха и наклеил её на лист бумаги, а затем присоединил к приёмнику. Оказалось, что такая антенна работает не хуже обычной. И хотя физические принципы работы такой антенны не изучены до сих пор, это не помешало Коэну основать собственную компанию и наладить их серийный выпуск (рис.1).

Дальнейшее развитие этого направления в построении антенн показало, что при помощи фракталов можно значительно уменьшить размеры конструкции, и расширить полосу рабочих частот, т. е. можно создать **широкополосную антенну**. Последующие математические расчеты показали, что действительно широкополосная антенна, диапазон частот которой может охватить весь радиоволновой спектр, должна иметь фрактальную форму.

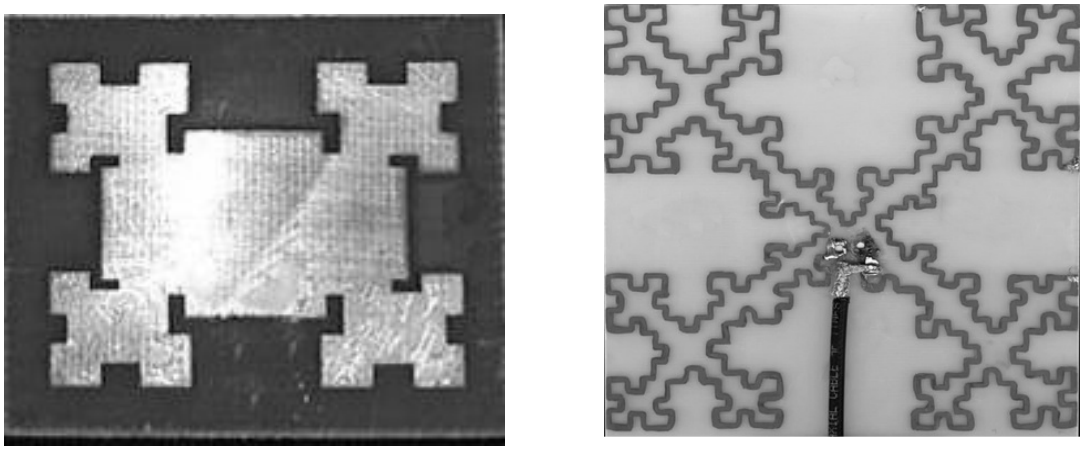


Рис.1. Виды фрактальных антенн для телевизионных приемников

Исследования в этой области привели к широкому практическому использованию фрактальных антенн в мобильных устройствах. Их компактность и широкополосные свойства сделали их незаменимыми в беспроводной связи, в Bluetooch, Wi-Fi и GSM стандартах. Таким образом, в одном гаджете, например, в мобильном телефоне, смартфоне, КПК, удалось разместить все эти устройства (рис.2). Многие микроволновые устройства тоже используют фрактальные антенны. Отсутствие широкого применения фрактальной конструкции таких антенн в производстве, объясняется тем, что патентом на производство и внедрение фрактальных систем в антенной промышленности владеет весьма ограниченное количество компаний.

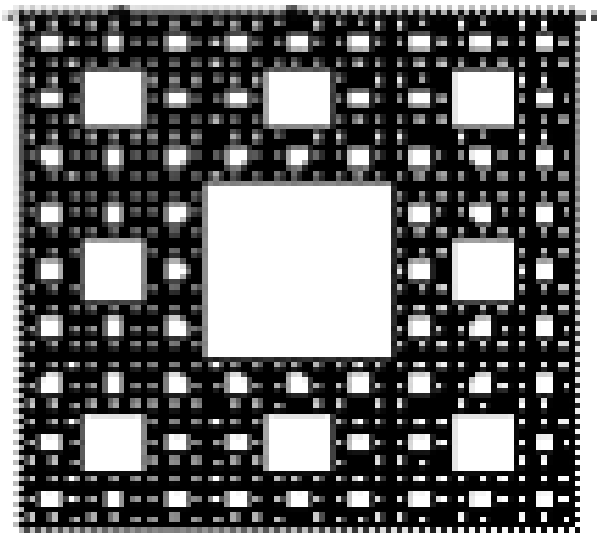


Рис. 2. Антенна для сотовых телефонов

В ближайшем будущем фрактальное направление в построении антенн приведет к развитию и повсеместному внедрению этой технологии. Существует мнение, что исследования в этом направлении, математические расчеты для совершенствования подобной фрактальной формы, неизбежно приблизят нас к конструкции **идеальной антенны.**

Список литературы

1. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – Москва: Институт компьютерных исследований, 2002, 656с.
2. Божокин С.В., Паршин Д.Д. Фракталы и мультифракталы – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001, 128с.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА СДВИГОВОЙ СПЕКЛ-ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

С.В. Панин д.т.н., доцент, А.В. Еремин, студент гр. 0581 [1], М.В. Бурков, аспирант ИФПМ СО РАН [2]

[1]Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30
[2]ИФПМ СО РАН, 634021, Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4
E-mail: eremin_av@bk.ru

Целью данной работы является: разработка, конструирование и тестирование установки для определения величины внеплоскостной деформации материалов

Введение

Создание новых и совершенствование имеющихся конструкционных материалов обуславливает необходимость установления корреляционной связи между их структурой и свойствами, что может быть достигнуто, в том числе, исследованиями их деформационного поведения. Для решения этой задачи могут быть привлечены разные методы неразрушающего контроля, которые позволяют регистрировать процессы, происходящие в материале, непосредственно при нагружении (in situ). В литературе описаны результаты применения разнообразных методов: магнитных, акустических, оптических, радиационных и др. Оптические методы в этом ряду выгодно отличаются наглядностью и достоверностью наблюдаемых процессов, возможностью прямого измерения дефектов, а также получением количественной оценки деформации и пр. В данной статье освещены результаты использования оптического метода для изучения деформационного поведения материалов – сдвиговой спекл-интерферометрии (ширографии - shearography).

Развитие лазерной и компьютерной техники, в сочетании с использованием новых подходов к алгоритмам обработки цифровой информации, расширили возможности практического применения ширографии, а также достоверность и точность получаемых результатов. Основными преимуществами метода являются более высокая точность оценки деформации, бесконтактный способ получения данных, незначительная зависимость от формы и поверхности исследуемого материала, а так же простота настройки и эксплуатации, что позволяет напрямую

измерять градиенты деформации в реальном времени, а так же обнаруживать критические дефекты материалов.

В основе сдвиговой спекл-интерферометрии лежит сравнение спекл-структур, образуемых диффузно-рассеяным лазерным излучением, отраженным от поверхности исследуемого материала, с разной степенью нагрузки образца. Формирование спекла происходит благодаря использованию интерферометра Майкельсона, у которого одно из зеркал повернуто на небольшой угол относительно вертикальной оси. Такая схема прибора позволяет получить два сдвинутых относительно друг друга изображения, которые в результате интерференции образуют спекл. При изменении величины прикладываемой нагрузки происходит искажение поверхностного слоя образца, что вносит изменения в разность хода лучей, приходящих на детектор, а как следствие происходит изменение исследуемой спекл-структуры. Разность двух изображений (без нагружения и под нагрузкой) дают распределение разности фаз прихода лучей в каждую точку двумерного спекла ($\Delta_{ij}=\varphi 1_{ij}-\varphi 2_{ij}$), которое является основным носителем информации о процессах, происходящих в материале образца, таких как определение величины градиента деформации, обнаружение дефектов и измерение их размера в поверхностных и подповерхностных слоях.

Более подробная информация об аппаратной реализации, принципах действия, методике расчета и возможных областях применения изложена в [1].

Материалы и методика

После анализа имеющейся литературы по сдвиговой спекл-интерферометрии была собрана установка на основе интерферометра Майкельсона с возможностью поворота одного из зеркал на различные по величине углы при помощи микрометрического винта (рисунок 1). Такая модель установки выбрана как наиболее универсальная, простая в сборке и эксплуатации и позволяющая производить различного рода регулировки и настройки по ходу эксперимента. Внутренняя поверхность корпуса черненая для уменьшения эффектов отражения и внесения за счет этого дополнительного шума.

Рис. 1. Внешний вид установки для ширографии

Излучение, отраженное от поверхности исследуемого образца, попадает на входную щель (в левой части рисунка), затем проходит через куб, где пучок света разделяется на два. Пучки отражаются от зеркал, и, вновь пройдя через

разделительный кубик, попадают на выходную щель, где располагается объектив и фотоаппарат. Нижнее зеркало можно регулировать с помощью микрометрического винта и изменять угол его поворота относительно вертикальной оси. Для регистрации изображений был использован фотоаппарат Canon 550D с объективом Canon EFS 55-250мм.

Образец для тестирования сконструированного прибора представляет собой круглую пластину алюминия толщиной 3 мм, зажатую болтами в металлическое основание (рисунок 2 слева). Для создания внеплоскостной деформации в центре образца используется винт, установленный на основании с задней его стороны (рисунок 2 справа). В связи с тем, что поверхность алюминия достаточно хорошо отражает свет, то для придания ей некоторой дополнительной шероховатости была произведена её покраска в серый цвет с использованием аэрографа. Подобная поверхность делает отражение не зеркальным, а диффузно-рассеянным, что, согласно теории, должно положительно сказываться на качестве получаемого спекла.

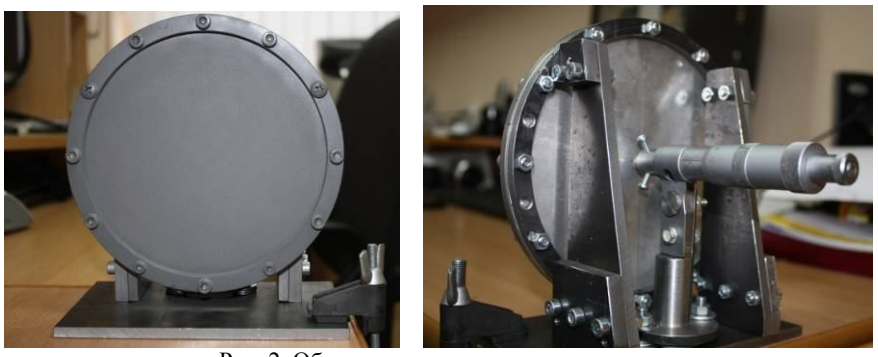


Рис. 2. Образец для тестирования

Исследуемая поверхность освещалась зеленым твердотельным лазером с установленной на нём рассеивающей линзой с расстояния 190 см. Излучение лазера было направлено перпендикулярно поверхности образца. Регистрирующая аппаратура находилась на расстоянии 200 см и плоскость входной щели была параллельна плоскости исследуемой поверхности. При таком расположении оборудования размер получаемого спекла и размер пикселя матрицы приблизительно одинаковые.

Результаты

Вид спекла, получаемого при фотографировании, представлен на рисунке 3. Изображение, как упоминалось ранее, представляет собой совмещение двух одинаковых, но смещенных друг относительно друга спекла, что наглядно видно на представленной иллюстрации.

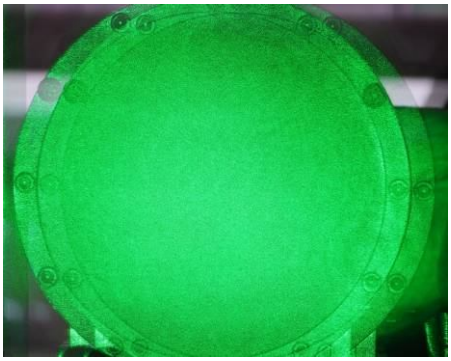


Рис. 3. Изображение спекла

Затем к объекту исследования прикладывается нагрузка, которая вызывает его деформацию. Производится повторная съемка спекла, и находится разность уровней интенсивности двух изображений по каждому пикселю с обработкой в среде Adobe Photoshop. После всех перечисленных операций получается так называемые широграммы (рисунок 4) с изображением колец в случае внеплоскостной деформации. Количество колец увеличивается по мере увеличение величины прикладываемой нагрузки, что наглядно показывает проведенный эксперимент.

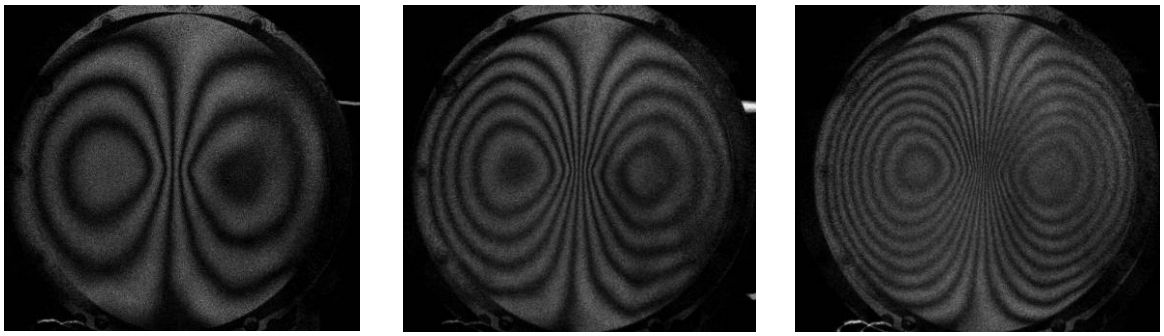


Рис. 4. Широграмма (увеличение величины деформации слева направо)

Как уже было упомянуто в начале статьи, при нахождении разности, получается распределение разности фаз; если увеличивается величина деформации, то увеличивается изменение разности хода волн на единицу длины поверхности, что и дает увеличении количества окружностей.

Перспективы развития метода

1. Главной возможность усовершенствования метода является размещение пьезопривода на одном из зеркал для возможности регулировки величины плеча с сохранением угла поворота (фазово-сдвиговый метод). Запись 4-х изображений одного нагруженного состояния с различным положением зеркала позволяет численно рассчитать разность фаз по всему спеклу и так же численно выразить значение величины градиента деформации.
2. Создание методов фильтрации и коррекции изображений для упрощения последующих численных расчетов градиентов
3. Улучшение оптических характеристик прибора, таких как оптическая сила линз, объектива, точности установки зеркал и кубика

4. Организация тестирования образцов в реальном времени с использованием фазово-сдвигового метода

Список литературы

1. Wolfgang Steinchen, Lianxiang Yang. Digital shearography. Theory and application of digital speckle pattern shearing interferometry // SPIE – The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2003

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ИОНАМИ Ti^+ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОЙ ПОДЛОЖКИ НА АДГЕЗИЮ И ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ SI–AL–N

**Нейфельд В.В., ведущий инженер, *Калашников М.П., ведущий инженер, Жарков С.Ю., магистрант группы 4АМ21, Пузанова К.С., магистрант группы 4АМ21*
Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия,*
E-mail: retc@ispms.tsc.ru

Теплозащитные покрытия на основе нитридов кремния−алюминия и оксидов циркония−иттрия применяются в турбореактивных и ракетных двигателях для снижения воздействия высокой температуры на основные узлы камеры сгорания, сопловые и рабочие лопатки и т. д. [1,2]. Существенное различие коэффициентов термического расширения керамического покрытия и металлической подложки, их упругих характеристик обусловливает развитие сильных термических, механических, фазовых напряжений в теплозащитных покрытиях в процессе воздействия циклических тепловых нагрузок, которым подвергаются изделия с покрытиями при эксплуатации. Релаксация этих напряжений может вызывать интенсивное растрескивание керамических покрытий с последующим их скалыванием. Поэтому одним из основных параметров, определяющих надежность и долговечность теплозащитных покрытий, является их термоциклическая стойкость (ТЦС) и адгезия к металлической подложке.

Однако величина термоциклической стойкости покрытий Si−Al−N, осажденных на медную подложку, определяется не только и не столько различием термических коэффициентов линейного расширения покрытия и подложки, но в значительной мере зависит от их структурно-фазового состояния [3]. Важную роль для улучшения термомеханических свойств покрытий играют метод и режим осаждения покрытий. Для достижения высоких значений термоциклической стойкости, прочности и адгезии покрытий Si−Al−N необходимо стремиться с одной стороны, к уменьшению среднего размера зерен в покрытии, с другой – к снижению объемной доли мягкой фазы AlN в покрытиях.

Существенное влияние на качество формируемых покрытий, их адгезию может также оказывать состояние поверхности подложки. Как правило, на поверхности образцов существует оксидный слой, который ухудшает адгезию покрытия. Технологический цикл нанесения покрытий включает в себя этап очистки поверхности образцов. С этой целью используют направленные потоки ионов инертных газов с высокой энергией. Кроме того, ускоренными ионами можно воздействовать на обрабатываемую поверхность в процессе роста плёнки (ионное

ассистирование), что позволяет изменять структуру, а, следовательно, и свойства покрытия [4].

Перспективным направлением повышения адгезионной прочности теплозащитных покрытий может стать предварительная ионная обработка подложки, которая позволяет улучшать согласование кристаллических решеток сопрягающихся материалов, и, соответственно, их физико-механических свойств [5]. В связи с этим, в настоящей работе изучается влияние обработки ионами Ti^+ поверхности медной подложки на термоциклическую стойкость и адгезию осаждаемых на нее магнетронным методом покрытий на основе системы Si–Al–N.

При бомбардировке ионами Ti^+ медной подложки мы контролировали время обработки при неизменном токе источника ионов и неизменных режимах напыления покрытий. Затем проводили испытания по термоциклированию образцов по режиму [3] и выясняли, как повлияла ионная обработка подложки на термоциклическую стойкость покрытия.

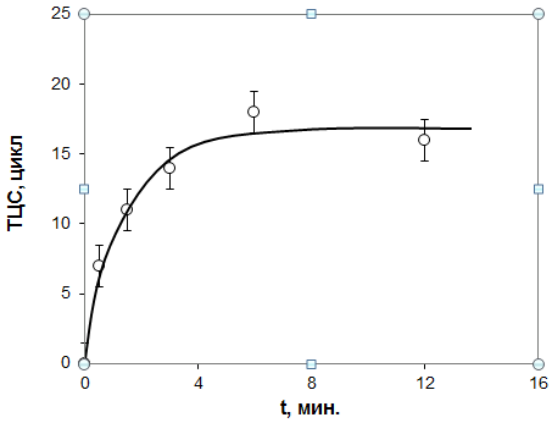


Рис.1 Зависимость термоциклической стойкости покрытий Si–Al–N от времени ионной бомбардировки подложки

Из рисунка 1 видно, что увеличение длительности ионной обработки от 1,5 минут до 6 минут существенно увеличивает термоциклическую стойкость покрытий. Дальнейшее увеличение времени воздействия ионным пучком на поверхность медной подложки от 6 минут и более не оказывает существенного влияния на термоциклическую стойкость.

Увеличение термоциклической стойкости может быть связано с изменением как адгезии покрытия с подложкой, так и структуры и свойств самого покрытия. Поскольку осаждение покрытий проводилось при одном и том же режиме напыления, то можно полагать, что структура и свойства покрытий остаются неизменными, и можно сделать предположение о том, что ионная бомбардировка поверхности подложки способствует увеличению адгезии осаждаемого на нее покрытия. Для определения справедливости этого предположения была измерена адгезия покрытий на медных подложках при изменении времени их ионной бомбардировки.

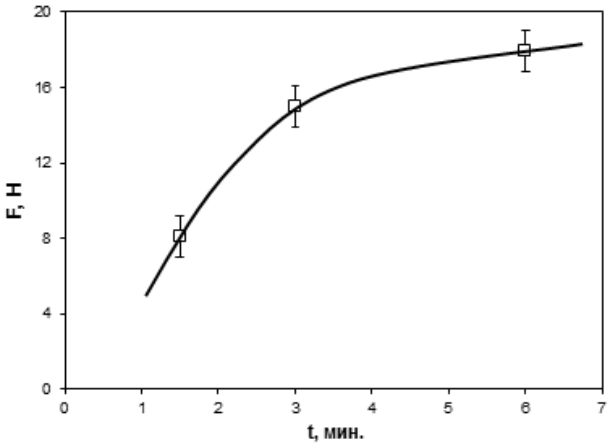


Рис.2 Зависимость адгезии покрытий Si–Al–N от времени ионной бомбардировки подложки.

Данные рис. 2 качественно подтверждают это предположение. Видно, что при увеличении длительности ионной обработки поверхности подложки перед нанесением покрытий от 1,5 минут до 6 минут их адгезия также возрастает. Для того чтобы понять причину повышения термоциклической стойкости и адгезии покрытий было проведено исследование влияния времени ионной обработки на морфологию поверхности подложки.

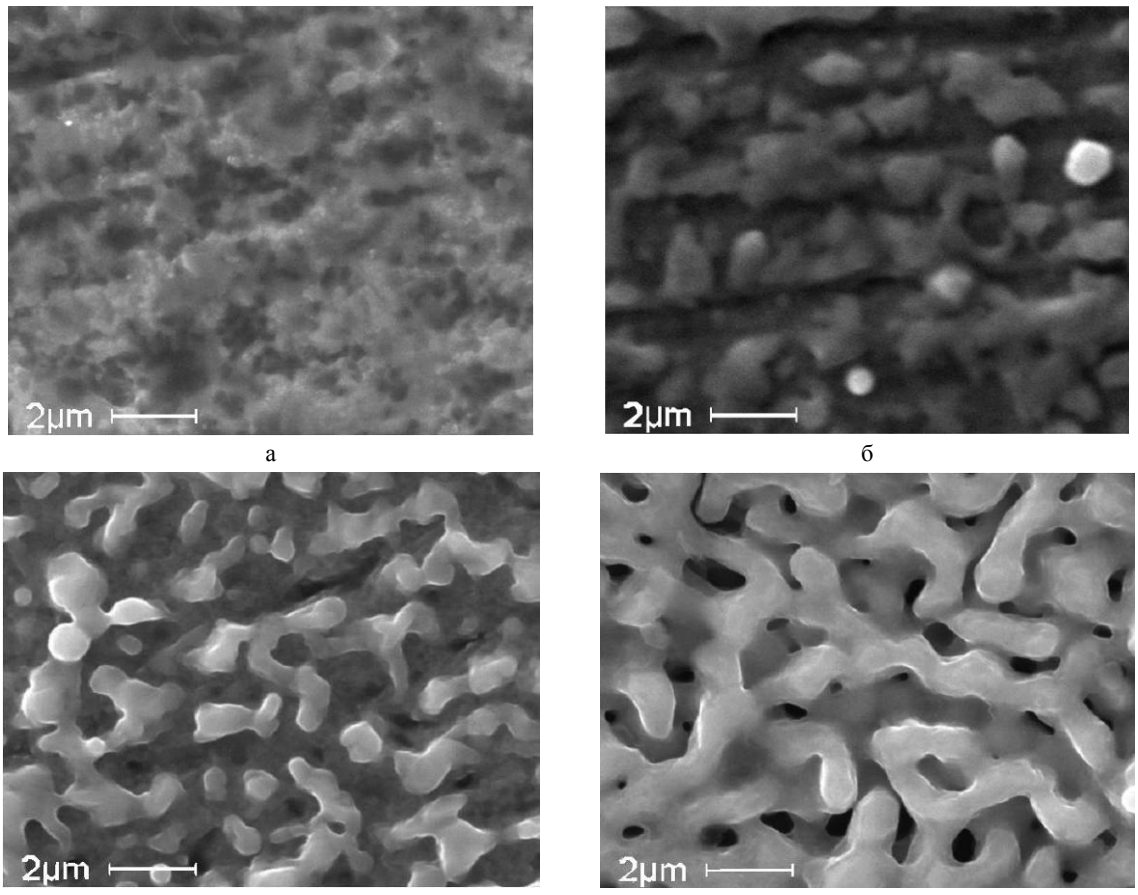
Известно [6], что облучение медной подложки тяжелыми ионами (Ar^+, Kr^+, Hg^+) может вызывать изменение рельефа поверхности. Это явление происходит вследствие распыления бомбардирующими ионами кристаллической решетки, в которой имеются дефекты строения. Оно может быть обусловлено зарождением и движением дислокаций, рекристаллизацией зерен, фазовыми превращениями в приповерхностном слое, действием ионно-индуцированных напряжений.

С помощью растровой электронной микроскопии было выявлено (рис.3), что обработка медной подложки сильноточным потоком ионов Ti^+ действительно может приводить к существенному изменению морфологии поверхностного слоя в зависимости от параметров облучающего потока.

Видно (рис. 1а), что на поверхности медной подложки при ее бомбардировке ионами Ti^+ начинает появляться неравномерное ионное травление и начинает образовываться рельеф поверхности. Это происходит за счет разных скоростей эрозии соседних участков поверхности.

После двух минут обработки (рис. 1б) начинают проявляться фигуры травления, отдельные участки травятся быстрее, образуя ямки травления.

При дальнейшем увеличении времени распыления до 3 минут (рис. 1в) картина рельефа поверхности развивается так, что ямки травления углубляются, а плохо травящиеся элементы в виде коротких выступающих над поверхностью вискеров, начинают частично соединяться горизонтальными перемычками, образуя под собой в материале поверхностного слоя подложки пустоты.



а б в г

Рис. 3. Влияние времени ионной обработки на поверхность меди.
а) длительность ионной обработки 1,5 мин.; б) 2мин.; в) 3мин.; г) 6 мин.

Дальнейшая обработка протравленной поверхности ионами Ti^+ в течении 6 минут (рис. 1г) приводит, с одной стороны, к еще более значительному углублению ямок травления, а, с другой, к росту и укрупнению горизонтальных перемычек между вискерами, так что кроме ямок травления в поверхностном слое образуются пустотные каналы. Таким образом, в поверхностном слое формируется регулярная сетчатая структура с характерным поперечным размером горизонтальных и вертикальных элементов ~ 1-2 мкм.

При последующем осаждении атомарного потока распыляемого магнетроном материала мишени на такую развитую поверхность он, по-видимому, заполняет ямки травления и образовавшиеся пустотные каналы, приводя к возникновению выступов на поверхности покрытия, которые входят в зацепление с выступами на подложке. В результате этого вдоль интерфейса образуется двойная переплетенная сетчатая структура из элементов покрытия и подложки, которая значительно усиливает их адгезию. Соответственно, с увеличением адгезии при удлинении продолжительности предварительной обработки поверхности медной подложки ионами Ti^+ повышается термоциклическая стойкость покрытий Si−Al−N.

Авторы выражают благодарность научному руководителю д.т.н., доценту Сергееву В.П. за постановку задачи, помощь в организации исследований,

обсуждение полученных результатов и научному сотруднику ИФПМ СО РАН Воронову А.В. за проведение исследований адгезии покрытий.

Список литературы:

1) Tamarin Y. Protective Coatings for Turbine Blades/ USA: ASM International, 2002.-300 p.

2) Новые технологические процессы и надежность ГТД/Обеспечение прочностной надежности рабочих лопаток высокотемпературных турбин // Научно-технический сборник под ред. Ю.А. Ножницкого и Р.И. Ткаченко. М.: ЦИАМ, 2008.- Вып. 7- 172 с.

3) Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р., Никалин А.Ю., Нейфельд В.В. Структура и термомеханические свойства покрытий на основе Si-Al-N при осаждении методом импульсного магнетронного распыления // Известия ТПУ. – 2011. – Т.319. – № 2. – С.103–108.

4) Жуков В.В., Кривобоков В.П., Янин С.Н. Распыление мишени магнетронного диода в присутствии внешнего ионного пучка//Журнал технической физики.- 2006.- Т.76.- №4.

5) Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2008. 286 с.

6) Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 2 //Распыление сплавов и соединений; пер. с анг.А.И.Додонова, И.Н.Евдокимова, В.В.Плетнева/Под ред. Р.Бериша.-М.: Мир, 1986.-488 с.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ ГОРНОШАХТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

С. М. Журавский, студент группы 10А12, Д. С. Карцев, студент группы 10А12
Юргинский технологический институт (филиал)
Национального исследовательского Томского политехнического университета
652050, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская,26, тел. (8-384-51) 5-09-06
E-mail: victory_28@mail.ru

Понятие моделирования используется как в широком, общепознавательном смысле, так и в узком, специальном. В широком смысле моделирование охватывает все познание в соответствии с принципом – познать объект, значит, смоделировать его. В узком – это специфическая форма познания, при которой объект исследования воспроизводится в виде модели, отражающей стороны изучаемого технического объекта. Процесс моделирования выступает как единство трех стадий: 1 – изучение параметров реальной системы и построение модели; 2 – исследование модели; 3 – экстраполяция изученных свойств модели на ее оригинал [1]..

Основными видами моделирования являются:

- физическое:
- аналоговое:
- математическое.

При физическом моделировании изучение физических процессов и объектов осуществляется на физических моделях, той же физической природы, что и “натура”, но отличается от нее размерами или режимами протекающих в ней процессов (нагрузками, скоростями и т.д.) Этот вид моделирования считается основным и применяется чаще всего при проектировании и создании сложных и дорогостоящих технических систем (машин, сооружений, мегакомплексов) с целью проверки и уточнения существующих методов теоретического расчета.

Аналоговое моделирование осуществляется на универсальных и специализированных аналоговых, аналогово-физических и аналогово-цифровых машинах. Они применяются для решения дифференциальных уравнений, моделирования процессов трения, удара и других процессов. При этом используются известные аналогии между электрическими, механическими, тепловыми, гидродинамическими и другими физическими процессами.

В настоящее время аналоговое моделирование все больше уступает место математическому, которое осуществляется на цифровых вычислительных машинах и отличается универсальностью и большими вычислительными возможностями. Этот вид моделирования широко используется в проектных и эксплуатационных расчетах, отличающихся большим числом возможных вариантов, схем связи, характеристик параметров и режимов функционирования. Модели в качестве средств познания стали использоваться еще на заре развития науки, когда Галилей задался вопросом – почему модель в миниатюре, геометрически подобная прототипу, действует в совершенстве, в то время как реальная машина не выдерживает нагрузок? Первым дал ответ на этот вопрос в 1636 году И.Ньютон, сформулировавший в форме закона «теорему о механическом подобии». На основании теоремы подобия Ньютон вывел «закон сопротивления жидкости движущемуся в ней твердому телу». Затем Л.Эйлер на основании проверочных расчетов модели арочного моста через Неву, построенного Кулибиным, опубликовал в 1776 году статью «Легкое правило, каким образом из модели деревянного моста или подобной другой машины, которая тяжесть нести должна, можно ли то же самое сделать в большем, чем модели виде». В первой половине 1930-х г.г. В.П. Горячкин и Н.Д. Лучинский применили принципы механического подобия для построения серии разнообразных сельскохозяйственных машин; определения значения различных сил; зависимости сопротивления от размеров, удельного веса и др. параметров. Успешное применение принципов подобия для разработки серий сельскохозяйственных машин обеспечило широкое применение для разработки других машин: автомобилей, горных машин, кузнечно - прессового оборудования, бурильных и др. Так с помощью теории подобия удалось установить для экскаваторов не только зависимость от ёмкости ковша, линейных размеров, веса, мощности и производительности самих экскаваторов, но и параметры выработок, буровых установок и транспортных машин для отгрузки породы. У автомобилей законами подобия были увязаны их основные параметры: линейный размер, вес, максимальная скорость движения, мощность, вес перевозимого груза (для грузовых автомобилей). Благодаря теории подобия был получен целый ряд важных практических рекомендаций. Так в конструкциях, в которых собственный вес не играет существенной роли, имеет место закономерность: чем меньше размеры конструкции, тем больше её прочность. Если с увеличением размеров транспортных средств увеличивать мощность двигателя пропорционально кубу линейных размеров, то скорость увеличивается, а время доставки и стоимость

перевозки тонны груза на один километр уменьшается. Таким образом, скоростные и большегрузные виды транспорта во всех отношениях оказываются выгоднее.

В настоящее время, как писал академик М.В. Кирпичев: “Теория подобия стала основой эксперимента и ни одно исследование как в области физики, так и в технике не может ее игнорировать”. Особенно широко законы подобия применяются для исследования и выбора параметров различных горных, сельскохозяйственных, землеройно-транспортных машин, автомобилей и Д.В.С., судов, компрессоров и вентиляторов. Весьма плодотворным оказалось использование теории подобия и размерностей при изучении: процессов обработки металлов давлением, трением, резания металлов и грунтов, теплопередачи, напряжений и деформаций, энергетики и электропередачи и др.

Понятие аналогии было введено еще Аристотелем для обозначения функционального и морфологического сходства органов живых организмов. А Чарльз Дарвин перенес понятие аналогии на возникновение в ходе эволюции в сходственных условиях жизни приспособления к окружающей среде организмов далеких системных групп. Таким образом, этот термин имеет явное биологическое происхождение. Аналогия в биологии – это внешнее сходство различных органов или организмов, имеющих неодинаковое строение, но выполняющих одинаковые функции, обусловлено это общностью образа жизни. Аналогичными являются форма тела акулы, ихтиозавра и дельфина, имеющих разное строение. Метод аналогии широко используется в механике и математическом моделировании с использованием ЭВМ. С помощью разработанных математических моделей можно проводить оценку надежности на всех этапах жизненного цикла любых конструкций – при их проектировании, изготовлении, эксплуатации и утилизации изделий.

В настоящее время при открытом способе добычи угля на ряде угольных разрезов Кузбасса и республики Саха – Якутия находятся в эксплуатации электрические соединители на напряжение 3 кВ, которые применяют для соединения строительных длин высоковольтных гибких кабелей, предназначенных для передачи электрической энергии от мест выработки до мест потребления Применение этих соединителей существенно повышает производительность труда и обеспечивает надежность эксплуатации оборудования. Однако, повышение производительности добычи угля требует увеличения единичной мощности оборудования, соответственно передачи больших энергий по кабелю, что можно осуществить путем повышения подводимого рабочего напряжения карьерных сетей. Сейчас ведутся проектные работы по разработке электрических соединителей на рабочее напряжение 6 кВ.

Нами, проведена оценка надежности изоляции проектируемых электрических соединителей на напряжение 6 кВ с помощью уравнения, полученного на основе термофлуктуационной теории разрушения. [2].

$$P(\tau) = \exp\left[-\frac{l \cdot S}{0,48\eta V_0} \cdot z \cdot \exp\frac{0,83\ln 1,3P}{z} \right]$$

где $l, S -$ параметры электрической конструкции;

$V_0, \eta, P, z -$ параметры электрической изоляции;

l – толщина диэлектрика;

S – площадь наименьшего электрода;

P – концентрация неоднородностей;

V_0 – объем диэлектрика, в котором в среднем имеется одна элементарная неоднородность;

η – коэффициент неоднородности поля;

z – отношение осей эллипсоида включения.

Разработанная математическая модель оценки вероятности безотказной работы электроизоляционных конструкций позволяет учитывать воздействующие эксплуатационные факторы (такие как температура, механические и электрические нагрузки) и протекающие физико-химические процессы старения изоляции. Параметры, входящие в уравнение вероятности безотказной работы, являются характеристиками электроизоляционной конструкции и электроизоляционных материалов. В данной работе с помощью разработанного программно-вычислительного комплекса по оценке надежности изоляции проектируемых электрических соединителей на напряжение 6 кВ определены параметры уравнения надежности, которые могут быть использованы при их проектировании, изготовлении и техническом обслуживании.

Список литературы

1. Н.И. Дятчин. История и закономерности развития техники, законы строения, функционирования и развития технических объектов и систем. Т.2 Барнаул Изд-во Алт ТГУ 2010. -220 с.
2. В.С. Дмитриевский. Термофлуктуационная теория разрушения диэлектриков – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 149 с.

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАТЕЛЕЙ БУРОВОГО РАСТВОРА

О.П. Ивкина, А.В. Черемнов, Ан И-Кан, д.т.н., проф.
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-123-456
E-mail: MiaRaikon@yandex.ru

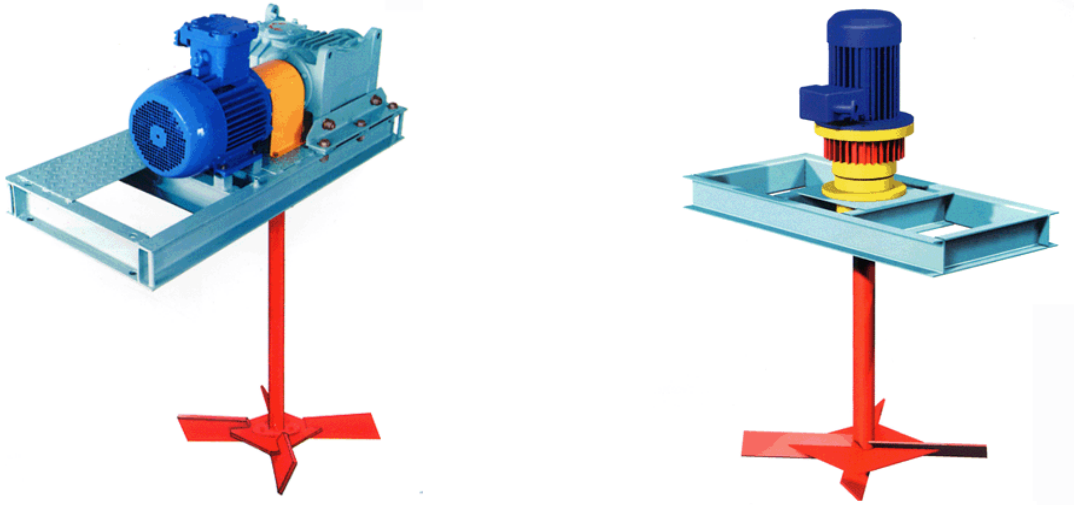
В настоящее время наиболее перспективную и лидирующую позицию на рынке занимает нефтегазовая отрасль. Нефть и газ добывают из скважин, строительство которых представляет собой сложный комплекс проводимых работ, требующий больших материальных вложений.

При вращательном способе бурения разрушенная порода удаляется из скважины посредством бурового раствора. Наибольшее распространение в отечественной практике бурения скважин получили глиняные растворы. К недостаткам растворов такого типа следует отнести выпадение глины в осадок. Вследствие чего, для поддержания однородности массы, необходимо осуществлять постоянное перемешивание раствора.

Выпускаемые для этой цели перемешиватели бурового раствора представляют собой сложную механическую систему. Перемешиватель бурового раствора предназначен для перемешивания буровых растворов, растворов реагентов и других жидкостей плотностью до 2,2 г/см^3 в резервуарах с объёмом до 40 куб. м и

высотой до 2 200 мм для очистки бурового раствора с целью предотвращения отстоя в емкости.

В зависимости от вида редуктора перемешиватели делятся на два больших типа [1]: с червячным редуктором, рис. 1, *а*; и редуктором с промежуточными телами качения (ПТК), рис. 1, *б*. Перемешиватели бурового раствора на основе редукторов с ПТК более компактны, обладают значительно меньшей массой (вместо 450 кг, составляет 250 кг) и, при одинаковых выходных параметрах (частота вращения крыльчатки и выходной крутящий момент), потребляют меньшее количество электроэнергии. Мощность перемешивателя бурового раствора на основе редуктора с ПТК снижена до 5,5 кВт по сравнению с 7,5 кВт, необходимыми для работы перемешивателя на основе червячного редуктора. Диаметр крыльчатки и частота её вращение в обоих случаях остаются одинаковыми. Кроме этого перемешиватели на основе редуктора с ПТК способны кратковременно выдерживать нагрузки, пятикратно превышающие номинальные.



а *б*

Рис. 1. Перемешиватели бурового раствора: *а*) на основе червячного редуктора; *б*) на основе редуктора с ПТК

Несмотря на очевидные преимущества перемешивателей бурового раствора на основе редуктора с ПТК, применяемая на сегодняшний день конструкция редуктора[2], не лишена недостатков: трение тел качения о стенки сепаратора, и, как следствие, снижение коэффициента полезного действия и ресурса работы передачи.

Для решения данной проблемы предлагается схема соосного редуктора с ПТК, рис. 2, выполненного на основе передачи, рассмотренной в работе [3]. В предлагаемой схеме сепаратор не несет нагрузки, а применяется только для удержания тел качения на заданном расстоянии. Кроме этого пространственное исполнение редуктора позволяет уменьшить осевые размеры в сравнении с устанавливаемым на данный момент редуктором с ПТК.

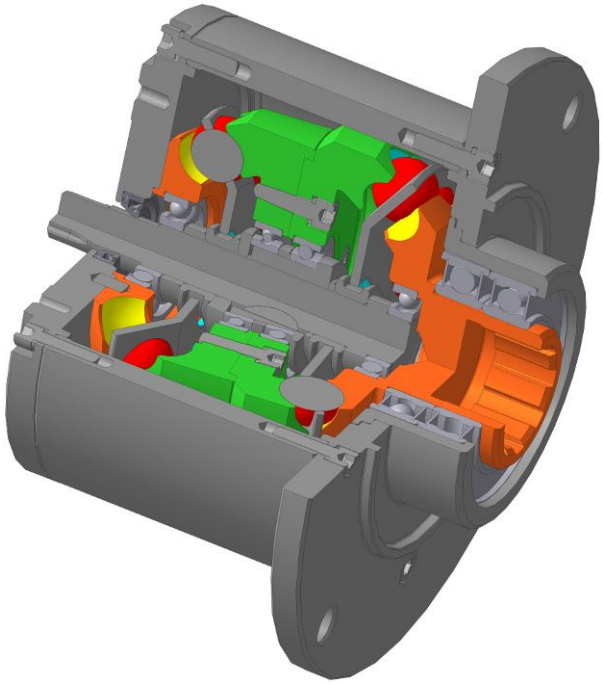


Рис. 2. 2К-Н передача на основе зацепления посредством третьего тела

Список литературы

1. Перемешиватели бурового раствора // [Электронный ресурс]. URL: http://ungmk.ru (дата обращения 16.03.2013).

2. Мотор-редуктор с погружным распылителем: Пат. 87927; Заявлено 05.03.2009; Опубл. 27.10.2009, Бюл. № 30.

3. Черемнов А.В., Ан И-Кан, Ивкина О.П. Синтез пространственной передачи с промежуточными телами качения с улучшенными качественными характеристиками // Известия Томского политехнического университета. - 2012 - Т. 321, - № 2 - С. 26 – 30.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНА

М.А. Камзина, магистрант гр. МТП 21-12-01, К.М. Бейсенбай, магистрант гр. МТП 21-12-01

Уфимский государственный нефтяной технический университет

450062, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов 1

Телефон: (347) – 2420370

E-mail: *kamzina_mika@mail.ru*

Современные автомобильные бензины готовят смешением компонентов, получаемых путем прямой перегонки, каталитического риформинга и каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования и других процессов переработки нефти и газа.

Качество компонентов, используемых для приготовления различных марок товарных автомобильных бензинов, существенно различается и зависит от

технологических возможностей предприятия. Товарные бензины одной и той же марки, но выработанные на различных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), имеют неодинаковый компонентный и фракционный составы, что связано с различием технологических процессов и перерабатываемого на них сырья на каждом конкретном нефтеперерабатывающем предприятии.

Сегодня в России выпускается четыре марки автомобильного бензина: «Нормаль-80», «Регуляр-92», «Премиум-95» и «Супер-98». Их производство регулируется тремя ГОСТами: ГОСТ 2084-77, ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 51866-2002.

Современные марки автомобильных бензинов были введены в целях повышения конкурентоспособности российского бензина на мировом рынке. ГОСТ Р 51105-97, который начал действовать с 01.01.1999 г., вводил требования к бензинам марок «Нормаль-80» и «Регуляр-92», а ГОСТ Р 51866-2002, введенный в действие с 01.07.2002 г., – к маркам «Премиум-95» и «Супер-98». Их потребительские свойства определяются октановым числом, присутствующим в названиях марок (таблица 1).

Основной объем производимого сегодня в стране автомобильного бензина приходится на марку «Регуляр-92» – 67,3%. Бензина марки «Нормаль-80» производится 10,6%. Практически вся оставшаяся часть – это производство «Премиум-95» (21,3%). Бензина «Супер-98» в РФ выпускается крайне мало – всего 0,8% от общего объема производства автомобильного бензина. Одним из факторов, сдерживающих выпуск высококачественных моторных топлив, является состояние автопарка. Наличие в нем легковых и грузовых автомобилей устаревших моделей, потребляющих низкосортное топливо (бензин марки А-76), вызывает необходимость его производства. Российские министерства принимают меры по улучшению ситуации.

Таблица 1

Классификация автомобильных бензинов по ГОСТ Р51105-97

Метод исследования	Марки			
	"Нормаль-80"	"Регуляр-92"	"Премиум-95"	"Супер-98"
Октановое число, не менее:				
Исследовательский	80,0	92,0	95,0	98,0
Моторный	76,0	83,0	85,0	88,0

Государство активно регулирует рынок автомобильного бензина, посредством контроля рыночных цен, изменения акцизных ставок и экспортных пошлин. На данный момент государственная политика РФ направлена на стимулирование нефтяных компаний к производству высококачественного бензина, то есть к модернизации производственных мощностей.

В 2008 г. постановлением Правительства РФ был утвержден Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензинам, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Этим регламентом были утверждены обязательные требования к экологической безопасности различных типов топлива. Техническим регламентом вводились экологические классы бензина – класс 2,3,4,5 (соответствующие «Евро-

2,3,4,5») и устанавливалось предельно допустимое содержание вредных для окружающей среды и человека химических веществ[1].

Кроме того, Технический регламент устанавливал сроки перехода от использования топлива одного экологического класса к другому. Для автомобильных бензинов были утверждены следующие сроки: бензин экологического класса 2 мог производиться только до конца 2008 г., класса 3 – до конца 2009 г., класса 4 – до конца 2012 г.

Установленные Техническим регламентом временные рамки впоследствии переносились дважды. В первый раз – в 2009 г., когда сроки производства каждого экологического класса бензина были продлены на два года. Второй раз – в 2011 г. На данный момент производство бензинов экологического класса 2 разрешено до конца 2012 г., класса 3 – до конца 2014 г., класса 4 – до конца 2015 г. Применение автомобильного бензина экологического класса 5 пока не ограничено[2].

Переносы сроков введения действия экологических стандартов на бензин были связаны с недостаточной технологической оснащенностью российской нефтеперерабатывающей отрасли для производства бензина предписанных характеристик в указанные сроки. Кроме того, значительная часть российского автопарка использует типы топлива, не соответствующие экологическим стандартам, поэтому вопрос касался также и возможностей эксплуатации старой техники.

Основными технологическими процессами производства бензинов является каталитический риформинг и каталитический крекинг. Несмотря на ограничения по содержанию ароматических углеводородов, процесс каталитического риформинга по-прежнему остается определяющим процессом производства бензинов, так как он является основным источником высокооктановых компонентов, а также водорода для установок гидроочистки. Вследствие ужесточения норм на содержание серы в моторных топливах необходимо увеличение мощностей гидрообессеривания, что требует дополнительного водорода.

Снижение доли и роли бензина риформинга в производстве экологически чистых бензинов обусловлено не только ограничением содержания ароматических углеводородов, но и неудовлетворительным распределением октановых характеристик по фракциям катализата, в особенности до 100 °С.

В связи с этим процесс бензинового риформинга целесообразно и необходимо сочетать с процессами удаления бензола и изомеризации бензина C_5 - 100 °С.

В настоящее время алкилат становится важнейшим компонентом экологически чистых бензинов. Алкилат - идеальный компонент бензина, поскольку имеет высокие октановые числа по исследовательскому и моторному методам, низкое давление насыщенных паров, не содержит ароматических соединений олефинов и серы.

Алкилирование - это не только процесс повышения октановых характеристик бензина при снижении в нем ароматических углеводородов, но и процесс снижения его испаряемости. Высокое давление насыщенных паров фракций $C_4 – C_5$ исключает возможность увеличения их использования в товарном бензине, поэтому процесс алкилирования, позволяющий снижать давление насыщенных паров и одновременно увеличивать значение октанового числа продукта по моторному

методу, имеет исключительно важное значение для производства современных автомобильных бензинов.

Получение товарного бензина с высоким моторным октановым числом путем замены бензола и других ароматических углеводородов в бензине на алкилат позволяет в более мягких условиях осуществлять процесс каталитического риформинга. При снижении жесткости процесса каталитического риформинга увеличивается срок службы катализатора и период работы установки между его регенерациями, повышается выход катализата с пониженным содержанием ароматических углеводородов, улучшается качество получаемого водорода для установок гидроочистки.

В последние годы процесс каталитического крекинга был значительно усовершенствован, главным образом с целью увеличения селективности при конверсии исходного вторичного сырья в бензин (каталитические реакции основные, термические — минимальны).

На отечественных НПЗ эксплуатируются установки каталитического крекинга с лифт-реактором с предварительной гидроочистки исходного сырья — вакуумного газойля мощностью 2 млн т/год по сырью. Эти установки обеспечивают выход бензина более 50% на сырье, который имеет октановое число по моторному методу 80—82 ед. и по исследовательскому методу 90—93 ед.

В целом, технический прогресс в технологии каталитического крекинга позволяет существенно увеличить выход легких олефинов C_3-C_7 и вырабатывать меньше высококипящих фракций бензина, обогащенных ароматическими углеводородами.

Таким образом, если уже в настоящее время объем вырабатываемого в мире бензина каталитического крекинга практически сравнялся с суммарным объемом выработки бензинов риформинга и изомеризации, то в ближайшем будущем бензин каталитического крекинга плюс компоненты сопряженных с ним процессов (алкилирование, получение оксигенатов, полимербензинов и др.) будут лидировать в производстве автомобильных бензинов на НПЗ в сравнении с процессами риформинга, требующими дополнительных ресурсов прямогонных бензинов и, соответственно, нефти[3].

Как показывает зарубежный опыт, использование и спиртовых компонентов в автомобильных бензинах является перспективным не только в плане сохранения нефтяных ресурсов, но и улучшения экологических свойств моторных топлив. Количество вводимых спиртов позволяет снизить на ту же величину концентрацию нежелательных ароматических углеводородов и содержание оксида углерода в отработавших газах автомобилей.

Качество автомобильных бензинов можно гарантировать только в случае строгого соблюдения технологии их производства, квалифицированного контроля качества и соответствия его техническим требованиям, а также соблюдения необходимых условий транспортирования и хранения.

В перспективе качество автомобильных бензинов будет определяться изменением структуры НПЗ в сторону строительства установок вторичных процессов, в первую очередь алкилирование и изомеризации, что приведет к кардинальному изменению компонентного состава бензинов.

Мощный толчок повышению качества выпускаемых нефтепродуктов в РФ даст осуществление масштабного проекта по строительству современного нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса в Нижнекамске

(Татарстан). Инвестиции в проект составят 130,3 млрд. руб. В финансировании участвует правительство РФ, что служит хорошим примером реализации принципов государственно-частного партнерства. Он обеспечит переработку 7 млн. т в год высокосернистой нефти, добываемой на месторождениях Татарстана, и выпуск продукции с высокой добавленной стоимостью. Так, моторные топлива будут соответствовать нормам «Евро-4» и «Евро-5», удовлетворяющим самые жесткие экологические требования.

Также при поддержке государства намечается строительство самого крупного в стране нефтеперерабатывающего завода в конечной точке строящегося нефтепровода Восточная Сибирь – Тихий океан (ВСТО). Его мощность составит 20 млн. т нефти в год, капитальные вложения оцениваются в 150–200 млрд. руб., глубина переработки нефти составит 93%, что соответствует достигнутому уровню на НПЗ США. Предполагается выпуск бензина и дизельного топлива стандартов «Евро-4» и «Евро-5». В перспективе государственно-частное партнерство должно найти широкое распространение и при модернизации действующих НПЗ. Это будет способствовать экспорту высококачественных нефтепродуктов при одновременном сокращении крайне невыгодного для страны экспорта сырой нефти[4].

Список литературы

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 27 февраля 2008 г. № 118 утвержден Технический регламент "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту" (с изменениями от 25 сентября, 30 декабря 2008 г., 21 апреля 2010 г., 7 сентября 2011 г.)
2. http://kortes.com
3. Кашин О.Н. Проблемы производства высококачественных бензинов и дизельных топлив / О.Н. Кашин, А.Д. Ермоленко, Т.Г. Фирсова, М.Г. Рудин// Нефтепереработка и нефтехимия. - 2005. - №5. - С.31-37.
4. http://21russia.ru/news

МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ СФЕРИЧЕСКИЙ ШАРНИР ГУКА СО СВОБОДНЫМ ТЕЛОМ

С.В. Каральников, студент группы В10300, В.В. Дюпин, студент группы В10300
Юргинский технологический институт (филиал)
Национального исследовательского Томского политехнического университета
652050, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская,26, тел. (8-384-51) 5-09-06
E-mail: vvs.05@mail.ru

Карданная передача – конструкция, передающая крутящий моментмежду валами, пересекающимися в центре карданной передачи и имеющими возможность взаимного углового перемещения.

Название передача получила от имени Джероламо Кардано, изобретателя и инженера из Италии, который первым описал вид передачи, положенной в основу карданного вала автомобиля. Однако вероятнее всего этот тип передачи впервые был применен гораздо раньше.

Карданная передача широко используется в различных областях человеческой деятельности, когда трудно обеспечить соосность вращающихся элементов.В трансмиссиях автомобилей карданные передачи применяются для передачи моментов между валами, оси которых не лежат на одной прямой и изменяют свое положение в пространстве. Также карданный механизм используется в травмобезопасной рулевой колонке для соединения рулевого вала и рулевого исполнительного механизма (рулевого редуктора или рулевой рейки) и в карданных переходниках для гаечных ключей (см. рис. 2 – 4).

Рис.1. Джероламо Кардано (24.09.1501 – 21.09.1576 гг.) – итальянский математик, инженер, философ, медик и астролог.

Рис. 2. Рулевой редуктор

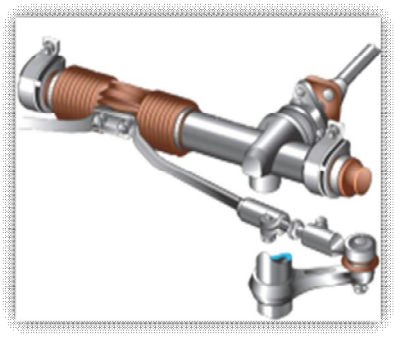


Рис. 3. Рулевая рейка

Рис.4. Карданный переходник для гаечных ключей

Карданная передача состоит из трубы или сплошного прутка, с одной стороны которого приварена неподвижная вилка, с другой – шлицевая втулка с подвижной вилкой.

Шлицевое соединение служит для компенсации изменения длины карданного вала при работе подвески. При передаче большого крутящего момента, шлицевые соединения оказывают значительные сопротивления сдвигу. Поэтому, для обеспечения высокой плавности работы трансмиссии при ходах подвески на высокоскоростных, нагруженных большими крутящими моментами валах, вместо шлицевого соединения используются высокоскоростной подвижный шарнир равных угловых скоростей.

Шарниры карданных валов состоят из двух вилок, расположенных в перпендикулярных друг другу плоскостях, соединённых крестовиной с четырьмя игольчатыми подшипниками (см. рис. 5).

Эластичные подвески главной передачи и силового агрегата требуют наличия податливого соединения хотя бы на одном конце карданного вала. Для этой цели используют упругие дисковые резиновые муфты с осевым центрированием.

Рис. 5. Шарнир карданного вала

Упругие дисковые муфты способствуют так же смягчению крутящих колебаний и изоляции структурных шумов, возникающих в карданных передачах.

В общем случае, карданная передача состоит из карданных валов, карданных шарниров, промежуточных опор и соединительных устройств. Наиболее важной характеристикой карданного вала считается его балансировка. Карданный вал с точно сделанной центровкой дольше служит и более эффективно передает крутящий момент. Некачественно произведенная балансировка является причиной преждевременной поломки кардана, что может вызвать повреждения мостов или мотора транспортного средства.

Анализ схемы карданного шарнира показывает, что при постоянной угловой скорости ведущего вала ведомый вращается циклически: за один оборот дважды отстает и дважды обгоняет ведущий вал. При этом с увеличением угла γ между валами неравномерность вращения интенсивно возрастает.

Для того чтобы карданная передача с шарнирами неравных угловых скоростей передавала синхронное вращение между валами соединенных агрегатов, она должна состоять из нескольких шарниров, взаимное расположение которых будет компенсировать неравномерную передачу вращения каждого шарнира. По этой причине минимальное количество шарниров должно быть равно 2.

Там, где требуется синхронность, как правило, используется не карданная передача, а Шарнир равных угловых скоростей (ШРУС) – более совершенная,

однако и более сложная конструкция того же назначения. Данный вид карданного соединения необходимо применять, если угол между соединенными элементами составляет 30 градусов и больше (вплоть до 70).

Один из существенных недостатков – несинхронность вращения валов (если один вал вращается равномерно, то другой – нет). Несинхронность увеличивается при увеличении угла между валами. Это исключает возможность применения карданной передачи во многих устройствах, например, в трансмиссии переднеприводных автомобилей. Отчасти этот недостаток может быть скомпенсирован использованием на одном валу парных шарниров, повернутых на четверть оборота друг относительно друга.

Вторым недостатком карданной передачи является ограничение угла передачи крутящего момента. Угол в шарнире & при эксплуатации составляет на грузовых автомобилях от 0 до 12 градусов, на легковых автомобилях в снаряженном состоянии составляет 0 – 4 градуса. Конструкция шарнира допускает передачу крутящего момента под углом до 35 градусов.

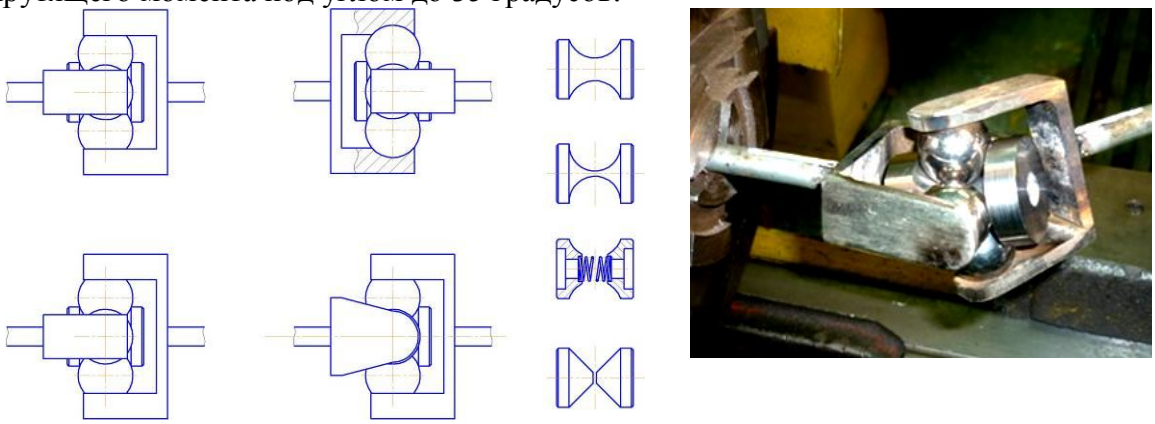


Рис. 6. Схемы и опытный образец усовершенствованной карданной передачи

При увеличении угла в карданном шарнире, снижается его срок службы и увеличивается неравномерность передачи крутящего момента. Нежелательны так же боковое смещение и не параллельность валов приводимых агрегатов.

В связи с этими недостатками мы решили усовершенствовать карданную передачу (шарнир Гука) (см. рис.6). В последующих работах представляется важным изучение влияния геометрических параметров сферического шарнира Гука на величину передаваемого крутящего момента.

ОЦЕНКА ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЯХ

А.Р.Кифятова, магистрант гр.ММК11-11-01, В.В.Кравцов, науч. рук., к.т.н., проф.
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450064, г.Уфа, ул.Космонавтов, 1, тел. 8987-615-14-52
E-mail: alina_kifyatova@mail.ru

Оценка внутренних напряжений в полимерных покрытиях под действием перепадов температур. Изменение внутренних термических напряжений в полимерных покрытиях при изменении температуры на величину ΔT за время $\Delta\tau$ может быть записано уравнением [1]:

$$\Delta\sigma_{в,т} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T - \varepsilon_3}{1-\mu} \cdot \frac{1}{1/E_1 + (1+E_2)[1-exp(-\Delta\tau/\tau)]}^3 , \quad (1)$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты теплового расширения полимера и подложки соответственно;

где E_i – средний модуль упругости полимера в диапазоне рабочих температур ΔT;

α_1 и α_2 - средние коэффициенты теплового расширения покрытия и подложки соответственно;

μ - коэффициент Пуассона; $\mu = \approx 0{,}35...0{,}39$.

При изменении же температуры от T_1 до T_2 величина внутренних термических напряжений определится уравнением

$$\sigma_{в,т} = \sum_{T_1}^{T_2} \Delta\sigma_{в,T} \quad (2)$$

Если охлаждение или нагрев покрытия производится очень медленно, т.е. $\Delta\tau \to \infty$, то в покрытиях из линейных полимеров $(\alpha_1 - \alpha_2)\,\Delta T = \varepsilon_3$, а поэтому $\sigma_{в,т} = 0$, как это следует из уравнения (1). В покрытиях из трехмерных полимеров внутренние напряжения в этом случае опишутся уравнением $\Delta\sigma_{в.т} = 2(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T E_2$. Так как модуль E_2 весьма мал, то и внутренние напряжения будут незначительны. Если охлаждение или нагрев ведется быстро, т. е. $\Delta\tau \to 0$, то $\varepsilon_2 = 0$ и $\varepsilon_3 = 0$,а $E_к = E_1$ и уравнение (1) примет вид

$$\Delta\sigma_{в,т} = (\alpha_1 - \alpha_2)\,\Delta T\, E_1 / (1 - \mu) , \quad (3)$$

где $\mu = 0{,}35 \ldots 0{,}39$

Уравнение (3) определяет предельные внутренние термические напряжения. Так как нагрев покрытий всегда идет с конечной скоростью, то действительные внутренние напряжения будут меньше предельных.

Из уравнения (3) видно, что влияние наполнителей на внутренние термические напряжения в покрытиях определяется изменением модуля упругости E_1, коэффициента Пуассона μ и коэффициента теплового расширения α_1. Рост E_1 и снижение μ обусловливают увеличение, а уменьшение α_1 – снижение термических внутренних напряжений. Так как при введении наполнителей коэффициент Пуассона может изменяться на 15…20 %, а модуль упругости и коэффициент теплового расширения – в несколько раз, то очевидно, что изменение внутренних напряжений в покрытиях при их наполнении определится интенсивностью изменения E_1 и α_1. При этом определяются три случая влияния наполнителей на изменение внутренних термических напряжений:

1.Интенсивность снижения коэффициента линейного расширения α_1 равна интенсивности роста E_1. Произведение αE_1 не изменяется, следовательно, наполнитель практически не оказывает влияния на термические внутренние напряжения в покрытиях;

2. Интенсивность снижения α_1 больше интенсивности роста E_1. Произведение $\alpha_1 E_1$ и внутренние напряжения при наполнении покрытий уменьшаются. Этот случай характерен для больших высоконаполненных покрытий;

3. Интенсивность снижения α_1 меньше интенсивности роста E_1. Произведение $\alpha_1 E_1$ растет, и внутренние термические напряжения в покрытии при

его наполнении возрастают. Этот случай наблюдали, в частности, при наполнении эпоксидных смол.

Из приведенного примера ясно, что аналитические методы изучения внутренних напряжений в полимерных покрытиях позволяют не только определить величину $\sigma_{в,т}$, но и выявить параметры, обусловливающие данную величину напряжений, а отсюда наметить правильные пути создания покрытий с возможно малыми внутренними напряжениями.

Поскольку в подавляющем большинстве случаев нагрев и охлаждение технологических аппаратов протекает быстро, для расчетов использовали формулу (3), приняв $\mu = 0{,}35$, и считая модуль упругости постоянным в диапазоне температур 20…120°С.

Результаты оценочного расчета сведены в таблицу 1. Значения α_1, α_2, E_i принимали по данным справочной литературы [2 - 5].

Примечания:

1. В качестве покрытий использованы полимерные композиции с графитовым наполнителем (50%масс.);
2. Для отверждения эпоксидной композиции использовали аминофенольный отвердитель АФ-2 в количестве 10%масс.

Оценка напряжений под действием факторов, имеющих место в процессе формирования покрытий

Одной из причин возникновения внутренних напряжений в покрытии является усадка покрытия в процессе формования и эксплуатации. При получении покрытий усадка может возникать за счет испарения растворителя, протекания химических реакций (полимеризации, поликонденсации и др.), надмолекулярного структурирования.

Таблица 1

Напряжения в полимерных покрытиях, нанесенных на поверхность плоских образцов из углеродистой стали ($\alpha_2 = 10{,}5 \cdot 10^6$, 1/град) под действием перепада температур 80°С

Наименование композиции	Начальная величина адгезионной прочности $\sigma_{\Delta 0}$, МПа	$\alpha_1 \cdot 10^6$, 1/град	E_i, МПа	$\sigma_{\Delta T}$, МПа	$\frac{\sigma_{\Delta T}}{\sigma_{\Delta 0}}$
Эпоксидная	9,52	38	1220	3,14	0,33
Феноло-формальдегидная	2,81	49	100	0,31	0,11
Эпоксифенольная	7,44	42	610	1,93	0,26

Если покрытие имеет достаточную адгезию к изделию, то усадка в нем свободно развиваться не может, поэтому в зависимости от знака усадки (сжатие или растяжение) покрытие окажется сжатым или растянутым. При быстрой сушке напряжение усадки достигает максимального значения и описывается уравнением

$$\sigma_r = \Delta\varepsilon \frac{E_1}{1-\mu}, \quad (4)$$

где $\Delta\varepsilon$ - относительная усадка покрытия;

$$\Delta\varepsilon = \alpha\Delta w, \quad (5)$$

α- коэффициент линейной усадки;
Δw -уменьшение концентрации растворителя;
E_1 – среднее значение модуля упругости в диапазоне температур сушки.
Значения σ_r, рассчитанные для выбранных композиций, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Напряжения в полимерных композициях, возникающие при быстрой сушке

Наименование композиции	Содержание растворителей в рецептуре, %	σ_r
Эпоксидная	20	1,20
Феноло-формальдегидная	20	0,42
Эпоксифенольная	20	0,94

Величина напряжений за счет испарения растворителей может достигать высоких значений в случае быстрой сушки. Однако на практике стараются избегать применения композиций, содержащих растворители. Но если все же возникает необходимость сделать ремонтную композицию более жидкотекучей, процесс сушки ведут довольно медленно, по ступенчатому режиму, чтобы избежать не только появления дополнительных напряжений, но и увеличения пористости покрытия.

Список литературы

1. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий.- М.: Химия, 1975.- 264 с.
2. Анурьев В. И. Справочник конструктора - машиностроителя. - М.: Машиностроение, 1979. - В 3-х томах.
3. Владимирский В. Н., Денкер И. И. Энциклопедия полимеров. - М.: Советская энциклопедия, 1977. - Т. 3. – С. 101-102.
4. Кацнельсон М. Ю., Балаев Г. А. Пластические массы: Свойства и применение: Справочник .-3-е изд., перераб. - Л.:Химия, 1978.-384с.
5. Рейбман А. И. Защитные лакокрасочные покрытия. - 5-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1982. - 320 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6

О.К. Кичуткина, студент гр.4БМ11
Научный руководитель: Е.Е. Дерюгин, д.ф.-м.н., проф.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина 30
тел.:(3822)564-114
E-mail: olya_kichutkina@mail.ru

1. Введение

Стандартные испытания материалов на трещиностойкость проводятся, как правило, с использованием массивных образцов толщиной не менее 10 мм. Однако удобнее использовать для этой цели малоразмерные образцы с существенно меньшей толщиной, которые не требуют большого количества материала и испытательных машин большой мощности. В связи с этим существует проблема определения характеристик трещиностойкости малоразмерных образцов. Как правило, при этом используют образцы с шевронным надрезом [1-3]. В образцах с такой конфигурацией не требуется предварительно наводить усталостную трещину.

В данной работе по новой методике, разработанной в лаборатории физической мезомеханики Института физики прочности и материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН), исследована трещиностойкость титанового сплава ВТ6 при испытании малоразмерных образцов с шевронным надрезом.

2. Методика исследования и материалы

Материалом исследования был выбран сплав на основе поликристаллического титана ВТ6 со средним размером зёрен d = 8 мкм [4]. Испытания проводили на машине растяжения типа ИМАШ. Образцы длиной 18 мм были изготовлены из прутков сечением 6х6 мм^2. Для данного материала получены диаграммы «P–λ» (внешняя нагрузка – смещение точек приложения нагрузки) при скорости движения захватов машины v = 2,0 мкм/с. Длину трещины l определяли по снимкам боковой поверхности образца с помощью фотокамеры высокого разрешения PENTAX K-5.

На рис. 1 приведена схема образца с шевронным надрезом и следующими геометрическими характеристиками: a = 6 мм, b = 1,9 мм, l_0 = 8 мм, □□ = 60º.

При определении условия нестабильного распространения трещины целесообразен энергетический подход. Суть энергетического критерия разрушения можно сформулировать следующим образом: рост трещины может иметь место в том случае, если система может выделить энергию, необходимую для начала распространения трещины на элементарное расстояние dl. Энергия, необходимая для роста трещины, появляется исключительно за счёт энергии упругой деформации, возникающей в объёме материала под действием внешней приложенной силы.

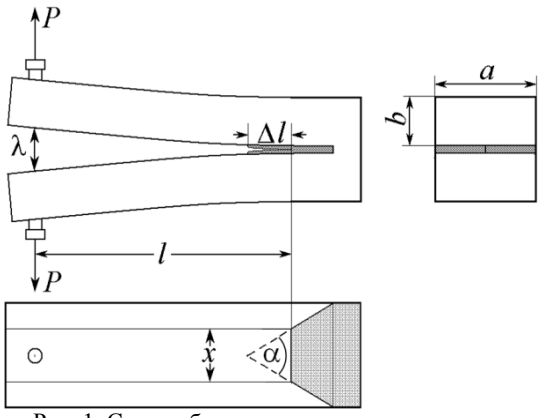


Рис. 1. Схема образца с шевронным надрезом.

В лаборатории физической мезомеханики ИФПМ СО РАН, на основе подходов линейной механики разрушения [5-7] получена формула для расчета удельной энергии для малоразмерных образцов с шевронным надрезом:

$$G = \frac{3E}{16}\frac{л_e^2 b^3}{l^4}. \qquad (1)$$

где λ_e – упругое смещение точек приложения нагрузки, обусловленное изменением податливости образца в процессе распространения трещины, E – модуль Юнга.

В ходе теоретических расчётов с применением методов теории упругости и сопромата было получено следующее выражение для величины λ_e:

$$л_e = \frac{8Pl^3}{Eab^3}\left[\frac{2\Delta l}{a}\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} + \left(1 - \frac{2\Delta l}{a}\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}\right)\frac{l}{l_0}\frac{4 + \frac{a}{l_0}\operatorname{ctg}\frac{\alpha}{2} + \frac{2\Delta l}{l_0}}{\left[2 + \frac{a}{l_0}\operatorname{ctg}\frac{\alpha}{2}\right]^2}\right]^{-1},$$

где P – внешняя приложенная к образцу нагрузка.

Расчет модуля Юнга проводили по формуле, выведенной для случая растяжения образца с шевронным надрезом:

$$E = \frac{8M}{a}\left(\frac{l_0}{b}\right)^3\left[2 + \frac{a}{l_0}\operatorname{ctg}\frac{\alpha}{2}\right]^2 \Bigg/ \left[4 + \frac{a}{l_0}\operatorname{ctg}\frac{\alpha}{2}\right].$$

где $M = P/\lambda$ характеризует жёсткость образца на этапе упругого нагружения.

В качестве критерия трещиностойкости в инженерной механике разрушения для трещины отрыва используется, как правило, коэффициент интенсивности напряжений, который связан с удельной энергией разрушения формулой:

$$K_{Ic} = \sqrt{EG/(1 - н^2)},$$

где ν коэффициент Пуассона.

3. Результаты

На рис. 2 приведена диаграмма нагружения высокопрочного сплава ВТ6.

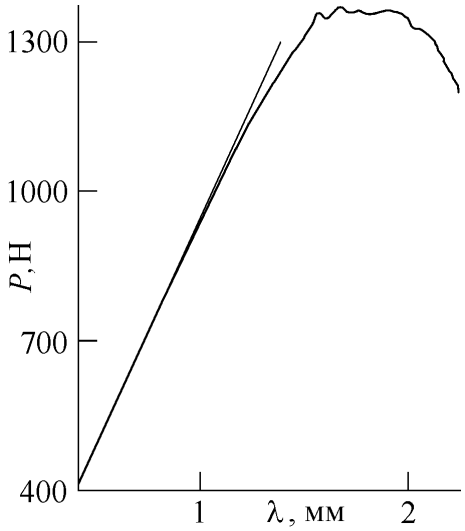


Рис. 2. Диаграмма нагружения сплава ВТ6.

На данной диаграмме наблюдаются три стадии: стадия формирования трещины при возрастающей внешней приложенной нагрузке, стадия, на которой развитие трещины происходит при слабо меняющейся нагрузке и стадия катастрофического разрушения, в процессе которого происходит падение внешней нагрузки. Начало зарождения и распространения трещины происходит задолго до того, как внешняя нагрузка достигнет максимума. Прерывистый характер диаграммы говорит о том, что на всех этапах нагружения трещина увеличивает длину скачкообразно.

В ходе работы по формуле (1) были рассчитаны характеристики трещиностойкости сплава ВТ6 на всех этапах нагружения (рис. 3).

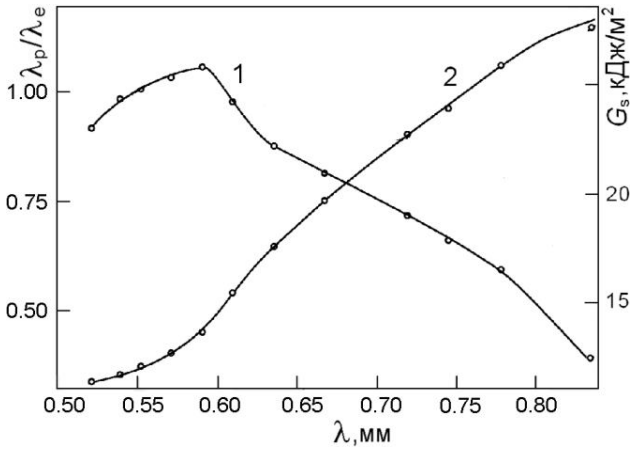


Рис. 3. Зависимости характеристик трещиностойкости сплава ВТ6 от смещения точек приложения нагрузки: 1 – удельная энергия разрушения, 2 – отношение λ_p/λ_e.

Из рис. 3 видно, что с момента достижения максимальной нагрузки происходит двухстадийное уменьшение удельной энергии разрушения. Резкое уменьшение довольно быстро замедляется и далее происходит монотонное уменьшение величины G (кривая 1). Вклад пластической деформации $\lambda_p = \lambda - \lambda_e$ в общее смещение точек приложения нагрузки λ непрерывно возрастает и выходит на насыщение (кривая 2).

Расчёты показывают, что на пике нагрузки значение $G = G_s$ = 27 кДж/м^2 максимально и, следовательно, может служить критерием трещиностойкости исследуемых материалов при заданных геометрических параметрах и условий нагружения образцов. Сравнение величин λ_p и λ_e показывает, что для данного сплава вклад пластической деформации в смещение точек приложения нагрузки соизмерим со вкладом λ_e, обусловленным увеличением длины трещины.

4. Заключение

С использованием новой методики исследована трещиностойкость сплава ВТ6 по данным испытаний малоразмерных образцов с шевронным надрезом. Данная методика позволила выделить вклад пластической деформации в смещения точек приложения нагрузки, не связанный с изменением податливости образца в процессе распространения трещины. Показано, что, помимо удельной энергии разрушения G, отношение λ_p/λ_e является важной характеристикой трещиностойкости материала. Для более полной аттестации материала на трещиностойкость необходимо исследовать характеристики трещиностойкости на всех этапах нагружения образца.

Список литературы

1. Wang C.T., Pillar R.M. Short-rod elastic-plastic fracture toughness test using miniature specimens // J. Mater. Sci. – 1989. – No 24. – P. 2391-2400.
2. Grant T.J., Weber L., Mortensen A. Plasticity in Chevron-notch fracture toughness testing. – 2000. – No. 67. – P. 263-276.
3. Дроздовский Б.А., Полищук Т.В., Волков В.П. Шевронный надрез как средство уменьшения толщины образца при определении величины КIс // Заводская лаборатория. – 1987. - № 6. – С. 74-76.
4. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник / Ильин А.А., Колачёв Б.А, Полькин И.С. – М.: ВИЛС - МАТИ. 2009. – 520 с.
5. Броек Д. Основы механики разрушения. – М: Высшая школа. 1980.
6. Hernzberg R.W. Deformation and Fracture Me-chanics of Engineering materials. – 1983. –Toronto, NY: John Wiley and Sons.
7. Подскребко М.Д. Сопротивление материалов. – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 775 с.

ГИДРОУДАРНЫЕ БУРОВЫЕ МАШИНЫ.

Коровкин П.В., студент группы 2Е01
Научный руководитель: Пашков Е.Н.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Забойные гидроударные буровые машины. Общие сведения.

Гидроударные машины имеют широкую область распространения в буровом деле. Обобщенно хорошо апробированные участки использования гидроударников можно представить в виде схемы (рис.1). Обширный диапазон примененият гидроударных машин обусловлен тем, что такие механизмы являются одним из

основных источников роста всех производственно-технических показателей бурения.

Наиболее часто гидроударники используются как вспомогательное звено, способствующее более интенсивному разрушению горных пород на забое – гидроударники для ударно-вращательного и вращательно-ударного бурения.

Кроме того, гидроударники могут использоваться как самостоятельные машины, являясь главным техническим элементом в процессе проходки скважин – гидроударники для ликвидации аварий в скважинах и для ударно вибрационного бурения скважин в неплотных породах.

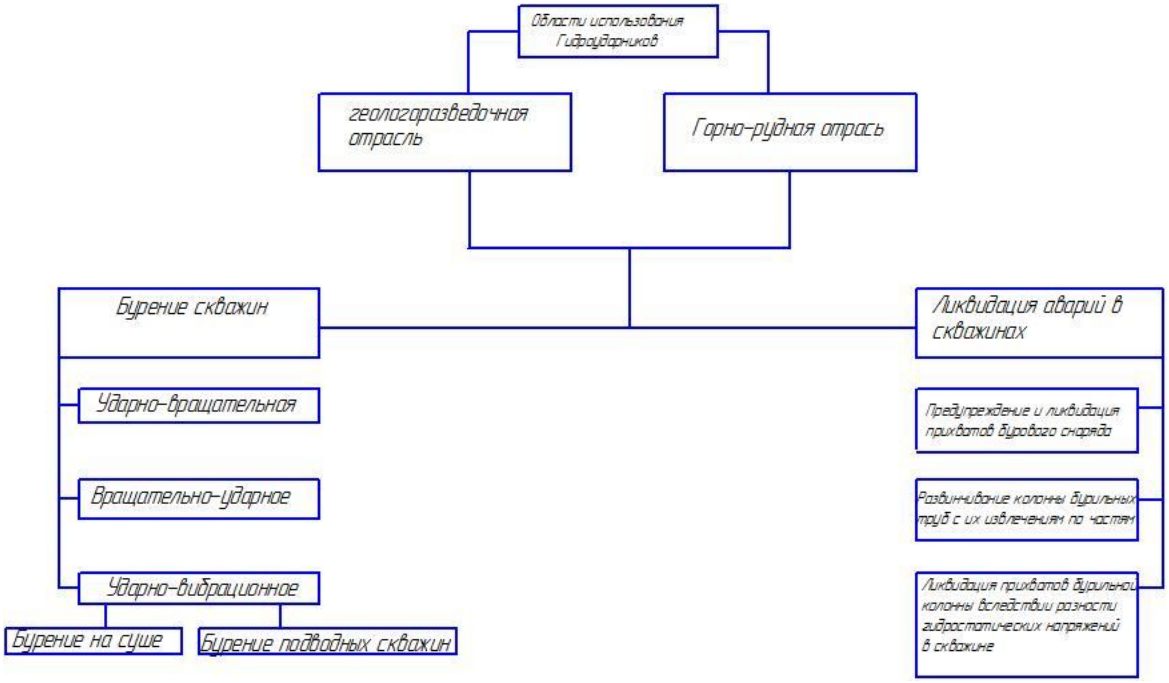


Рис. 1. Гидроимпульсный силовой механизм.

Основной отличительной особенностью ударно-вращательного способа бурения является возможность реализации на забое суммарного воздействия ударных импульсов, осевого давления и крутящего момента. Это обеспечивает снижение энергоемкости процесса разрушения пород и, как следствие - повышенную эффективность проходки скважин при пересечении, прежде всего, крепких пород.

Так, например, гидроударное бурение (ударно-вращательное или вращательно-ударное) коронками диаметром 76 мм обеспечивает увеличение механической скорости в 1,8…2,0 раза, повышение проходки за рейс в 1,5 раза и рост коммерческой скорости в 1,6 раза по сравнению с существующими способами бурения твердосплавными и алмазными коронками того же диаметра.

Одним из направлений повышения производительности бурения разведочно-эксплуатационных скважин на нефть и газ также может стать использование ударно-вращательного способа бурения взамен вращательного. Одной из предпосылок такого вывода являются исследования, которые проведены в НПО «Буровой техники» (ВНИИБТ). Основной вывод этих исследований состоит в том, что применение, например, таких гидроударников, как ВВО-5А,ВВО-145, ВВО-170 и др. при ударно-вращательном способе бурения по песчаникам, известнякам и

твердым сланцам обеспечивает увеличение механической скорости бурения в 1,3-1,8 по сравнению с вращательным бурением в аналогичных условиях. Одновременно наблюдается рост проходки на долото на 25-30%. Учитывая, что стоимость долота составляет, в среднем 5-7 тыс. грн., имеет место существенная экономия по материалам. Т.е., в общем случае, имеет место повышение тех параметров, которые определяют экономичность способа бурения скважин.

Практика показывает, что гидроударники, наряду с использованием для бурения разведочных скважин, могут успешно применяться и в других отраслях промышленности, а также на вспомогательных работах.

Имеется положительный опыт использования гидроударников для бурения скважин из подземных горных выработок. В отечественной и зарубежной практике морского бурового производства гидроударные машины по существу являются единственной технической базой реализации ударно-вибрационного однорейсового бурения подводных скважин на глубину до 10 м и более с вероятностью пересечения тяжелых грунтов.

Несомненный интерес представляет также возможность использования гидроударных машин для ликвидации и предупреждения прихватов бурового снаряда. Широко известно, что при наложении вибраций уменьшается коэффициент трения между контактирующими элементами (между наружной поверхностью бурового снаряда и расклинивающими его частицами породы), что способствует извлечению прихваченного в скважине инструмента.

Разнообразные условия применения, а также сложность рабочих процессов в гидроударных машинах, взаимосвязанных с процессами в подводящем трубопроводе (колонне бурильных труб) и в скважине, обусловили большое разнообразие технических схем и особенностей конструкции гидроударных машин.

В общем случае, гидроударники представляют собой импульсную систему со свободно движущимся поршнем-бойком, перемещающимся между наковальней и верхним ограничителем, который может быть как жестким, так и упругим. В зависимости от направленности гидравлического воздействия на поршень гидроударники можно разделить на две основные группы:

1. Гидроударники одинарного действия с одной рабочей полостью цилиндра, у которых один ход бойка совершается под действием промывочной жидкости, другой – за счет силы пружины или собственного веса бойка;

2. Гидроударники двойного действия, с двумя рабочими полостями цилиндра, у которых возвратно-поступательное движение бойка обеспечивается энергией потока жидкости без участия пружин.

Приведенное разделение гидроударников является весьма обобщенным. Так, в группе машин одинарного действия в зависимости от способа совершения активного хода бойка выделены механизмы прямого и обратного действия.

Гидроударники прямого действия (рис.2,а) характеризуются тем, что в них эффективная энергия от источника (бурового насоса) отбирается на рабочем ходе. При этом часть ее передается бойку, а часть накапливается в пружине,за счет которой обеспечивается холостой ход.

Гидроударники обратного действия характеризуются тем, что в них энергия потока отбирается на холостом ходе бойка и накапливается, в основном, в пружине (упругом элементе) в виде потенциальной энергии сжатия (рис.2,б). Разгон бойка и удар его по наковальне осуществляется под действием веса бойка и энергии упругого элемента. Подъем (взвод бойка с одновременным сжатием силовых

пружин) – под действием давления жидкости, поступление которой в рабочую полость цилиндра регулируется распределительным устройством (РУ).

Гидроударники двойного действия по исполнению гидродвигателя и характеру рабочего процесса разделяются на два основных вида.

К первому виду можно отнести гидроударники, у которых имеются две рабочие полости цилиндра (рис.2,в), контролируемые водораспределительными устройствами.

Ко второму - гидроударники со ступенчатым (дифференциальным) поршнем, разделяющим цилиндр на две камеры, из которых только одна контролируется водораспределительным устройством (рис.2,г).

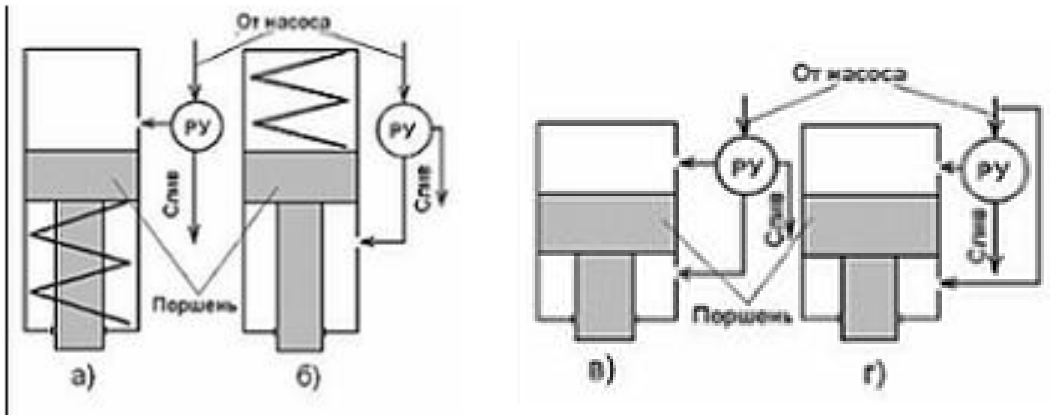


Рис. 2. Схемы гидроударных механизмов.

В работе проведен обзор гидроударных механизмов. Показаны основные особенности различных типов таких механизмов. Выявлено, что в ряде случаев в качестве рабочего тела в такого рода механизмах может использоваться промывочная жидкость. Большое разнообразие применяемых конструкций гидроударных механизмов обусловлено различными условиями их эксплуатации.

Список литературы

1. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. - 2012 - №. 5 - С. 1-6. - Режим доступа: http://www.science-education.ru/105-r6745

2. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Исследование эффективности балансировки жидкостным автобалансирующими устройствами // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 1. – с. 2-10. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/107-7919

3. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Влияние эллипсности и эксцентриситета резервуара на точность автоматической балансировки // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 2. – с. 8-13. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/108-8472

4. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Стационарное вращение неуравновешенного ротора, частично заполненного жидкостью при действии сил внешнего трения // Современные проблемы науки и образования – 2012. – № 6. – с. 102-107. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/106-7825

АНАЛИЗ АВАРИЙНОЙ СИТУАЦИИ РАЗРЫВ ГЛАВНОГО ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ТРУБОПРОВОДА ДИАМЕТРОМ 500 ММ НА ТРЕТЬЕМ ЭНЕРГОБЛОКЕ КОЛЬСКОЙ АЭС.

И.И. Коростелева, студент гр. 5БМ1А
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.(952)881-3743
E-mail: korosteleva1990@yandex.ru

Стратегия развития топливно-энергетического комплекса России в первой половине XXI века предусматривает увеличение доли атомной энергетики в структуре генерирующих мощностей. В период 2010–2020 годов планируется ежегодный ввод в эксплуатацию АЭС суммарной установленной мощностью до 2000 МВт. Большая часть вводимых АЭС будет оснащена реакторами типа ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор).

Анализ программных документов Правительства России по развитию атомной энергетики показывает, что в ближайший период необходимо решить задачу выбора и обоснования конфигураций новых проектов АЭС с ВВЭР, прежде всего, определения технических решений и мер повышающих безопасность новых проектов.

Одними из требований по обеспечению безопасности являются «Правила обеспечения водородной взрывозащиты на атомной станции» [1]. Они устанавливают основные принципы взрывозащиты и требования к взрывозащите, реализуемые при проектировании и эксплуатации с целью предупреждения и ослабления проектных и запроектных аварий (ЗПА), сопровождающихся взрывом водородсодержащих смесей.

В связи с этим на Кольской АЭС возникает необходимость провести анализ возможных аварийных ситуаций с образованием больших концентраций водорода в герметичных помещениях (ГП), для установления соответствия современным нормам по обеспечению водородной взрывозащиты.

Основными источниками водорода на внутрикорпусной стадии аварии являются пароциркониевая и паростальная реакции, возникающие вследствие взаимодействия элементов (фрагментов) активной зоны и внутрикорпусных устройств с теплоносителем. При этом различные сценарии аварий отличаются скоростями и количеством выхода водорода.

В данной работе представлены результаты расчете сценария аварии «разрыв главного циркуляционного трубопровода у входного патрубка эквивалентным диаметром 500 мм с двухсторонним истечением теплоносителя» на третьем энергоблоке Кольской АЭС [2]. Моделирование сценариев аварий необходимо для разработки методов управления водородной ситуацией.

Расчет производится с помощью интегрального кода СОКРАТ [3], который включает в себя: код РАТЕГ, предназначенный для моделирования теплогидравлических процессов в реакторной установке (РУ) ВВЭР, программный пакет СВЕЧА – для моделирования процессов разрушения активной зоны при тяжелых ЗПА, код ГЕФЕСТ, предназначенный для моделирования теплофизических явлений в расплаве активной зоны и внутрикорпусных устройств, код КУПОЛ-М – для расчета термодинамических параметров среды в объёме защитной оболочки АЭС с ВВЭР при авариях с потерей теплоносителя.

Уравнения, используемые интегральным кодом Сократ при моделировании аварий:

1) Уравнение неразрывности для кислорода и циркония:

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} = -\frac{\partial (f_O^j \cdot r)}{(r \cdot \partial r)};\ \frac{\partial (r \cdot v_f)}{\partial r} = 0,$$

где $f_O^j(r,\tau,t)$ – полный поток кислорода в j-ом слое, 1/м^{2}с; $C_j(r,\tau)$ – концентрация кислорода в j-ом слое, 1/м^2; r – радиус слоя, м; v_f – скорость смещения несжимаемой решетки циркония j-ого слоя, м/с;

2) Нестационарное уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\nabla^2 t + \frac{q_v}{c\rho},$$

где a – коэффициент температуропроводности, м^2/с; q_v – тепловой поток, Вт/м^3; с – удельная теплоёмкость, Дж/кг·К; ρ – плотность, кг/м^3; τ – время, с; t – температура, К.

Системы обыкновенных дифференциальных уравнений сохранения импульса:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{d}{d\tau}\sum_k m_k = \sum_k (\sum_j G_j - \sum_i G_i^{con} - \sum G_{bub}^{con})_k,$$

$$P = \sum_k \rho^k R^k t = \sum_k P^k,$$

$$V\rho_m c_m \frac{dt}{d\tau} = -\sum_n (\rho_m c_m v S)_n (t - t_n) - \sum_m (\alpha F)_m (t - (t_w)_m) + J_v(r_v) + V\frac{dP}{d\tau},$$

где M – масса парогазовой смеси, кг; m_k – масса k-ой компоненты парогазовой смеси, кг; G_j – изменение массы k-ой компоненты парогазовой смеси за счет перетечек и внешних источников, кг/с; G_i^{con} – изменение массы k-ой компоненты парогазовой смеси за счет конденсации, кг/с; G_{bub}^{con} – изменение массы k-ой компоненты парогазовой смеси за счет объемной конденсации, кг/с; R – газовая постоянная смеси газов, Дж/(кг·К); V – объем, м3; c_m – теплоемкость парогазовой смеси, Дж/(кг·К); ρ_m – плотность парогазовой смеси, кг/м3; v – скорость среды, м/с; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м2К); F – величина, характеризующая сопротивление канала, соединяющего смежные боксы; t_w – температура стенки, °С; r_v – теплота фазового перехода, Дж/кг.

Исходные данные для моделирования кодом СОКРАТ:

1) реактор: тепловая мощность – 1375 МВт, номинальное давление в 1 контуре 12,26 МПа, расчетное давление в 1 контуре – 13,72 МПа, расход воды через реактор – 41800 м^3/ч, температура воды на входе в реактор 268 °С, температура воды на выходе из реактора – 297 °С, средний подогрев теплоносителя – 29 °С, перепад давления на реакторе 0,34 МПа, высота корпуса – 11,8 м, максимальный диаметр корпуса 4,27 м, общее количество кассет в активной зоне – 349, количество твэл в рабочей кассете – 126, количество твэл в кассете аварийных регулирующих

кассет (АРК) – 126, тип кассеты – чехловая шестигранная, размер чехла 143 мм, длина рабочей части кассеты – 2420 мм, длина кассеты АРК – 2320 мм, масса топлива в рабочей кассете – 120,2 кг, масса топлива в кассете АРК – 120,2 кг;

2) парогенератор: тепловая мощность – 229 МВт, паропроизводительность – 452 т/ч, давление генерируемого пара – 4,61 МПа, температура генерируемого пара – 258,8 °С, температура питательной воды при номинальной мощности – 223 °С, температура питательной воды при отключении ПВД – 158 °С, поверхность теплообмена – 2500 м^2;

3) компенсатор давления: внутренний объем – 38 м^3, объем пара в номинальном режиме – 16 м^3, внутренний диаметр – 2400 мм, высота корпуса – 9200 мм, толщина стенки корпуса в цилиндрической части – 140 мм.

Результаты расчета сценария аварии «разрыв главного циркуляционного трубопровода у входного патрубка эквивалентным диаметром 500 мм с двухсторонним истечением теплоносителя» представлены на рис. 1 и в табл. 1–2.

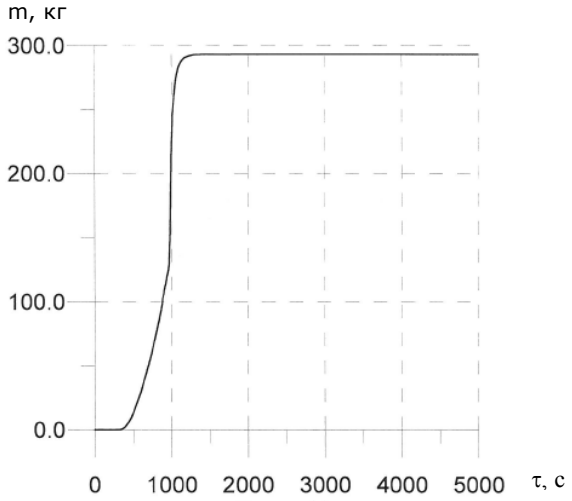


Рис. 1. Интегральный выход водорода в течь эквивалентным диаметром 500 мм

Согласно расчетным данным начало интенсивной генерации водорода происходит при $\tau = 330$ с и при $\tau = 1300$ с достигает максимального значения.

Таблица 1.

Основные события аварийного процесса

Основные этапы развития аварии	Время, с
Исходное событие – разрыв ГЦТ диаметром 500 мм у входного патрубка реактора с двухсторонним истечением теплоносителя	0
Срабатывание аварийной защиты, отключение турбогенераторов, начало выбега ГЦН	3
Начало осушения активной зоны	0
Начало разогрева активной зоны	50
Начало генерации водорода	330
Полное осушение активной зоны	50
Превышение температуры оболочек ТВЭЛ проектного предела (1473 К)	689

Начало выхода материалов разрушенной части активной зоны и элементов внутрикорпусных устройств в нижнюю камеру реактора	990
Начало поступления воды из САП в активную зону и роста уровня теплоносителя	1990
Окончание поступления водорода из РУ	1920
Устанавливается расхолаживание РУ при полностью залитой активной зоне. Окончание расчета	5000

Таблица 2.

Основные данные по выходу водорода

Параметр	Количество
Наработка водорода	293 кг
Пиковая скорость генерации водорода	5 кг/с

Анализ результатов расчета показал, что в отсутствии мер по подавлению водорода и управлению авариями невозможно выполнение всех требований обеспечения водородной безопасности в герметичных помещениях.

К основным требованиям относятся:

1. исключение детонации и дефлаграции водородосодержащих смесей в помещениях, расположенных в объеме, ограниченном герметичным ограждением, при проектных авариях;
2. детонация водородосодержащих смесей исключается, а дефлаграция допускается при условии, если локализующие системы безопасности выполняют функции, определенные проектом атомной станции.

Таким образом, концепция обеспечения водородной безопасности для сценариев такого типа, как тяжелые аварии с повреждением активной зоны, сопровождающиеся окислительными реакциями с цирконием и сталью с выделением водорода, предусматривает выполнение сочетания следующих мер: применение системы пассивных каталитических рекомбинаторов водорода и мер по инертизации среды паром путем управления спринклером.

При выборе мест размещения рекомбинаторов рекомендуется равномерное по объему контейнмента распределение мощностей рекомбинаторов. Выбираем 37 рекомбинаторов типа РВК-2 производительностью 0,81 г/с при концентрации водорода 5 %. К моменту образования максимальных концентраций система пассивных каталитических рекомбинаторов снизит количество водорода на 150 кг, что обеспечит выполнение требований водородной безопасности в конкретных условиях тяжелых аварий на АЭС.

Список литературы

1. Правила обеспечения водородной взрывозащиты на атомной станции. – М.: Госатомнадзор России, 2002. – 20 с.
2. Учебный материал для обучаемого. Система удаления водорода из герметичных помещений системы локализации аварий 3 блока Кольской АЭС. – М.: 2010. – 19 с.
3. Системный тяжелоаварийный код СОКРАТ/В1. Руководство пользователя. – М.: АНО ЦАБ ИБРАЭ РАН, 2010. – 8 с.

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ[1]

Д.В. Косолапов, к.т.н.
СКТБ «Наука» КНЦ СО РАН
660049, г. Красноярск, ул. Мира, 53, тел. (391) 277-296
e-mail: dmitrikos@gmail.com

Уровень надежности в значительной степени определяет развитие техники по основным направлениям: автоматизации производства, интенсификации рабочих процессов и транспорта, экономии материалов и энергии. Низкий уровень надежности оборудования вполне может приводить к серьезным затратам на ремонт, длительному простою оборудования, к авариям и т.п.

Системы очень разнообразны и состоят из большого количества взаимодействующих механизмов, аппаратов и приборов. Первые простейшие машины состояли из десятков или сотен деталей, а, к примеру, система радиоуправления ракетами состоит из десятков и сотен миллионов различных деталей. В таких сложных системах в случае отсутствия резервирования отказ всего одного ответственного элемента может привести к отказу или сбою в работе всей системы.

В настоящее время наблюдается быстрое и многократное усложнение машин, объединение их в крупные комплексы, уменьшение их металлоемкости и повышением их силовой и электрической напряженности. [1]

Множество моделей систем рассматриваемых в аспекте их надежности включают в себя модели с различными внутренними связями, последовательными, параллельными либо смешанными и смешанными на различных уровнях, где требуется взаимное резервирование и т.д.

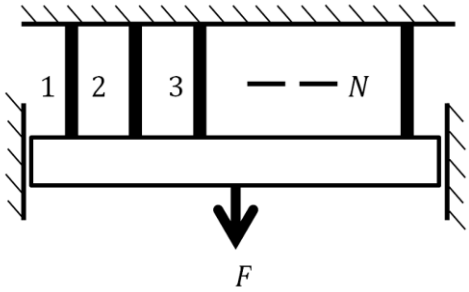


Рис. 1. Модель системы с параллельными связями

В настоящей статье рассмотрена модель с параллельными связями и ее поведение при разрушении этих связей и материала этих связей. Задача включала в себя исследование надежности системы с десятью элементами, функционирующими параллельно (рис. 1) и решалась с использование метода конечных элементов. Предварительно элементы в системе были нагружены силой F (рис. 3,а) при этом нагрузка распределялась равномерно среди всех несущих элементов. Затем моделировались последовательные отказы элементов путем удаления из расчета соответствующих конечных элементов (рис. 3,б). Таким образом, происходили скачкообразные всплески внутренней энергии системы, ее перераспределения на

[1] Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 11-08-00945

оставшиеся в работе элементы. На каждом шаге проверялись критерии разрушения материала по максимальным пластическим деформациям и эквивалентным напряжениям. При превышении максимальных значений происходил автоматическое «разрушение» элемента (рис. 3,в).

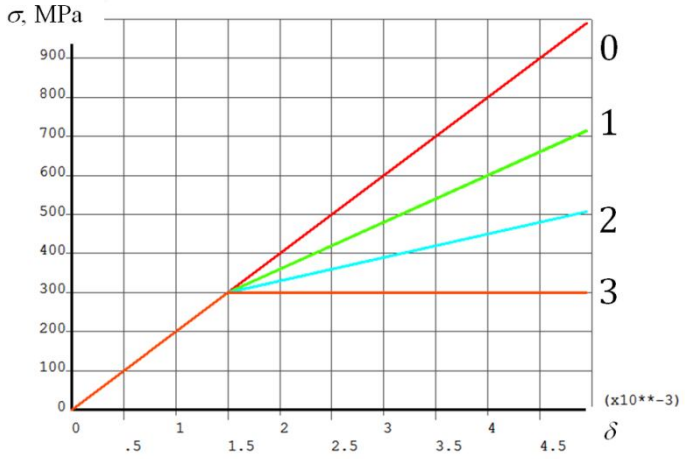


Рис. 2. Модели материалов; 1 и 2 – упругопластические, 3 – идеально пластичный и 0 – упругий

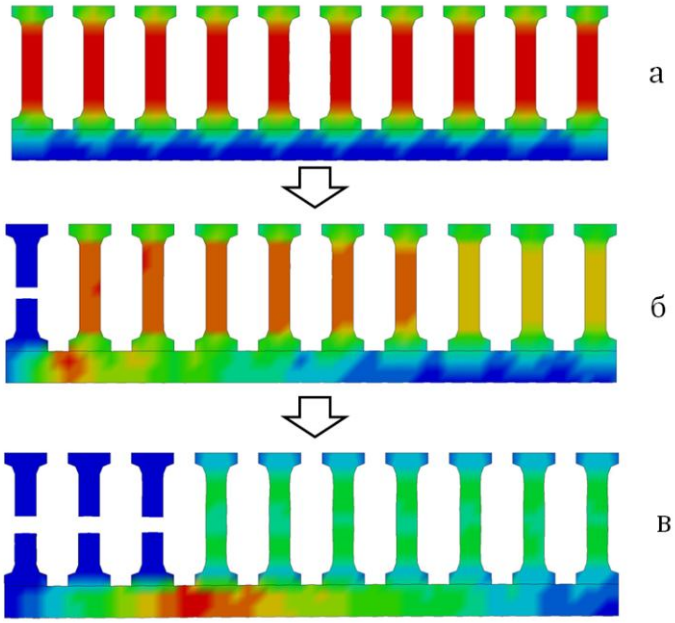


Рис.3. Изменение распределения полей напряжений в системе при разрушении связей

Для оценки надежности системы было принято отношение внутренних энергий системы с идеально упругой моделью материала к энергиям систем с упругопластическими моделями материалов $K = E$ (m1)/ E(m2) (рис. 4). Внутренняя энергия вычислялась на основе шести компонентов напряжений и деформаций (тензорные величины). Расчет делался постепенно для каждого элемента следующим образом: (*IE*) новый = (*IE*) + старая сумма по всем шести направлениям (напряжения * дополнительные деформации * объем). Внутренние энергий всех элементов суммировались для получения общей внутренней энергии. [2]

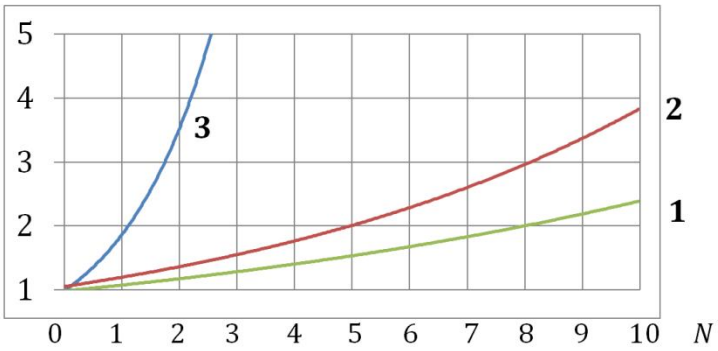


Рис. 4. Отношение внутренних энергий системы с моделью упругого материала;
1 – к материалу 1 (рис. 2); 2 – к материалу 2 (рис. 2); 3 – к материалу 3 (рис. 2)

Таким образом, быстрое увеличение показателя надежности (K) говорит о быстрой потери устойчивости системы. Как видно из графиков, представленных на рисунке 4 видно, что система с параллельными связями и идеально пластичной моделью материала имеет худшие показатели надежности в отличие от той же системы с элементами из упрочняющихся материалов.

Список литературы

1. Кубарев А.И. Надежность в машиностроении. – М., Изд-во стандартов, 1977.
2. John O. Hallquist. LS-DYNA theoretical manual. Livermore Software Technology Corporation. - 1998.

СВЧ УСТРОЙСТВА АДАПТИВОГО ТИПА ДЛЯ ИНТЕСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ СНЕЖНО-ЛЕДЯНОЙ МАССЫ

М.С. Лапочкин, асп., О.Г. Морозов, д.т.н., проф.
Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ, 420111, г. Казань, ул. К.Маркса, 10, тел. +7 (937)-5224-114
E-mail: 11marat@mail.ru

Введение.

В современной промышленности и хозяйстве существует широкий круг задач, связанных с переводом воды из твердого фазового состояния в жидкое. Многие актуальные вопросы, такие как: размораживание труднодоступных послеаварийных участков мерзлых магистралей трубопроводов и теплотрасс; размораживание ягод, фруктов и других пищевых продуктов, с высоким содержанием воды, после транспортировки в холодильных камерах с сохранением их качества и товарного вида; добыча пресной воды из арктического льда путем его плавления и т. д. рациональнее решать с использованием энергии ЭМП СВЧ диапазона в качестве источника интенсификации теплообмена.

Благодаря безусловным преимуществам уникальной природы воздействия энергии ЭМП СВЧ диапазона на жидкие фазы воды и твердофазные кристаллические решетки, образованные молекулами воды, в виде следующих эффектов: объемного характера воздействия, повышающего эффективность процесса плавления за счет образования в объеме обрабатываемой среды локально

распределенных тепловых источников воздействия; отсутствия продуктов сгорания и загрязняющих факторов при СВЧ обработке; возможности достижения высоких скоростей нагрева в виду мгновенности преобразования СВЧ энергии в тепло; безынерционности работы генераторного оборудования, благодаря чему возможно мгновенное регулирование уровнем мощности и моментом ее подачи; возможности автоматизации технологических процессов; комбинирование СВЧ воздействия с другими способами теплообмена, например, паром, горячим воздухом, инфракрасным или ультразвуковым излучением и др. представляется возможность создания, разработки и реализации устройств для выполнения различных, доселе невыполнимых или сложно разрешимых актуальных задач.

Широкое применение воздействия энергии ЭМП СВЧ диапазона для интенсификации теплообменных процессов, сопровождающихся фазовыми переходами, обусловлено современными требованиями экологических стандартов, использованием энерго-, ресурсо-, эффективных технологий, получением высококачественных производственных продуктов, материалов и изделий.

Работы [1],[2] посвящены математическому моделированию фазовых переходов в плоскослоистой структуре при СВЧ нагреве, а также управлению движением границы раздела фаз при СВЧ нагреве снега. В работе [3] рассмотрены вопросы разработки функционально адаптивных реакторов для СВЧ-обработки термореактивных и термопластичных полимеров. Проблема повышения эффективности таяния снежно-ледяной массы посредством применения водоотвода и путем комбинированной энергетической обработки СВЧ электромагнитным полем и ультразвуковым излучением рассмотрена в работах [4]-[6].

Основная часть.

Следующим этапом в совершенствовании устройств для плавления снежно-ледяной массы, на базе СВЧ энергии применяемой в качестве основного источника воздействия, является разработка энергоэффективного адаптивного устройства с системой автоматического управления процессом обработки снежно-ледяной массы.

Экспериментальная установка.

Структурная схема экспериментальной установки представлена на рис.1.

1 – рабочая камера таяния; 2 – волновод; 3 – микроволновый генератор; 4 – блок управления микроволновым генератором; 5 – ультразвуковая колебательная система; 6 – ультразвуковой генератор; 7 – блок управления ультразвуковым генератором; 8 – система водоотвода; 9 – прибор учета активной электроэнергии; 10 – измеритель температуры; 11 – исследуемая среда из различных фаз воды, 12 – блок измерения и контроля диэлектрических характеристик и мощности.

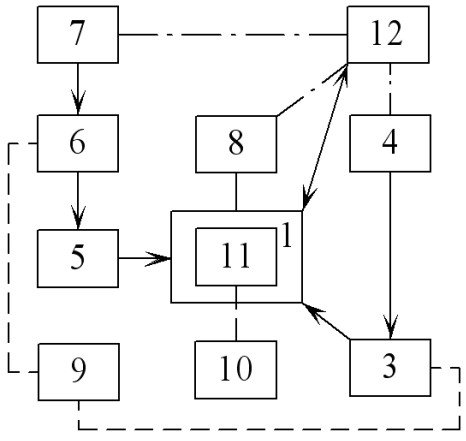


Рис.1. Структурная схема экспериментальной СВЧ установки с адаптивной системой управления параметрами технологической обработки снежно-ледяной массы.

Математическая модель. Рассматривается двухмерная нестационарная математическая модель микроволнового нагрева снега, льда и воды в виде трехслойных структур при их различных взаиморасположениях и при

движении межфазной границы таяния. Ставится задача определения температурного поля в трехслойной среде из снега, льда и воды с учетом фазовых преобразований и движения границы таяния. При этом, исследуются различные взаиморасположения слоев: а)снег/лед/вода; б)лед/снег/вода; в)вода/снег/лед; г)лед/вода/снег; д)вода/лед/снег; е)снег/вода/лед.

Математическая модель микроволнового нагрева среды состоящей из различных фазовых состояний воды, а именно твердой фазы (снега, льда) и жидкой фазы (воды) с учетом фазовых преобразований и движения межфазной границы таяния обобщенно представляется в виде модели показанной на рис.2.

Допущения:

1) Электромагнитная волна TE_{10}, распространяющаяся по камере прямоугольной формы, не зависит от оси Y. Поэтому, электромагнитное поле принимается, как двухмерное, зависящее лишь от осей X, Z;
2) Отсутствует поглощение микроволновой энергии воздухом внутри камеры;
3) Стенки камеры вдоль оси Z являются абсолютно проводящими;
4) Отсутствует влияние емкости образца на электромагнитное поле.

Поскольку, предполагается, что на исследуемый образец воздействует электромагнитная волна модой TE_{10}, то интенсивности электрического и магнитного полей представляются, в следующем виде:

$$\partial E_y/\partial z = \mu\,\partial H_x/\partial t \qquad \partial E_y/\partial x = -\mu\,\partial H_z/\partial t,$$

$$-\left(\partial H_z/\partial x - \partial H_x/\partial z\right) = \sigma E_y + \varepsilon\,\partial E_y/\partial t,$$

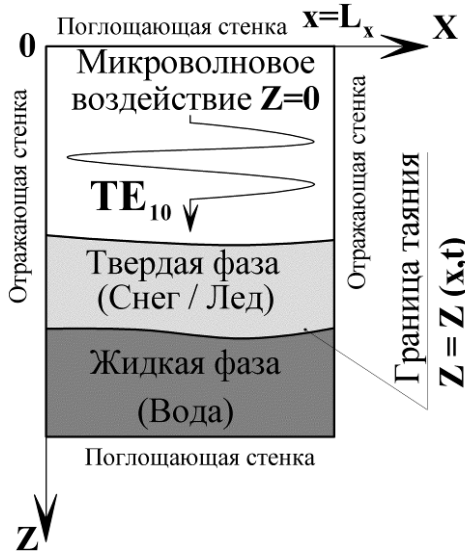


Рис.2. Обобщенная двухмерная нестационарная математическая модель микроволнового нагрева твердой фазы (снега, льда) и жидкой фазы (воды) с учетом движения межфазной границы таяния.

$e = e_0 \cdot e_r$, $\mu = \mu_0 \cdot \mu_r$, $\sigma = 2\pi f \varepsilon \tan\delta$, где e – диэлектрическая проницаемость, μ – магнитная проницаемость, σ – электропроводность.

Граничные условия:

- Абсолютно проводящие стенки. Граничные условия на поверхностях боковых стенок камеры выглядят: $E_t = 0$, $H_n = 0$, где, n – нормальная и t – тангенциальная компоненты.
- Граничные условия между воздухом и поверхностью исследуемого материала принимают вид: $E_t = E_t'$, $H_t = H_t'$, $D_t = D_t'$, $B_t = B_t'$, где обозначение одного из материалов.
- Поглощающие граничные условия. На нижней стенке камеры выполняются следующие поглощающие условия: $\partial E_y/\partial t = \pm\upsilon\,\partial E_y/\partial z$.

Электромагнитная волна, излученная от магнетрона, представляется в виде следующих компонент: $E_y = E_{yin}\sin(\pi x/L_x)\sin(2\pi f t)$, $H_x = E_{yin}/Z_H \sin(\pi x/L_x)\sin(2\pi f t)$, где E_{yin} – входная интенсивность электрического

поля, L_x – длина камеры вдоль оси X, Z_H – волновой импеданс, определяющийся, как: $Z_H = \lambda_g Z_I / \lambda = \lambda_g / \lambda\sqrt{\mu/\varepsilon}$.

Поток мощности связан с распространяющейся электромагнитной волной с помощью вектора Пойнтинга: $S = 1/2\,\mathrm{Re}(\vec{E}\cdot\vec{H})$. Теорема Пойнтинга позволяет определить подводимую микроволновую энергию представляющуюся, как: $P_{in} = \int_{\dot{A}} SdA = A/4Z_H E_{yin}^2$, где Z_I – полное входное сопротивление, зависящее от свойств материала, λ и λ_g – длины волн в вакууме и рабочей камере таяния.

Допущения:

1) Температурное поле также как, электромагнитное поле принимается, как двухмерное, зависящее лишь от осей X, Z;
2) Стенки исследуемого образца изолированы;
3) Влиянием емкости таяния на температурное поле пренебрегается;
4) В образце отсутствует явление естественной конвекции;
5) Исследуемые фазы находятся в локальном термодинамическом равновесии;
6) Исследуемая среда однородна и изотропна.

Основное энергетическое уравнение, описывающее изменение температуры в исследуемом образце зависит от формулы теплового рассеивания. Для двухмерного теплового потока с постоянными тепловыми параметрами для твердой фазы воды (снега, льда) и «жидкой» воды, выглядит как:

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = a_l\left(\frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_l}{\partial z^2}\right) + \frac{Q}{\rho\cdot C_p} + \frac{\partial T_l}{\partial z}\cdot\frac{dz}{dt}\,\frac{\partial T_s}{\partial t} = a_s\left(\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2}\right) + \frac{Q}{\rho\cdot C_p} + \frac{\partial T_s}{\partial z}\cdot\frac{dz}{dt}$$

где Q – локальная электромагнитная энергия, которая является функцией электрического поля, определяется как: $Q = 2\pi f\varepsilon_0\varepsilon_r \tan\delta\cdot E_y^2$.

Граничные условия:

- Условие адиабатичности. Стенки исследуемого образца изолированы: $\partial T/\partial n = 0$.
- Условие движения границы таяния. Движение границы между слоем находящимся в твердом состоянии и жидким слоем описывается с помощью формулы Стефана: $(\lambda_s\,\partial T_s/\partial z - q_{mov}\Delta z_{mov} - \lambda_l\,\partial T_l/\partial z)\left[1 + (\partial z_{mov}/\partial x)^2\right] = \rho_s L_s\,\partial z_{mov}/\partial t$ где $\partial z_{mov}/\partial t$ – скорость движения границы таяния, L_s – скрытая теплота плавления.

Для проведения численного моделирования выполняется преобразование физической области в расчетную, поэтому вводится криволинейная система координат, которая представляется, как: $x = x(\xi,\eta)$, $z = z(\xi,\eta)$, $\xi = \xi(x,z)$, $\eta = \eta(x,z)$.

В результате проведения вычислительного эксперимента получены распределения полей температур в исследуемых трехмерных структурах.

Например, на рис.3 показаны результаты математического моделирования распределения температурного поля в исследуемом образце (в) вдоль оси z при изменении длительности микроволнового нагрева в моментах времени: 120, 240, 360 с.

Таким образом, путем численных расчетов установлено, что жидкий слой воды нагревается наиболее эффективнее благодаря более высокому показателю тепловых потерь, чем слои снега и льда (твердое фазовое состояние).

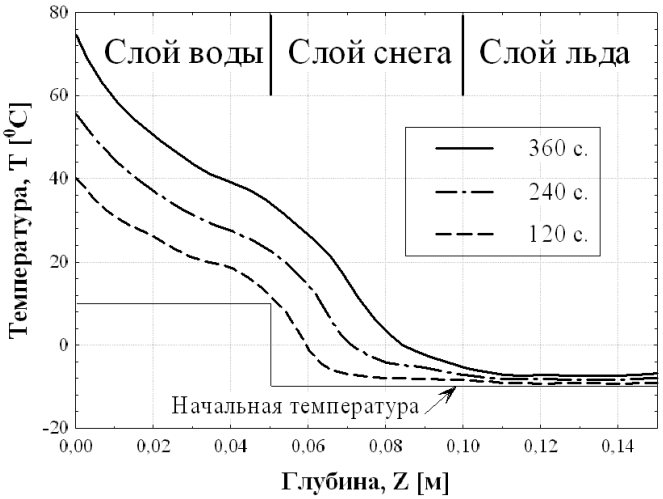


Рис.3. Распределение температуры вдоль оси z в трехслойной структуре образца (в) при изменении длительности микроволнового нагрева.

Выводы по работе:

1. Построены и исследованы математические модели процесса таяния снежно-ледяной массы под воздействием СВЧ с адаптивным управлением;
2. Проведена экспериментальная верификация математической модели на разработанном лабораторном макете;
3. Выработаны предложения и рекомендации к разработке и проектированию СВЧ устройств для обработки снежно-ледяной массы.

Список литературы:

1. Анфиногентов, В.И. Управление движением границы раздела фаз при СВЧ нагреве снега / В.И. Анфиногентов, А.А. Тахаув // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2011. – Т.14 – №1. – С. 66–70.
2. Анфиногентов, В.И. Численное моделирование фазовых переходов в плоскослоистой структуре при СВЧ нагреве / В.И. Анфиногентов, А.А. Тахаув // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. – 2010. –№3. – С. 159–163.
3. Морозов, Г.А. Резонансные методы мониторинга технологических процессов отверждения полимеров в функционально адаптивных СВЧ-реакторах / Г.А. Морозов, О.Г. Морозов, А.Р. Насыбуллин, Р.Р. Самигуллин, А.С. Шакиров // Известия Самарского Научного Центра РАН. – 2012.– Т.14 – №1(2). – С. 568–572.
4. Лапочкин, М.С. Исследование процесса микроволнового нагрева различных фаз воды в виде трехслойных структур: теория и эксперимент / М.С. Лапочкин, О.Г. Морозов // Вестник МарГТУ. Серия радиотехнические и инфокоммуникационные системы. – 2011. – Т.12 – №2. – С.24–29.
5. Лапочкин, М.С. Повышение энергоэффективности процесса микроволнового нагрева снежно-ледяной массы посредством применения водоотвода / М.С. Лапочкин, О.Г. Морозов, Г.А. Морозов // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2012. – Т.15 – №1. – С.84–88.
6. Лапочкин, М.С. Повышение эффективности процесса таяния снежно-ледяной массы при комбинированном энергетическом воздействии микроволнового и ультразвукового полей / М.С. Лапочкин // Известия Самарского Научного Центра РАН. – 2012. – Т.14 – №1(3). – С.894–899.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НА ТИТАНОВЫХ ПОДЛОЖКАХ

Ю.В. Ли, студентка 4го курса, А.А. Козулин, к.ф.-м.н., С.С. Кульков, к.ф.-м.н.
Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36
тел: (3822) 529-621,
E-mail: jul2207@mail.ru

Получение покрытий на поверхности деталей инструментального и функционального назначения является одной из фундаментальных задач физического материаловедения, при этом материалы с высокодисперсной структурой вызывают повышенный интерес, как с научной, так и с практической точки зрения благодаря ряду своих уникальных физико-механических свойств.

Присутствие в поверхностных слоях оксидов и карбидов микронных размеров сопровождается заметным повышением износостойкости, твердости, а также ростом прочности материала. Переход к субмикро- или нанокристаллическому состоянию сопровождается еще большим повышением этих характеристик. Особый интерес при нанесении наноструктурных покрытий вызывает высокоэнергетический метод кумулятивного напыления. В этом методе воздействие на порошковую среду выражается в резком повышении давления и температуры материала облицовки при ее обжатии взрывом. Реализуемые при таком обжатии высокие уровни давлений и температуры открывают перспективы осуществления фазовых переходов в материале и синтеза новых неравновесных структур отличных от исходного материала. Известны исследования с карбидом вольфрама и диоксида циркония, подвергнутых кумулятивной обработке при нанесении покрытий на титан. В то же время известно положительное влияние многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на высокие прочностные свойства композиционных материалов. Поэтому представляет интерес изучения влияния нанотрубок на формирование структуры при кумулятивном нанесении покрытий.

Цель настоящей работы – исследование особенностей формирования структуры покрытий, полученных методом кумулятивного синтеза наноструктурных смесей содержащих порошок диоксида циркония и многослойных углеродных нанотрубок на поверхностях титановых подложек.

Для получения наноструктурного покрытия на титановых подложках был использован метод кумулятивного синтеза облицовок, разработанный в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. В проведенных опытах были использованы конические кумулятивные облицовки, изготовленные из механических смесей порошков нанокристаллического диоксида циркония, многослойных углеродных нанотрубок взятых в одинаковых пропорциях. В смесь также добавлялся нанокристаллический бор. После тщательного перемешивания смесь засыпали в зазор между двумя соосными конусами, изготовленными из тонкой фильтровальной бумаги. Угол раствора конуса облицовки (α) составлял 30°, фокус - 300 мм. Для увеличения толщины покрытия таблетки-подложки (диаметр 20 мм, толщина 10 мм) подвергались воздействию кумулятивного потока дважды.

Характерная структура полученного покрытия показана на рис.1. В результате исследований поверхностей покрытий на растровом электронном микроскопе было установлено, что на поверхности покрытия наблюдаются большие участки с практически полным проплавлением материала матрицы. Но

одновременно с этим на значительной доле поверхности присутствуют частично расплавленные участки. Это свидетельствует о неоднородности распределения температуры по потоку напыляемых частиц.

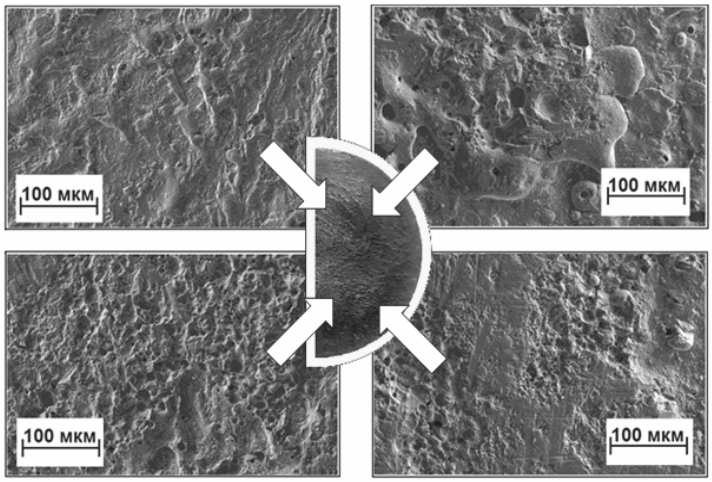


Рис. 1. Структура покрытия в разных участках образца № 1

Во всех случаях на поверхностях образца, наряду с подобными, относительно ровными участками, наблюдаются множественные кратеры (рис. 2а.). Образование кратеров обусловлено ударом по поверхности больших по размерам агломератов напыляемого материала, о чем свидетельствует наличие большого количества кратеров заполненных частицами смеси. При более высоких увеличениях на поверхности покрытий и внутри кратеров видны частицы, как сферической формы, так и бесформенные в виде чешуек.

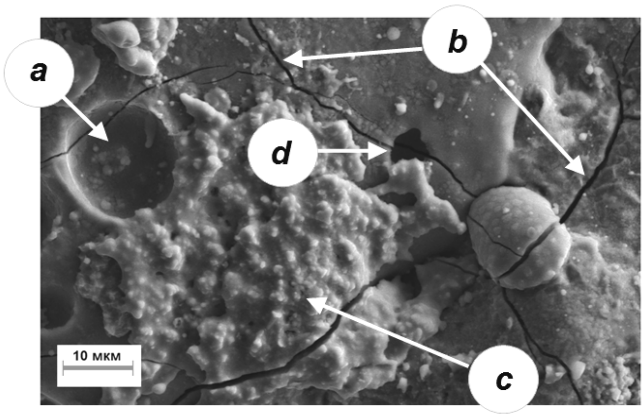


Рис.2. Микрофотография участка покрытия: *a* – кратер; *b* – микротрещины; *c* – расплавленный механокомпозит; *d* – пора

На некоторых участках поверхности наблюдаются следы растекания жидкой расплавленной фазы в виде «щупальцев» и застывший расплав подложки в виде сферических капель. Центральная часть полученного покрытия имеет вид гладкой, хорошо проплавленной поверхности в чередовании с расплавами механокомпозитов (рис. 2с). На поверхности образцов присутствует довольно большое число микроскопических трещин (рис. 2b.). Следы растрескивания и наличие микротрещин свидетельствуют о процессах быстрой кристаллизации расплава на поверхности и возникновении больших внутренних напряжений.

Четкая граница между покрытием и подложкой на поверхности шлифа отсутствует. Здесь можно говорить только о переходной зоне, где зерна титановой подложки перемешаны с материалом покрытия. Подобные участки встречаются на значительном протяжении границы. Смешение материалов подложки и покрытия дают право предполагать о высоких адгезионных свойствах покрытия.

Рентгенограммы всех трех образцов идентичны. Их расшифровка (рис. 3.) показала, что в процессе кумулятивного синтеза образуется карбидная фаза TiC_x не стехиометрического состава, x=0.35-0.4, а сам титан представлен двумя модификациями - исходным ГПУ-титаном и высокотемпературным ОЦК-титаном, который образовался вследствие быстрой закалки от высокой температуры в кумулятивной струе. Средний размер кристаллитов составил для TiC – 30 нм, для ГПУ-титана – 22 нм и ОЦК-титана – 11 нм.

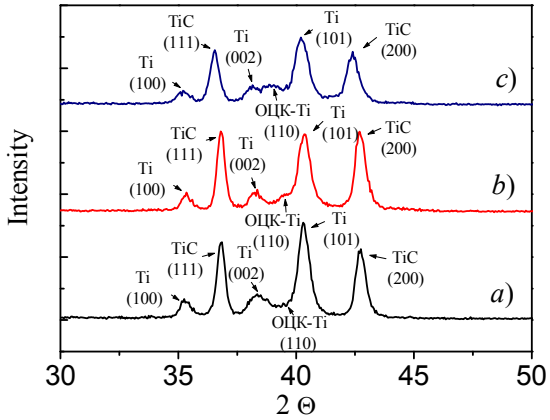


Рис. 3. Участки дифрактограмм покрытий на титановых подложках: *a* – образец №1, *b* – образец №2, *c* – образец №3

Измерение микротвердости проводили по разным направлениям: от поверхности с покрытием вглубь образца; вдоль поверхности покрытия в непосредственной близости от края. На рисунке 4 показан результат изменения микротвердости вдоль оси шлифа, от края поверхности образца с покрытием в сторону поверхности без покрытия. Исходная микротвердость материала подложки (титановый сплав ВТ1-0) составляет 1,84 ГПа. Величина микротвердости покрытия, измеренная на шлифе при максимальном приближении к краю, равна 4,4 – 4,7 ГПа.

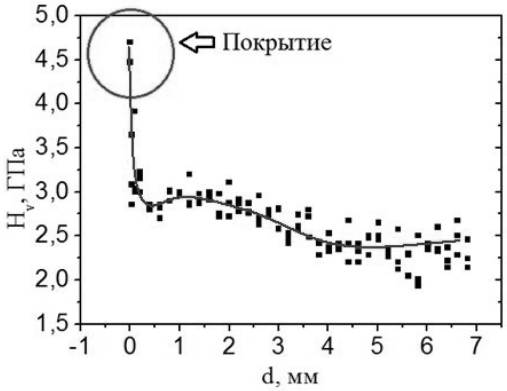


Рис. 4. Изменение величины микротвердости вдоль оси шлифа образца

В качестве основных результатов исследований необходимо отметить следующие моменты:

1. При кумулятивном синтезе смеси «диоксид циркония – МУНТ» на поверхностях титановых подложек формируется неоднородный рельеф - наряду с гладкими проплавленными участками присутствует большое количество кратеров, образованных при соударении агломератов смеси с расплавленной поверхностью. Через всю поверхность покрытия проходит сеть трещин и микропор.

2. В процессе кумулятивного синтеза покрытия из смеси «диоксид циркония–МУНТ» формируется большое количество карбида титана нестехиометрического состава, а сам титан представлен двумя фазами: исходным ГПУ-титаном и высокотемпературной ОЦК фазой, образованной вследствие быстрой закалки от высокой температуры в кумулятивной струе. Все фазы имеют малый размер структурных составляющих – не более 50 нм.

3. Образцы титановых подложек с покрытием показали высокую микротвердость в приповерхностных слоях, что связано с присутствием большого количества карбидной фазы и закалкой приповерхностных слоев, о чем свидетельствует присутствие метастабильной ОЦК-фазы титана.

НАДЕЖНОСТЬ РАБОТЫ ШЕСТЕРЕНЧАТЫХ НАСОСОВ

И.А. Массон, студент группы 2Е01
Научный руководитель: Пашков Е.Н., доцент каф ТПМ ИФВТ ТПУ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

При выборе насосного оборудования необходимо принять во внимание целый ряд факторов, в число которых входят цель использования насоса, объем перекачиваемой жидкости, физические и химические свойства перекачиваемой жидкости и условия эксплуатации насоса. Для решения этих задач существует множество разновидностей насосов с различными техническими характеристиками. Самое главное — правильно подобрать насос для своих целей. В рамках данной работы был рассмотрен шестеренчатый насос с внутренним зацеплением зубьев.

Свое название шестеренчатые насосы получили по той причине, что его неотъемлемыми органами являются шестерни, в основном эвольвентного зацепления с косыми, прямыми и шевронными зубьями. Шестерни установлены на ведущем и ведомом валах, соединенных муфтой с электродвигателем. Шестеренные насосы НШН и насосы НМШ бывают с внутренним или внешним зацеплением шестерен.

Принцип действия шестеренного насоса с внешним зацеплением состоит в следующем. Ведущая шестерня находится в постоянном зацеплении с ведомой и приводит её во вращательное движение. При вращении шестерён насоса в противоположные стороны в полости всасывания зубья, выходя из зацепления, образуют разрежение (вакуум). За счёт этого из гидробака в полость всасывания поступает рабочая жидкость, которая, заполняя впадины между зубьями обеих шестерён, перемещается зубьями вдоль цилиндрических стенок колодцев в корпусе и переносится из полости всасывания в полость нагнетания, где зубья шестерён, входя в зацепление, выталкивают жидкость из впадин в нагнетательный трубопровод. При этом между зубьями образуется плотный контакт, вследствие чего обратный перенос жидкости из полости нагнетания в полость всасывания

ничтожен. Смазка движущихся элементов насоса производится перекачиваемой жидкостью (масло, расплав полимера и др.), для поступления смазывающей жидкости к зонам трения конструкцией насоса предусматриваются специальные каналы в корпусных деталях насоса.

Область применения шестеренчатых насосов необычайно широка. Они отлично зарекомендовали себя как для перекачки низковязких жидкостей, так и высоковязких, от шоколада до топлива и масла. Шестеренчатые насосы имеют прочную конструкцию для обеспечения долгого срока эксплуатации. В рамках нефтехимической отрасли шестеренчатые насосы имеют весьма широкое применение в областях, связанных с продуктами нефтехимической промышленности. Высокопроизводительные насосы можно использовать для загрузки и разгрузки цистерн, для транспортировки минерального масла, асфальта, асфальтовой эмульсии. Насосы с меньшей производительностью могут работать при перекачке этих жидкостей между емкостями.

Основные преимущества шестеренчатых насосов заключаются в простоте их конструкции, в их способности работать при высокой частоте вращения, в их высокой надежности при работе. Также они обеспечивают равномерную подачу жидкости. Основные недостатки шестеренчатых насосов заключаются в нерегулируемости рабочего объёма, в высоких требованиях к качеству изготовления шестерен и пластин, образующих корпус. Также, стоит принять во внимание тот факт, что стоимость насоса резко повышается, если необходимо обеспечить надежность работы насоса при давлениях свыше 30 МПа. Для обеспечения работы при высоких давлениях необходимо использовать дорогостоящие материалы для изготовления шестерен и валов.

Таблица 1

Наименование	НШН-600
Производительность, об/мин, не менее	600
Наибольшая геометрическая высота всасывания, м	6,5
Внутренний диаметр всасывающего патрубка, мм	74
Внутренний диаметр напорного патрубка, мм	62
Рабочее давление, МПа	0,45
Масса, кг	30
Габаритные размеры, мм	350х310х240

Анализ надежности работы шестеренчатых насосов был проведен на примере насоса НШН-600, хорошо зарекомендовавшего себя при тушении пожаров. НШН-600предназначен для подачи пресной воды с содержанием твердых включений не более 0,5% по массе при тушении пожаров и для иных хозяйственных нужд. НШН-600 способен обеспечивать не только подачу пресной воды, но и различных водных растворов на основе реагентов или полимеров, смягчающих воду и образующих пену. Это позволяет не только потушить пожар, но и защитить от открытого пламени близлежащие объекты. Шестеренный навесной насос НШН-600 предназначен для установки на бампер автомобиля или трактора и в основном крепится к пожарной технике. Насос НШН может быть установлен на бамперах шасси таких автомобилей, как ГАЗ-51, ЗИЛ-130, ГАЗ-53, а также трактора Т-40. В

действие оборудование приводит храповик коленчатого вала двигателя транспортного средства.

Основные технические характеристики насоса, размеры его элементов и масса представлены в табл. 1.

Насос состоит из следующих составных элементов (Рис.1):

1. Напорный патрубок.
2. Корпус насоса.
3. Соединительный канал.
4. Заглушка.
5. Предохранительный клапан.
6. Шестерня.
7. Всасывающий патрубок.
8. Основание.
9. Крышка.
10. Ведомый вал.

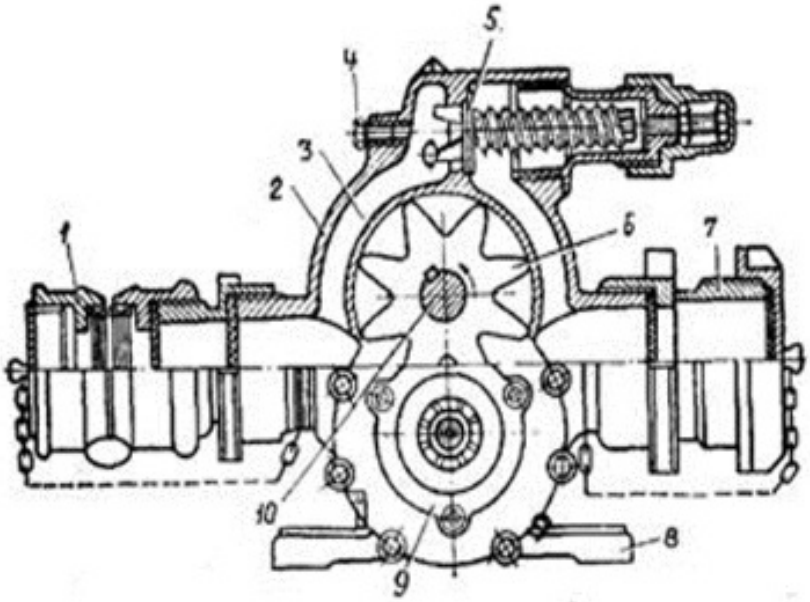


Рис.1 Схема насоса НШН-600.

Корпус насоса НШН-600 отлит из чугуна, имеет две внутренние цилиндрические расточки, всасывающий и напорный патрубки с соединительным каналом, основа с лапами отверстиями. В цилиндрических расточках размещаются две стальные шестерни с одинаковым числом зубьев эвольвентного профиля. Шестерни крепятся на ведущем и ведомом валах, опорами которых есть шарикоподшипники. Соединительный канал всасывающего и напорного патрубков запирается предохранительным клапаном, при повышении напора (в случае залома рукавной линии или перекрытия крана в стволе) открывается и обеспечивает переток воды из напорной полости насоса во всасывающую. В верхней части корпуса насоса НШН-600 имеются два резьбовых отверстия, одно из которых сообщается с напорной полостью насоса и в него может быть ввернут манометр, другое - с всасывающей полостью, и его можно использовать для установки мановакуумметра или для заливки воды в полость насоса и всасывающий рукав.

Корпус насоса с обеих сторон закрывается крышками, в которых имеются гнезда для шарикоподшипников и армированных резиновых сальников. Сальники сохраняют подшипники от попадания в них воды из корпуса насоса. Смазка подшипников осуществляется через две пресс-масленки, установленные на крышках насоса. Соединение корпуса насоса с крышками бесшовное, герметичность обеспечивается затягиванием гаек и шпилек. Зазор в пределах от 0,08 до 0,18 мм между торцами шестерен и крышкой корпуса дает возможность получить достаточно высокий вакуум для подсоса воды.

В заключении можно сделать вывод, что шестеренчатые насосы обеспечивают очень высокую надежность и качество выполнения работы при применении по своему прямому назначению – перекачке низко- и высоковязких жидкостей с содержанием примесей не более 0,5% из одного резервуара в другой, а также при использовании их для тушения пожаров.

Список литературы

1. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. - 2012 - №. 5 - С. 1-6. - Режим доступа: http://www.science-education.ru/105-r6745
2. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Исследование эффективности балансировки жидкостным автобалансирующими устройствами // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 1. – с. 2-10. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/107-7919
3. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Влияние эллипсности и эксцентриситета резервуара на точность автоматической балансировки // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 2. – с. 8-13. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/108-8472
4. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Стационарное вращение неуравновешенного ротора, частично заполненного жидкостью при действии сил внешнего трения // Современные проблемы науки и образования – 2012. – № 6. – с. 102-107. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/106-7825

СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАЗРУШЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

Массон И.А., студент группы 2Е01
Научный руководитель: Пашков Е.Н., доцент каф ТПМ ИФВТ ТПУ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

В настоящее время велика потребность в бурении скважин малого диаметра (40…70 мм). Область их применения включает геологоразведочные и технические скважины различного назначения.

При проходке таких скважин в породах средней твердости и выше часто применяют машины вращательно – ударного действия. Прогрессивным направлением в развитии машин и механизмов вращательно – ударного действия является создание является создание силовых импульсных систем с гидравлическим приводом. Исследования вращательного бурения режущим инструментом с

наложением на него высокоэнергетических упругих колебаний показали возможность в 2…2,5 раза интенсифицировать процесс разрушения горных пород, в 1,5…2 раза повысить износостойкость режущего инструмента, на 2…3 категории крепости пород по шкале проф. М.М. Протодьяконова расширить область эффективного применения вращательного бурения скважин при повышении производительности труда на 40…70%.[1]

Известные пневмо – и гидроударные узлы, применяемые в горной промышленности, имеют низкий КПД из–за наличия активных сопротивлений в виде различных дросселей, клапанов, золотников т.п.

В бурильных машинах с пневмо- или гидроударными узлами формирование силовых импульсов в буровой штанге производится за счет разгона поршня и нанесение ударов последним по торцу штанги. При этом возникает превышающий допустимые санитарные нормы шум из-за резкого выбрасывания сжатого воздуха в атмосферу или жидкости в сливную полость, а также из-за соударения поршня с торцом буровой штанги. Существующие устройства для забивки свай также создают большой шум.

В настоящее время, в связи с тем, что не существует буровых машин, предназначенных только для проходки скважин по породам средней крепости, в ТПУ будет разработан гидроимпульсный силовой механизм, который может использоваться вместо ударных узлов бурильных машин вращательно-ударного действия, либо в качестве источника высокоэнергетических направленных упругих колебаний для бурильных машин вращательного действия [2].

Целью данной установки является повышение эффективности виброзащиты. Цель достигается тем, что в предлагаемом гидроимпульсном силовом механизме гидроцилиндр расположен в корпусе соосно с инерционной массой, поршень подпружинен относительно корпуса в противоположном инерционной массе направлении, а упругий элемент расположен в гидроцилиндре так, что взаимодействует своей поверхностью с инерционной массой и поршнем через жидкость. На чертеже изображен гидроимпульсный силовой механизм.

Гидроимпульсный силовой механизм (рис. 1) содержит корпус 1, гидропульсатор 2, в качестве которого может быть кривошипно-шатунный, эксцентриковый или другой механизм, обеспечивающий продольные колебания плунжера 3 гидропульсатора, инерционную массу 4, поджатую пружиной 5 к продольным боковым стенкам упругого элемента 6 (гидравлического шланга), имеющего непосредственную связь с гидроцилиндром 7 и поршнем 8, который поджат пружиной 9. Инерционная подпружиненная масса 4 и гидроцилиндр 7 установлены таким образом, что могут совершать поперечные колебания относительно продольной оси упругого элемента 6. Подача бурового инструмента на забой или погружения сваи в грунт осуществляется поршнем 8 силового гидроцилиндра 7.С целью увеличения нелинейности и жесткости заполненного средой упругого элемента 6 поршень 8 гидроцилиндра 7 поджат пружиной 9, помещенной в одном корпусе 1 с инерционной массой 4, поджатой пружиной 5.

Благодаря тому, что упругий элемент с полостью, заполненной средой, обладает нелинейной жесткой характеристикой и расположен между инерционной массой и задней стенкой силового гидроцилиндра таким образом, что продольными боковыми стенками касается их, при деформации его указанными элементами он приобретает форму эллипса и обеспечивает параболическую зависимость между величиной изменения объема полости внутри упругого элемента и возникающим

давлением среды, заключенной в этой полости. Это давление, изменяющееся в виде импульсов определенной амплитуды и длительности, воспринимается поршнем силового гидроцилиндра, непосредственно связанного с полостью упругого элемента. Под импульсным воздействием поршня на жестко связанную с ним штангу в последней формируется силовые импульсы, которые перемещаются по штанге к коронке со скоростью звука в материале штанги.

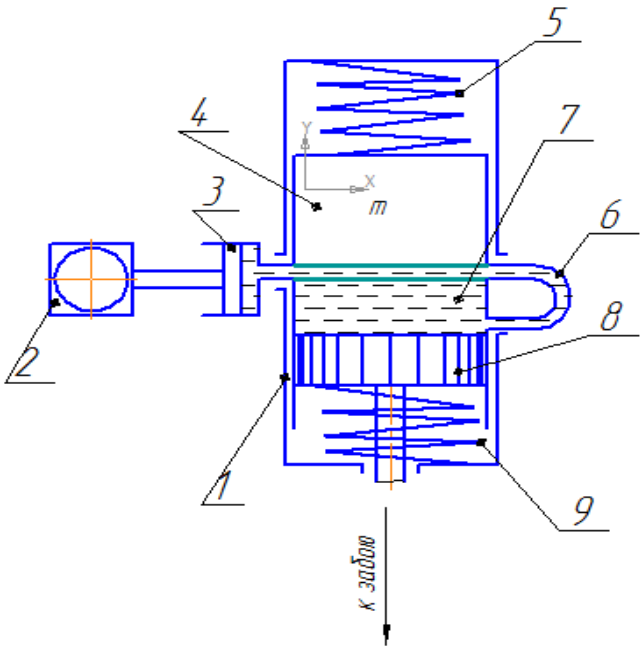


Рис. 1. Гидроимпульсный силовой механизм.

Таким образом, силовые импульсы формируются в штанге без механического соударения поршня со штангой с коэффициентом передачи энергии 0,85 – 0,90.

Таким образом, вследствие того, что в предлагаемом механизме упругий элемент расположен между инерционной массой и силовым гидроцилиндром, касаясь их боковыми стенками, устраняется вибрации машины, на которую установлен этот механизм.

Список литературы

1. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. - 2012 - №. 5 - С. 1-6. - Режим доступа: http://www.science-education.ru/105-r6745
2. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Исследование эффективности балансировки жидкостным автобалансирующими устройствами // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 1. – с. 2-10. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/107-7919
3. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Влияние эллипсности и эксцентриситета резервуара на точность автоматической балансировки // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 2. – с. 8-13. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/108-8472
4. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Стационарное вращение неуравновешенного ротора, частично заполненного жидкостью при

действии сил внешнего трения // Современные проблемы науки и образования – 2012. – № 6. – с. 102-107. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/106-7825

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ Х18Н10Т ПРИ КОМБИНИРОВАНИИ ПРОКАТКИ С ОБРАТИМЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ ВОДОРОДОМ

Е.В. Мельников, аспирант, Ю.Л. Кретов, студент гр. 4Б91, Е.Г. Астафурова, к.ф.-м.н., доц.*
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, (3822)-286-961
**Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30*
E-mail: melnickow-jenya@yandex.ru

Современная промышленность все чаще сталкивается с проблемой перехода к нетрадиционным источникам энергии, речь идет о водородной энергетике. Ученые всесторонне изучают взаимодействие водорода с металлическими материалами, в частности, со сталями, которые, в перспективе, могут быть использованы для хранения и транспортировки водорода. В связи с этим представляется важным рассмотреть влияние наводороживания на механизмы структурно-фазовых превращений при пластической деформации промышленно используемых аустенитных сталей.

В работе использовали метастабильную аустенитную сталь Х18Н10Т. Термическую обработку стали Х18Н10Т проводили в среде гелия при температуре 1100 °С в течение 1 часа с последующей закалкой в воду.

Образцы для испытаний были вырезаны на электроискровом станке в форме прямоугольных пластин с размерами 15×11×1,5 мм^3. Поврежденный при резке поверхностный слой на образцах удаляли химическим травлением в растворе: 2 части HNO_3 + 3 части HCl. Затем образцы подвергали механической шлифовке и электролитической полировке в пересыщенном растворе хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте.

Электролитическое насыщение образцов водородом осуществляли в однонормальном растворе серной кислоты H_2SO_4 с добавлением тиомочевины CH_4N_2S при 300 К и плотностях тока 10, 50, 100, 200 мА/см^2. Время наводороживания составляло 5, 10 и 25 часов.

Пластическую деформацию проводили методом прокатки на плоских валках с обжатием на 25, 50 и 75%. Степень обжатия вычисляли по соотношению $\varepsilon = (h_0 - h)/h_0$, где h_0 – исходная толщина образца, h – толщина образца после прокатки.

Механические свойства (микротвердость) изучали по методу Виккерса на микротвердомере Duramin 5 с нагрузкой 200 г.

Исследования фазового состава и структурных параметров стали Х18Н10Т проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (с монохроматором) с использованием CuK_α излучения. Особенности зеренной структуры изучали методом анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD-анализ)

с использованием сканирующих электронных микроскопов со сфокусированными ионным и электронным пучками Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG при ускоряющем напряжении 30 кВ с гексагональной постановкой точек и шагом 0,05-0,15 мкм.

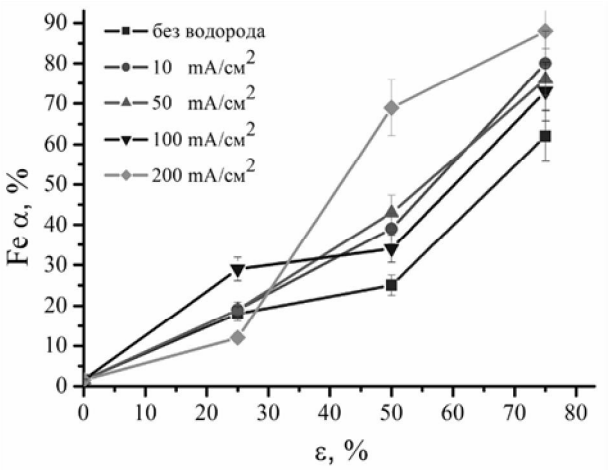


Рис. 1. Содержание α-фазы в структуре стали Х18Н10Т в зависимости от степени обжатия при прокатке для образцов без водорода (1) и после насыщения водородом по разным режимам: 2 – j=10 мА/см^2, 3 – j=50 мА/см^2, 4 – j=100 мА/см^2, 5 – j=200 мА/см^2. Время насыщения водородом 5 часов.

Анализ рентгенограмм и EBSD-карт, полученных для исходного состояния образцов стали Х18Н10Т, показал, что содержание аустенита (γ-фаза) с параметром решетки a=3,5999Å в них составляет более 95%, а феррита (α-фаза) (a=2,8808Å) менее 5%. Структура является крупнозернистой, средний размер зерна аустенита составляет 10,6 мкм; границы зерен в основном большеугловые (разориентация более 15º).

В образцах, прокатанных без введения водорода, зерно измельчается, и происходит наведенное деформацией γ-α-фазовое превращение (рис. 1, 2). Объемная доля α-фазы возрастает до 18%, 25% и 62% при пластической деформации (обжатии) на 25%, 50% и 75% соответственно (рис. 1). Формируемые в результате пластической деформации и мартенситного превращения границы зерен также в основном являются большеугловыми.

Анализ рентгенограмм стали Х18Н10Т после электролитического насыщения водородом в течение 5 часов и последующей пластической деформации показал, что с повышением плотности тока и степени деформации увеличивается объем α-фазы по сравнению с образцами, прокатанными без наводороживания. (рис. 1). Максимальная доля феррита наблюдается после наводораживания при j=200 мА/см^2. В структуре появляется ε-мартенсит, которого не было в исходном состоянии и в образце, который подвергали деформации без наводороживания. Появление наведенного деформацией γ-ε мартенситного превращения ранее было установлено и в работах [1,2] при деформации образцов стали 12Х18Н10Т методом одноосного растяжения.

Анализ зеренной структуры образцов после различных степеней наводороживания и прокатки показал, что после наводороживания при плотности тока 10 мА/см^2 и прокатки наблюдается максимальное измельчение (фрагментация) структуры (рис. 2 б). При плотности тока 50 и 100 мА/см^2 также происходит измельчение исходных аустенитных зерен за счет накопления деформационных дефектов и наведенного деформацией γ-α и γ-ε мартенситных превращений. Но при этом на картах зеренной структуры просматриваются исходные крупные зерна аустенита (рис. 2 в, г).

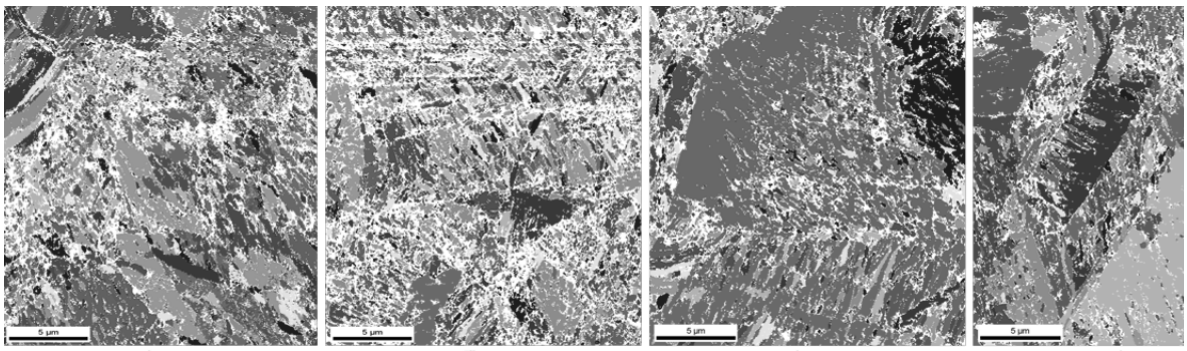


Рис. 2. Зеренная структура образцов стали Х18Н10Т после различных режимов обработки:
а) прокатка (50 %); б) наводороживание (j=10 мА/см^2, t=5ч) и прокатка (50 %);
в) наводороживание (j=50 мА/см^2, t=5ч) и прокатка (50 %),
г) наводороживание (j=100 мА/см^2, t=5ч) и прокатка (50 %).

Увеличение времени электролитического насыщения водородом приводит к росту объемной доли феррита после пластической деформации. Максимальная доля α-фазы (98%) была получена при обработке по режиму j=10 мА/см^2, t=25ч, ε=75%.

Микротвердость стали Х18Н10Т в исходном состоянии составляла 1,8 ГПа, а после прокатки увеличилась до 3,5 (25%), 4,0 (50%) и 4,3 ГПа (75%). Дополнительное легирование образцов водородом перед прокаткой приводит к небольшому росту микротвердости и слабо зависит от режима наводороживания, (3,7 ГПа , 4,1 ГПа и 4,4 ГПа при ε=25%, 50% и 75% соответственно).

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение водорода перед прокаткой способствует наведенным деформацией γ-α и γ-ε мартенситным превращениям. Объемная доля феррита при электролитическом насыщении водородом увеличивается по сравнению с составом образцов после прокатки без водорода. Эффект усиливается с увеличением времени и с повышением плотности тока.

Авторы работы выражают благодарность к.ф.-м.н. Захаровой Г.Г. и аспиранту Тукеевой М.С. за помощь в проведении исследований. Исследования выполнены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования и Центра коллективного пользования научным оборудованием БелГУ. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (11-08-98019-р_сибирь_а).

Список литературы

1. Е.И. Купрекова, К.В. Климова, И.П. Чернов, Ю.В. Черданцев. Влияние водорода и рентгеновских квантов на механические свойства стали 12Х18Р10Т // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 3. – С.82–86.

2. Э.С. Горкунов, С.М. Задворкин, Е.А. Коковихин, Е.А. Туева, Ю.В. Субачев, Л.С. Горулева, А.В. Подкорытова. Влияние деформации прокаткой и одноосным растяжением на структуру, магнитные и механические свойства армко-железа, стали 12Х18Н10Т и составного материала сталь 12Х18Н10Т - армко-железо - сталь 12Х18Н10Т // Дефектоскопия. – 2011. – №6. – С.16–30.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКЕ ТРУБ ИЗ СТАЛИ 15Х5М

В.А.Минкевич, аспирант, П.Н.Бармин, магистрант, А.М.Файрушин, к.т.н., доцент.
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г.Уфа, ул. Космонавтов, 1,
тел. (347) – 2420370
E-mail: minkei@mail.ru

Одним из современных направлений модернизации технологии изготовления трубных узлов является внедрение альтернативных способов сварки. Для получения герметичного соединения возможно применение диффузионной сварки труб с доступом воздуха взамен ручной дуговой сварки с предварительным подогревом [1].

Диффузионная сварка обладает рядом преимуществ по сравнению с другими видами: высокая производительность, низкая материало- и энергоемкость процесса, высокое качество и надежность сварных соединений при небольшом числе управляемых параметров режима, что снижает требования к квалификации сварщика. Также диффузионная сварка экологически чистый процесс, легко поддающийся механизации и автоматизации.

В данной работе были проведены исследования напряженно-деформированного состояния трубного узла в процессе изготовления. Все расчеты выполнялись методом конечных элементов.

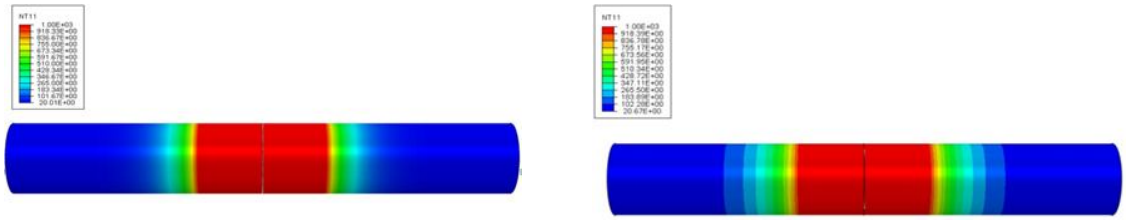
Для аналитического анализа режима диффузионной сварки моделируется процесс диффузионной сварки, далее рассмотрим распределение тепловых полей по участку трубного узла.

На рисунке 1 показана схема трубного узла, и область нагрева с помощью нагревательных ковриков.

Рисунок 1 – Схема трубного узла

Распределение тепловых полей в ходе сварки показано на рисунке 2.

Для определения сварочных напряжений и деформаций, моделируется процесс диффузионной сварки трубного узла из стали марки 15Х5М, с помощью метода конечных элементов. С учетом режимов диффузионной сварки, которые были получены, в результате проведения эксперимента на образцах в виде пластин из стали марки 15Х5М. Нагрев зоны сварки, с помощью нагревательных ковриков до температуры 1100 °С, придание трубным заготовкам сжимающего усилия в области стыка 20 МПа и времени выдержки 15 мин [2]. Распределение напряжений после сварки показано на рисунке 3.



а – начало сварки **б – окончание сварки**

Рисунок 2 - Распределение тепловых полей

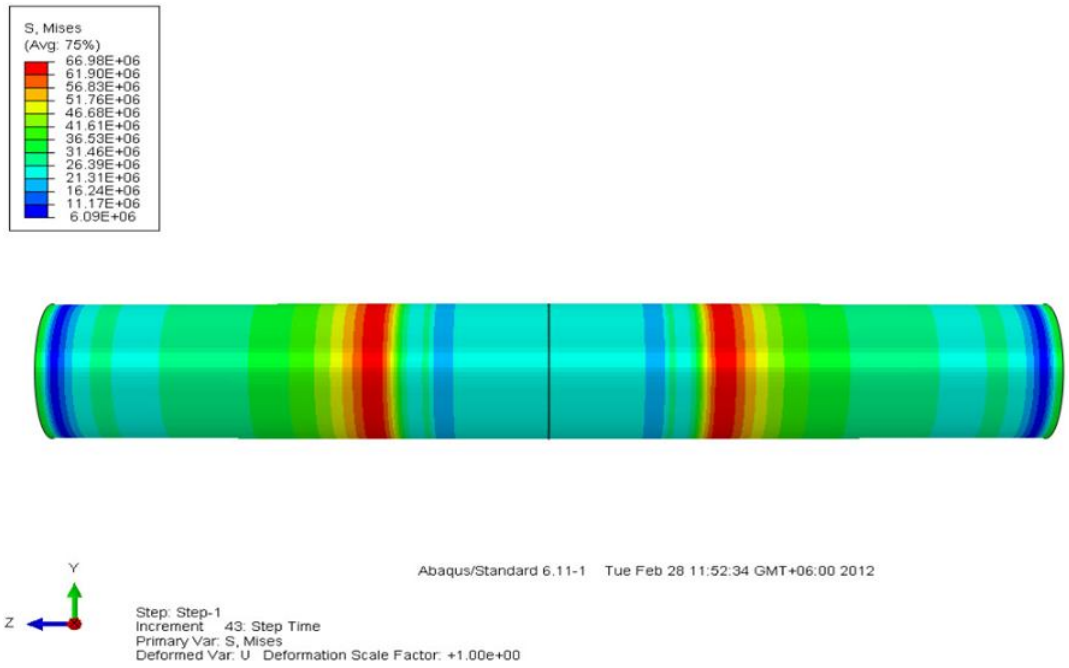


Рисунок 3 – Распределение напряжений при диффузионной сварке

В результате расчета определили, что максимальное напряжение получается 67 МПа в зоне перепада температур. Эта зона является наиболее опасной, но не критической, так как предел текучести при данной температуре 75 МПа, что является приемлемым условием протекания сварочного процесса.

Проведенные исследования показали, что при замене ручной дуговой сварки с предварительным подогревом на диффузионную сварку технологическая прочность полученных сварных соединений не уменьшается.

Использование диффузионной сварки при изготовлении трубного узла из стали марки 15Х5М позволяет существенно снизить время выполнения сварки, за счет отсутствия необходимости проведения энергоемкой предварительной и последующей термической обработки, тем самым снизить затраты на сварку. При этом, не ухудшая качество сварки.

Диффузионная сварка является абсолютно экологичным проектом. За счет низкой температуры процесса от 0,7 до 0,8 температуры плавления, возникают меньше сварочных аэрозолей и испарений металла. Поэтому требования предъявляемые к вентиляции рабочего помещения ниже чем при сварки плавлением. Диффузионная сварка труб на открытом воздухе является наиболее актуальной технологией сварки труб малого диаметра.

Уменьшение температуры сварки позволяет существенно снизить уровень остаточных сварочных напряжений. Возможность автоматизации процесса

диффузионной сварки является так же перспективной возможность для нефтяной и газовой промышленности.

Список литературы

1. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка материалов. - М.: Машиностроение, 1976.
2. Пат. 2264898 РФ, МКИ7 В23К13/01. Способ сварки давлением разнородных металлов на воздухе.

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА НЕПРЕРЫВНО-ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК СТАЛИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФАСОННОГО ПРОКАТА

Т.В. Морхат
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.В. Сизова
Томский политехнический университет,
634050, г.Томск, пр. Ленина, 30, тел. 8 (952)-800-2710
E-mail: tatyanavm@tpu.ru

В современном металлургическом производстве широко применяется метод непрерывного литья, который дает возможность повысить технологичность производства и улучшить качество получаемых заготовок, являющихся основным сырьем для получения фасонного проката [1-2]. Новая технология метода непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) освоена многими ведущими зарубежными и отечественными металлургическими предприятиями, но наряду с преимуществами метода отмечается и ряд его недостатков, среди которых основной проблемой является сохранение в заготовках центральной пористости и ликвационных полос или зон. Такие дефекты макроструктуры могут проявиться при последующей обработке заготовок или при эксплуатации готового проката, что является недопустимым.

В настоящей работе проведены металлографические исследования структуры темплета сечением 150х150мм, полученного методом МНЛЗ и профильного проката Ст3сп согласно требованиям ГОСТ 535-2005 различных типоразмеров, изготовленных из данного полуфабриката. Изучали влияние обнаруженных макродефектов на особенности структуры стали, формировавшейся при изготовлении профильного проката.

Дефекты структуры металлургического происхождения изучали на шлифованной поверхности темплетов после травления ее реактивом глубокого травления. На рис. 1. показана макроструктура исследуемого темплета. Оценка дефектности структуры по ГОСТ 10243-75 показала, что материал имеет центральную пористость, диаметром 24-26 мм, кроме того, на одной из боковых сторон темплета наблюдали краевую пористость. Это означает, что при дальнейших операциях производства фасонного проката эти металлургические дефекты обнаружатся на боковых поверхностях уголков или швеллеров. Литая структура полуфабриката была исследована по всему сечению темплета путем разрезки темплета электроискровой резкой на три равные части. Средняя часть темплета была разрезана еще на три части, так что фактически анализировалась структура центральной и двух боковых частей. На рис. 2. представлена микроструктура центра и боковой части темплета.

Рис.1. Дефекты макроструктуры темплета.

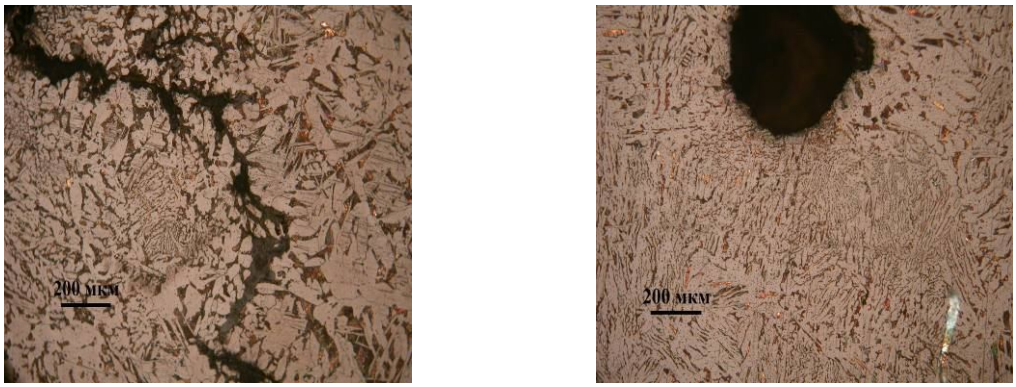


Рис. 2. Микроструктура центра и боковой части темплета.

Микроструктура полученных из данной заготовки изделий фасонного проката, (уголков, размером 45, 60, 75 и 100 мм) изучали на образцах, вырезанных в поперечном сечении полочки уголка. Микроструктуру стали, выявленную методом травления полированной поверхности шлифа 4%-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте, анализировали по эталонам микроструктур ГОСТ 5640-68. Микроструктуры представлены на рис. 3-4. для каждого типоразмера. Анализ структуры уголков указанных размеров и сравнение полученных результатов со шкалой В ГОСТ 5640-68, позволяют идентифицировать эти структуры как феррито-перлитные, состоящие из деформированных зерен феррита и их скоплений, ориентированных в направлении деформирования. По мере увеличения степени деформации размер зерна феррита уменьшается, а чередование феррито-перлитных полос приобретает равномерный характер. При этом возрастает тенденция к расслоению металла на границах раздела двух фаз (см. рис. 3). Последнее говорит о том, что свойства уголков 75 и 100 будут значительно хуже, чем у уголков 45 и 60. Механические испытания образцов подтвердили эти предположения.

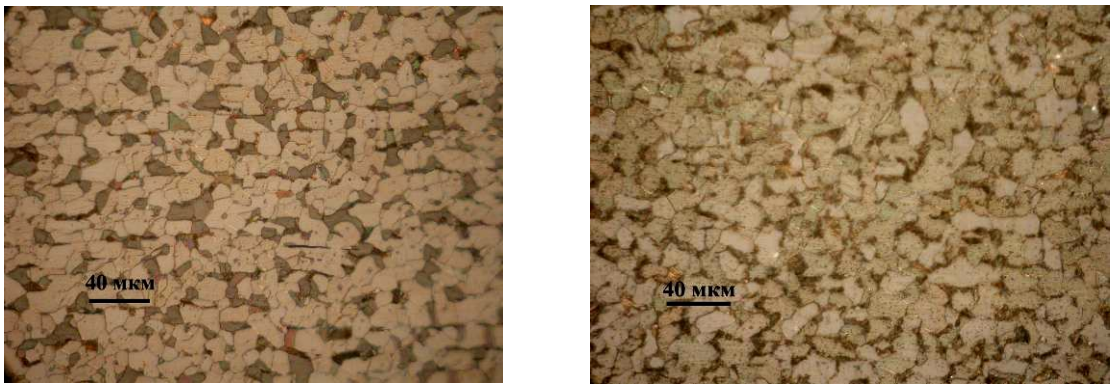


Рис. 3. Микроструктура уголка 45 и 60.

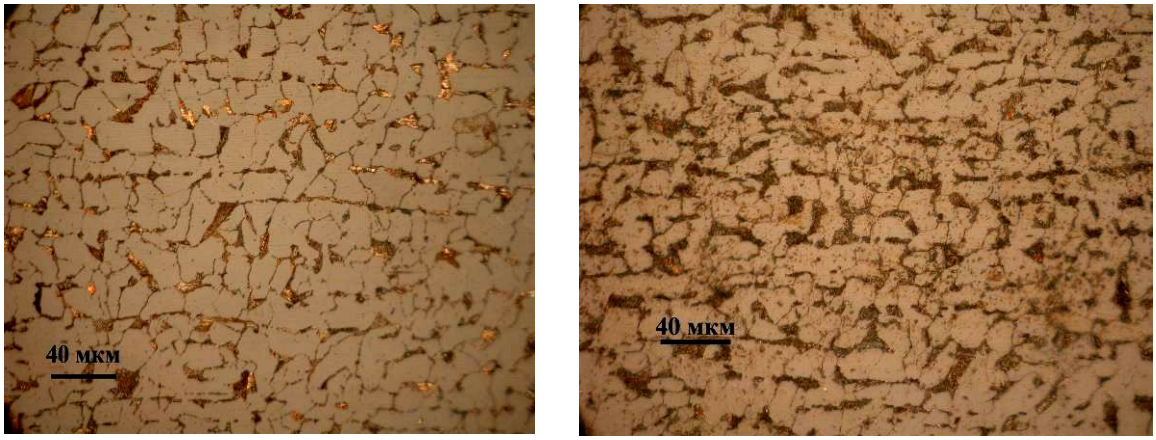


Рис.4. Микроструктура уголка 75 и 100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

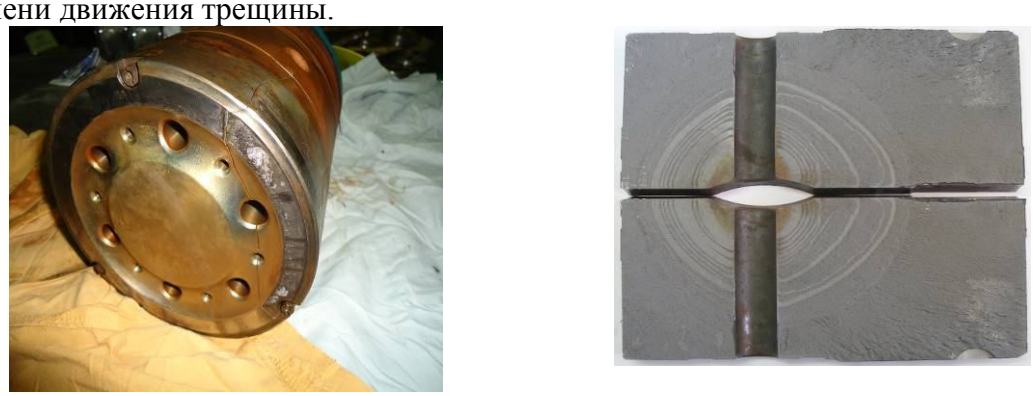
1. Кулик А.Д., Махлай Ю.П., Родь А.Г. и др. Технологические особенности и трудности освоения семиручьевой МНЛЗ при отсутствии в конвертерном цехе установки печь-ковш // Теория и практика металлургии. - 2010. - N 1/2. - С. 54-58
2. Мищенко И.О., Дуб А.В., Макарычева Е.В. и др. Влияние технологических факторов на качество непрерывно литых стальных заготовок. //Изв. вузов. Черная металлургия. -2006.- вып. 1.- С.19-22.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ 38ХН3МФА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЖЕНИЯХ

А.А. Мохнаткина, магистрант
Руководитель О.В. Сизова, д.т.н., профессор
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-123-456
E-mail: mokhnatkina.anna@inbox.ru

Высокопрочную сталь 38ХН3МФА применяют для тяжело нагруженных крупногабаритных штампов и других деталей, работающих при циклических

ударных нагрузках. При эксплуатации этих изделий зачастую возникают проблемы, связанные с их преждевременным разрушением. Исходным материалом для их изготовления служат поковки, изготовленные в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 8479-70, процесс их изготовления жестко регламентирован и подвержен строгому контролю. Самым важным требованием к качеству поковок является однородность структуры по всему объему, что достигается длительным процессом отжига. Это требование обусловлено спецификой эксплуатации изделий, которые будут изготовлены из поковки, а именно - работа в условиях постоянных динамических нагрузок, высоких температур и коррозионно-активных рабочих сред, инициирующих возникновение и накопление повреждений. приводит со временем к нарушению работоспособности материала. Неоднородность структуры при этих условиях может послужить причиной возникновения локальных дефектов материале, которые способны спровоцировать возникновение и быстрое распространение трещины. Механизм такого разрушения был рассмотрен в настоящей работе на примере отказа клапана аппарата высокого давления. В работе были проведены исследования образцов разрушенного клапана, изготовленного из стали марки 38ХН3МФА, вырезанных с места его разрушения. Разрушение начиналось в той части изделия, где находилось боковое технологическое отверстие. Разрушающая трещина прошла от края отверстия по стенке поковки и сегменту торца. Поверхность разлома матовая, зона разрушения окружена эллипсообразными окружностями. Данное изображение (рис. 1б) иллюстрирует ступени движения трещины.



а **б**

Рис.1. Внешний вид и излом разрушенного клапана

Структуру стали изучали на поперечных шлифах, вырезанных непосредственно из детали в зоне разрушения, на некотором удалении от нее и на стороне цилиндра, противоположной зоне распространения трещины. Для исследования были применены методы оптической металлографии и растровой микроскопии. Результаты оптической металлографии позволили судить об изменении структуры стали, в зоне разрушения материала наблюдали процесс коагуляции карбидов (Рис.2). Известно, что места скопления карбидов чаще всего являются местом зарождения дефектов [1]. Полученные значения твердости в местах, удаленных от зоны разрушения, удовлетворяли требованиям ГОСТ 8479 (293-331 НВ), непосредственно в зоне разрушения твердость была выше на 80-90 единиц, что свидетельствует о некотором упрочнении металла.

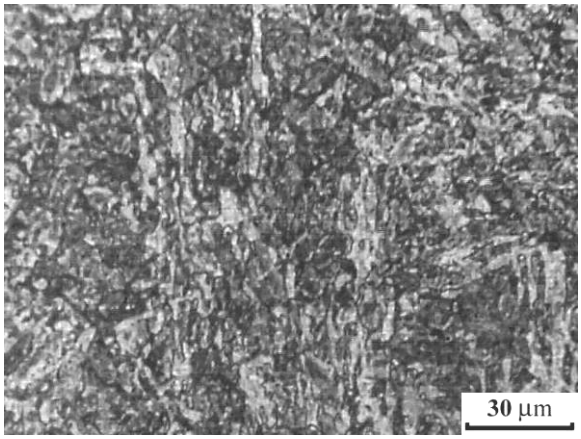
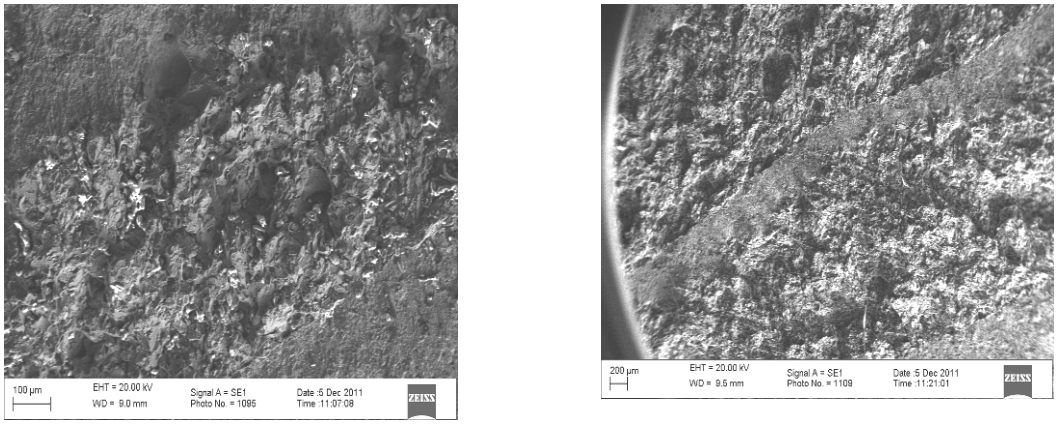


Рис.2 Коагуляция карбидов в зоне разрушения

Была изучена поверхность разрушения клапана вблизи технологического отверстия и на некотором удалении, вблизи эллиптических окружностей. На рис. 3 представлены изображения поверхности распространения трещины и зоны разрыва металла.



а **б**

Рис. 3. Фрактография поверхности металла в зоне разлома клапана: а - поверхность отрыва; б - поверхность распространения трещины

Обращает на себя внимание, что поверхность распространения трещины гладкая, с некоторой ориентацией волокон металла в направлении движения трещины. В зоне релаксации металл разрушался вязко, наблюдались вытянутые гребни разной ориентации.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать заключение о том, что разрушение клапана произошло путем последовательного накопления деформации и разрыва металла в результате многократных воздействий температуры и давления в зоне технологического отверстия. Этот механизм близок к усталостному [2], однако развитие процесса вплоть до разрушения произошло за короткий промежуток времени, что позволяет предполагать, что столь быстрое развитие трещины было обусловлено нарушением режима эксплуатации.

Список литературы

1. А.П. Гуляев. Металловедение. Учебник для вузов. М.: «Металлургия», 1986.-544с.
2. Д.Ф. Нотт. Основы механики разрушения. –М.: Металлургия, 1978.- 256с.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ИОНАМИ Ti^+ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНОЙ ПОДЛОЖКИ НА АДГЕЗИЮ И ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ SI–AL–N

**Нейфельд В.В., ведущий инженер, *Калашников М.П., ведущий инженер, Жарков С.Ю., магистрант группы 4АМ21, Пузанова К.С., магистрант группы 4АМ21*
Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия,*
E-mail: retc@ispms.tsc.ru

Теплозащитные покрытия на основе нитридов кремния−алюминия и оксидов циркония−иттрия применяются в турбореактивных и ракетных двигателях для снижения воздействия высокой температуры на основные узлы камеры сгорания, сопловые и рабочие лопатки и т. д. [1,2]. Существенное различие коэффициентов термического расширения керамического покрытия и металлической подложки, их упругих характеристик обусловливает развитие сильных термических, механических, фазовых напряжений в теплозащитных покрытиях в процессе воздействия циклических тепловых нагрузок, которым подвергаются изделия с покрытиями при эксплуатации. Релаксация этих напряжений может вызывать интенсивное растрескивание керамических покрытий с последующим их скалыванием. Поэтому одним из основных параметров, определяющих надежность и долговечность теплозащитных покрытий, является их термоциклическая стойкость (ТЦС) и адгезия к металлической подложке.

Однако величина термоциклической стойкости покрытий Si−Al−N, осажденных на медную подложку, определяется не только и не столько различием термических коэффициентов линейного расширения покрытия и подложки, но в значительной мере зависит от их структурно-фазового состояния [3]. Важную роль для улучшения термомеханических свойств покрытий играют метод и режим осаждения покрытий. Для достижения высоких значений термоциклической стойкости, прочности и адгезии покрытий Si−Al−N необходимо стремиться с одной стороны, к уменьшению среднего размера зерен в покрытии, с другой – к снижению объемной доли мягкой фазы AlN в покрытиях.

Существенное влияние на качество формируемых покрытий, их адгезию может также оказывать состояние поверхности подложки. Как правило, на поверхности образцов существует оксидный слой, который ухудшает адгезию покрытия. Технологический цикл нанесения покрытий включает в себя этап очистки поверхности образцов. С этой целью используют направленные потоки ионов инертных газов с высокой энергией. Кроме того, ускоренными ионами можно воздействовать на обрабатываемую поверхность в процессе роста плёнки (ионное ассистирование), что позволяет изменять структуру, а, следовательно, и свойства покрытия [4].

Перспективным направлением повышения адгезионной прочности теплозащитных покрытий может стать предварительная ионная обработка подложки, которая позволяет улучшать согласование кристаллических решеток сопрягающихся материалов, и, соответственно, их физико-механических свойств [5]. В связи с этим, в настоящей работе изучается влияние обработки ионами Ti^+ поверхности медной подложки на термоциклическую стойкость и адгезию осаждаемых на нее магнетронным методом покрытий на основе системы Si–Al–N.

При бомбардировке ионами Ti^+ медной подложки мы контролировали время обработки при неизменном токе источника ионов и неизменных режимах напыления покрытий. Затем проводили испытания по термоциклированию образцов по режиму [3] и выясняли, как повлияла ионная обработка подложки на термоциклическую стойкость покрытия.

Из рисунка 1 видно, что увеличение длительности ионной обработки от 1,5 минут до 6 минут существенно увеличивает термоциклическую стойкость покрытий. Дальнейшее увеличение времени воздействия ионным пучком на поверхность медной подложки от 6 минут и более не оказывает существенного влияния на термоциклическую стойкость.

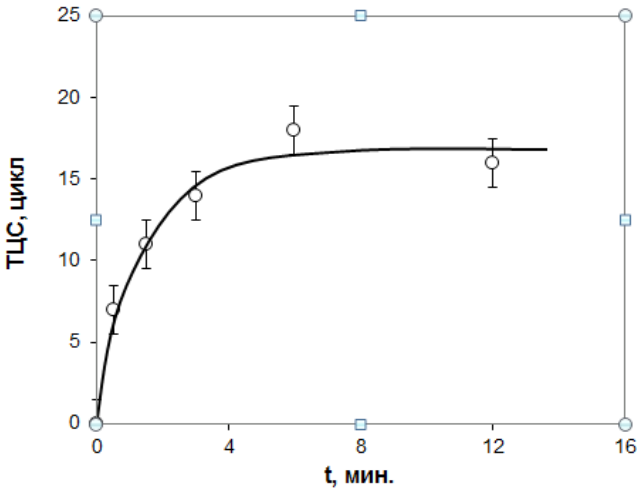


Рис.1 Зависимость термоциклической стойкости покрытий Si–Al–N от времени ионной бомбардировки подложки.

Увеличение термоциклической стойкости может быть связано с изменением как адгезии покрытия с подложкой, так и структуры и свойств самого покрытия. Поскольку осаждение покрытий проводилось при одном и том же режиме напыления, то можно полагать, что структура и свойства покрытий остаются неизменными, и можно сделать предположение о том, что ионная бомбардировка поверхности подложки способствует увеличению адгезии осаждаемого на нее покрытия. Для определения справедливости этого предположения была измерена адгезия покрытий на медных подложках при изменении времени их ионной бомбардировки.

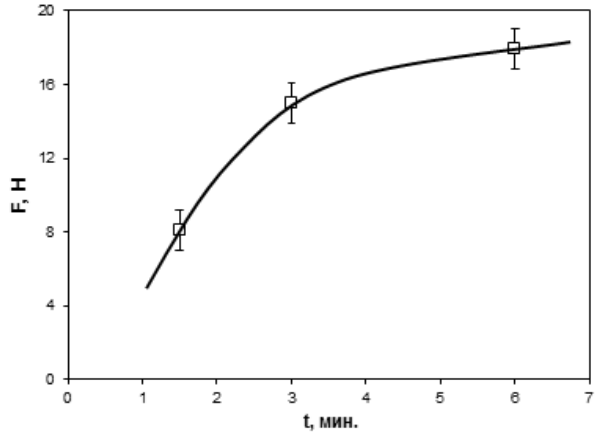
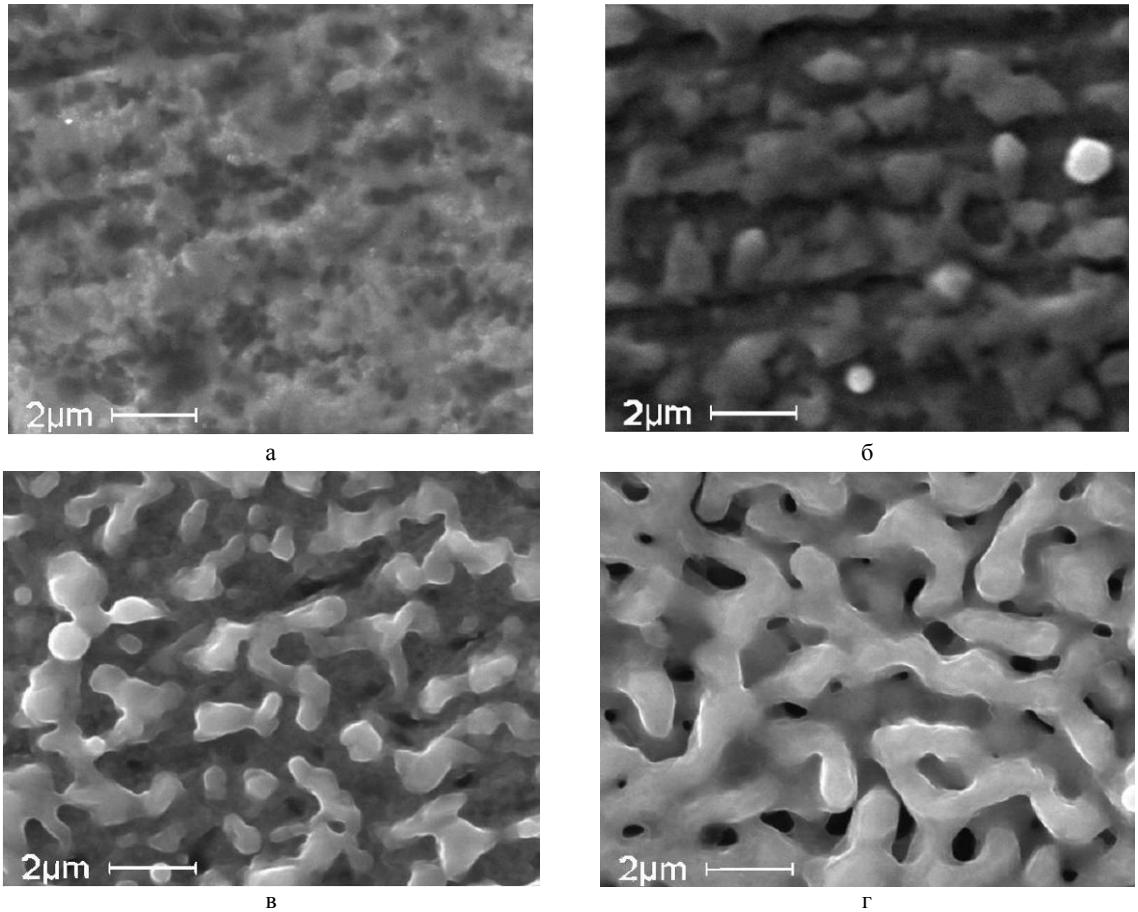


Рис.2 Зависимость адгезии покрытий Si–Al–N от времени ионной бомбардировки подложки.

Данные рис. 2 качественно подтверждают это предположение. Видно, что при увеличении длительности ионной обработки поверхности подложки перед нанесением покрытий от 1,5 минут до 6 минут их адгезия также возрастает. Для того чтобы понять причину повышения термоциклической стойкости и адгезии покрытий было проведено исследование влияния времени ионной обработки на морфологию поверхности подложки.

Известно [6], что облучение медной подложки тяжелыми ионами (Ar^+, Kr^+, Hg^+) может вызывать изменение рельефа поверхности. Это явление происходит вследствие распыления бомбардирующими ионами кристаллической решетки, в которой имеются дефекты строения. Оно может быть обусловлено зарождением и движением дислокаций, рекристаллизацией зерен, фазовыми превращениями в приповерхностном слое, действием ионно-индуцированных напряжений.

С помощью растровой электронной микроскопии было выявлено (рис.3), что обработка медной подложки сильноточным потоком ионов Ti^+ действительно может приводить к существенному изменению морфологии поверхностного слоя в зависимости от параметров облучающего потока.



а б в г

Рис. 3. Влияние времени ионной обработки на поверхность меди. а) длительность ионной обработки 1,5 мин.; б) 2мин.; в) 3мин.; г) 6 мин.

Видно (рис. 1а), что на поверхности медной подложки при ее бомбардировке ионами Ti^+ начинает появляться неравномерное ионное травление и начинает образовываться рельеф поверхности. Это происходит за счет разных скоростей эрозии соседних участков поверхности.

После двух минут обработки (рис. 1б) начинают проявляться фигуры травления, отдельные участки травятся быстрее, образуя ямки травления.

При дальнейшем увеличении времени распыления до 3 минут (рис. 1в) картина рельефа поверхности развивается так, что ямки травления углубляются, а плохо травящиеся элементы в виде коротких выступающих над поверхностью вискеров, начинают частично соединяться горизонтальными перемычками, образуя под собой в материале поверхностного слоя подложки пустоты.

Дальнейшая обработка протравленной поверхности ионами Ti^+ в течении 6 минут (рис. 1г) приводит, с одной стороны, к еще более значительному углублению ямок травления, а, с другой, к росту и укрупнению горизонтальных перемычек между вискерами, так что кроме ямок травления в поверхностном слое образуются пустотные каналы. Таким образом, в поверхностном слое формируется регулярная сетчатая структура с характерным поперечным размером горизонтальных и вертикальных элементов ~ 1-2 мкм.

При последующем осаждении атомарного потока распыляемого магнетроном материала мишени на такую развитую поверхность он, по-видимому, заполняет ямки травления и образовавшиеся пустотные каналы, приводя к возникновению выступов на поверхности покрытия, которые входят в зацепление с выступами на подложке. В результате этого вдоль интерфейса образуется двойная переплетенная сетчатая структура из элементов покрытия и подложки, которая значительно усиливает их адгезию. Соответственно, с увеличением адгезии при удлинении продолжительности предварительной обработки поверхности медной подложки ионами Ti^+ повышается термоциклическая стойкость покрытий Si−Al−N.

Авторы выражают благодарность научному руководителю д.т.н., доценту Сергееву В.П. за постановку задачи, помощь в организации исследований, обсуждение полученных результатов и научному сотруднику ИФПМ СО РАН Воронову А.В. за проведение исследований адгезии покрытий.

Список литературы

1. Tamarin Y. Protective Coatings for Turbine Blades/ USA: ASM International, 2002.
2. Новые технологические процессы и надежность ГТД/Обеспечение прочностной надежности рабочих лопаток высокотемпературных турбин// Научно-технический сборник под ред. Ю.А. Ножницкого и Р.И. Ткаченко. М.: ЦИАМ, 2008.- Вып. 7- 172.
3. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р., Никалин А.Ю., Нейфельд В.В. Структура и термомеханические свойства покрытий на основе Si-Al-N при осаждении методом импульсного магнетронного распыления // Известия ТПУ. – 2011. – Т.319. – № 2. – С.103–108.
4. Жуков В.В., Кривобоков В.П., Янин С.Н. Распыление мишени магнетронного диода в присутствии внешнего ионного пучка//Журнал технической физики.- 2006.- Т.76.- №4.
5. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2008. 286 с.
6. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 2 //Распыление сплавов и соединений; пер. с анг.А.И.Додонова, И.Н.Евдокимова, В.В.Плетнева/Под ред. Р.Бериша.-М.: Мир, 1986.-488 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

М.Б. Новоженин, аспир., А.Г. Лютов, д.т.н., проф.
Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет
450000, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул.К. Маркса, д. 12
E-mail:novozhenin.maxim@yandex.ru

Введение

При длительной эксплуатации оборудования нефтехимических производств неизбежно возникают повреждения или нарушения работоспособности его элементов даже при отсутствии дефектов изготовления и соблюдении правил эксплуатации. Это обусловлено особенностями нефтехимических производств [1]. Кроме того, даже при соблюдении технологической дисциплины при эксплуатации оборудования неизбежны колебания состава сырья и реагентов, в том числе содержания в них агрессивных компонентов; колебания регулируемых параметров (температуры, давления, расхода и др.), обусловленные запаздыванием регулирования: колебания внешних воздействий (напряжения электропитания, температуры и давления технологического пара, охлаждающей воды и др.). Воздействие указанных факторов в течение длительного времени вызывает повреждение металла. Развитие микродефектов на поверхностях нагруженных элементов оборудования или отложение на них осадков, препятствующих протеканию технологического процесса. В некоторые моменты функционирования оборудования могут возникать такие сочетания параметров, которые нарушают его работоспособность, т.е. вызывают отказы.

Остаточный ресурс оборудование может иметь не только до истечения расчетного срока службы, но и после него. Фактические режимы нагружения при соблюдении правил эксплуатации оказываются, как правило, менее напряженными, чем расчетные, что снижает интенсивность расходования заложенных запасов (по прочности, износо- и коррозионной стойкости) обеспечивает резерв по остаточному ресурсу оборудования [2].

Постановка задачи

Возможность прогнозирования величины остаточного ресурса обеспечивается при одновременном наличии следующих условий: известны параметры, определяющие техническое состояние оборудования (ПТС); известны критерии предельного состояния оборудования; имеется возможность периодического (или непрерывного) контроля значений ПТС.

По многим характерным для нефтехимического оборудования деградационным процессам (сплошной коррозии, изнашиванию, ползучести и др.) указанные условия выполняются. По другим видам повреждений (например, образованию трещин, межкристаллитной коррозии) не все условия, необходимые для прогнозирования остаточного ресурса, по данной методике могут выполняться; в таких случаях требуется проведение специальных исследований.

Прогнозирование надежности оборудования обычно осуществляется по схеме. Через определенные периоды эксплуатации t_1, t_2, ... и т.д. измеряют максимальные величины возникших повреждений (износа, коррозии, деформаций) h_1, h_2, ... и т.д. и экстраполируют зависимость до предельно допустимой величины

повреждений h_n. Такой метод позволяет получить достаточно точные оценки показателей надежности, если известен вид зависимости h(t) и при измерениях значений h определяются действительно максимальные значения повреждений, т.е. осуществляется сплошной контроль поверхностей оборудования [3].

Вид зависимости h(t) установлен для многих видов разрушения. При некоторых видах коррозии и изнашивания (трение, эрозионное) зависимость износа от времени линейная: $h(t)=h_o+C\cdot t$, где h_o и C - постоянные величины для заданных условий.

В зависимости от требуемой достоверности прогноза и возможностей получения информации применяют два подхода к прогнозированию: упрощенный, основанный на детерминистических оценках показателей, и уточненный, основанный на вероятностных оценках.

Предлагаемый подход

В данной работе предлагается подсистема интеллектуальной диагностики оборудования на базе искусственных нейронных сетей, когда существующая система технической диагностики дополнена интеллектуальной подсистемой, реализующей функции прогнозирования диагностических параметров в реальном времени и планирования оптимальных сроков технического обслуживания и ремонта для предотвращения отказов в процессе работы оборудования.

Подсистема прогнозирования диагностических параметров и планирования оптимальных сроков технического обслуживания решает сложные, ресурсоемкие и трудно формализуемые задачи. Реализация этой подсистемы осуществляется на базе методов искусственного интеллекта, в частности, искусственных нейронных сетей, нечеткой логики и генетических алгоритмов [4].

Методы контроля параметров можно разделить на две группы: прямого и косвенного контроля. Прямые методы контроля основаны на непосредственном определении размеров деталей с помощью электромеханических, оптико-телевизионных, лазерных, ультразвуковых и пневматических средств измерений. Косвенные методы измерения состояния более универсальны и позволяют осуществлять его во время технологического процесса.

К системе контроля состояния предъявляются следующие требования:

- учёта нелинейного и неравномерного характера изменения остаточной стойкости нефтехимического оборудования;
- учёта нелинейного изменения свойств материала стенок установки;
- прогнозирования и оптимизации параметров процесса образования коррозии;
- прогнозирование момента критического состояния установки;
- планирование замены нефтехимического оборудования.

Система диагностики должна, не останавливая технологический процесс, в реальном времени, определить по прямым и косвенным параметрам степень износа установки и сравнить ее с критическим пороговым значением, при котором требуется прекращение работы [5]. Система прогнозирования должна принять решение о дальнейшей программе действий:

- оптимизировать параметры технологического процесса;
- выполнить замену установки после очередной операции;
- остановить технологический процесс, чтобы выполнить замену нефтехимического оборудования.

В данной работе предлагается применение искусственных нейронных сетей с объемно-модульной архитектурой для решения задачи прогнозирования состояния нефтехимического оборудования, в которой можно выделить три основных функциональных блока (рис. 1):

1. Блок идентификации текущего состояния нефтехимического оборудования, т.е. текущей величины износа;
2. Блок прогнозирования времени до критического износа;
3. Блок оценки результата прогнозирования, осуществляющий оценку возможности продолжения технологического процесса на основе прогноза.

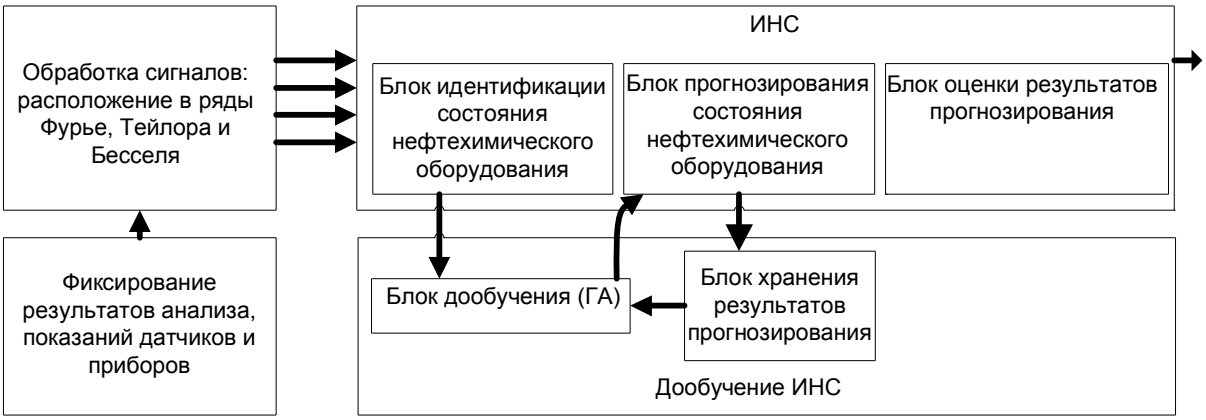


Рис.1. Функциональная схема системы диагностики состояния нефтехимического оборудования

Блок идентификации определяет текущее значение величины износа и обучается перед началом работы системы. Блок прогнозирования состояния в процессе работы обучается на основе текущих фактических данных. На вход блока прогнозирования подается текущее значение износа. Выходом является оценка времени до наступления отказа оборудования.

Для обучения нейронной сети используются входные вектора p и выходные вектора t, причем p представлен значениями КПД 1 и 2 деэмульгатора, степенью очистки 1 и 2 хранилища дренажной воды, величиной затрат щелочи и временем работы установки; выходной вектор первой нейронной сети – текущее значение износа, а второй – время, до наступления отказа оборудования, в годах:

$$p1 = \begin{bmatrix} 84.5 \\ 84 \\ 99.9 \\ 89.9 \\ 40.5 \\ 0.6 \end{bmatrix},\ p2 = \begin{bmatrix} 84 \\ 83.8 \\ 98 \\ 89 \\ 42 \\ 1 \end{bmatrix},\ p3 = \begin{bmatrix} 83.2 \\ 83 \\ 96.5 \\ 86 \\ 70 \\ 2 \end{bmatrix},\ p4 = \begin{bmatrix} 82.4 \\ 82 \\ 88.7 \\ 78.5 \\ 42.5 \\ 3.3 \end{bmatrix},$$

$$t1.1 = [0.05], t2.1 = [0.06], t3.1 = [0.08], t4.1 = [0.1], t1.2 = [30], t2.2 = [29.9], t3.2 = [28],$$
$$t4.2 = [27]$$

Схема нейронной сети из двух функциональных блоков представлена на рис.2:

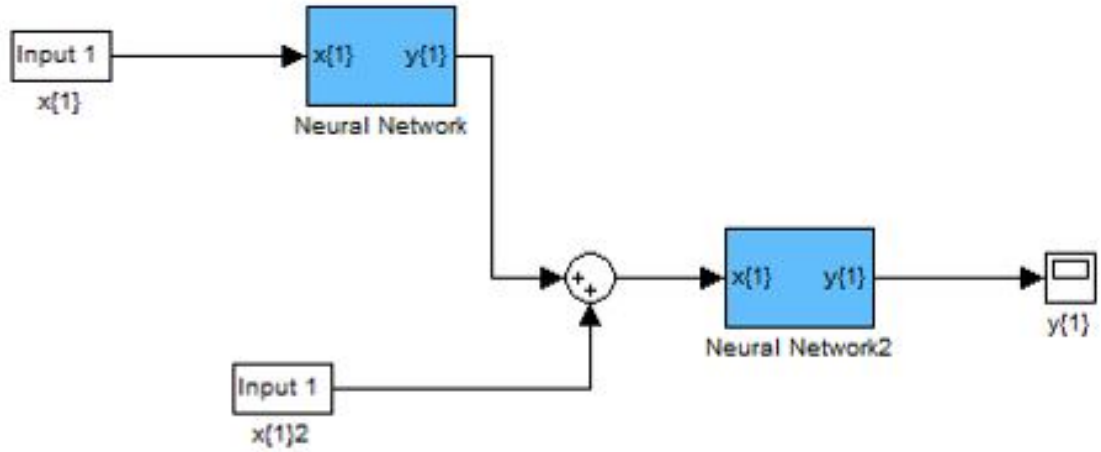


Рис.2. Схема нейронной сети из двух функциональных блоков

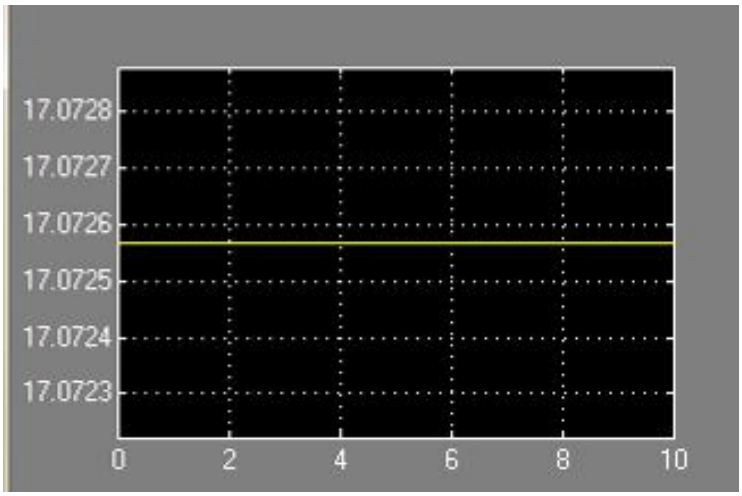
Результаты вычислений нейронной сети представлены на рис. 3.

Заключение. Таким образом, предполагается следующая система диагностики, которая позволяет:

- строить модель динамики изменения остаточного ресурса;
- проводить постоянное дополнительное обучение на основе фактических данных при помощи генетических алгоритмов.

Использование интеллектуальной системы диагностики в автоматизированном производстве позволяет повысить надежность и безопасность за счет своевременной замены изношенного нефтехимического оборудования и ввода корректировок управляемых параметров при ректификации.

$$p5 = \begin{bmatrix} 75 \\ 74 \\ 64 \\ 55.7 \\ 67 \\ 4.7 \end{bmatrix}$$



$$p6 = \begin{bmatrix} 75 \\ 74 \\ 64 \\ 55.7 \\ 67 \\ 8 \end{bmatrix}$$

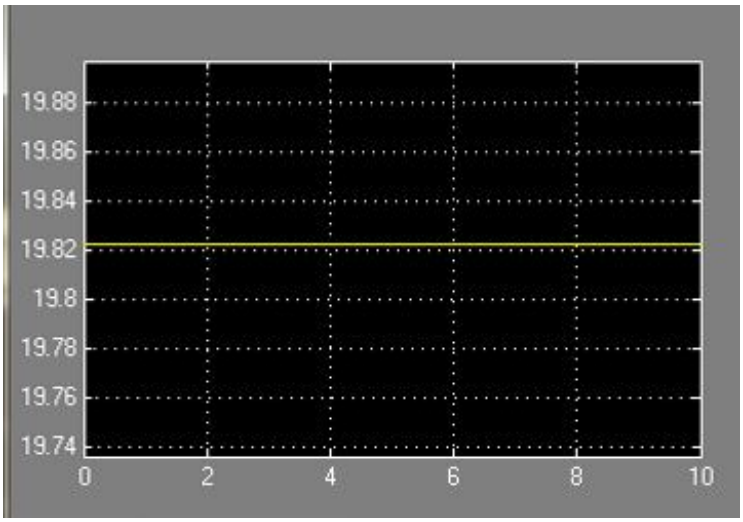


Рис.3. Результаты определения остаточного ресурса с использованием нейронной сети

Список литературы

1. Биргер И.А. Техническая диагностика. -М.: Машиностроение, 1978.-240 с.
2. Вудфорд Д. Повреждение при ползучести и концепция остаточной долговечности. - Теоретические основы инженерных расчётов. (ТР.ASME). – 1979. – Т. 101. – №4 – С. 1-8.
3. Михляев П.Г., Нешпор Г.С., Кудрявцев В.Г. Кинетика разрушения. - М.: Металлургия, 1979.-279с.
4. Хайкин С. Нейронные сети: Полный курс/ пер. с англ. – М.: ООО «И.Д. Вильямс», 2006.
5. Круглов В.В., Борисов В.В. Искусственные нейронные сети. Теория и практика. – М.: Горячая линия – Телеком, 2001. – 382с.

ОСОБЕННОСТИ КАРТИН ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

М.В. Надежкин, к.т.н., м.н.с., А.Г. Лунев, к.т.н., н.с., С.А. Баранникова, д.ф.-м.н., в.н.с., А.П. Павлов, студент гр. 10902, Д.А. Косинов, студент гр. СГ08
Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,36,
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г.Томск, пр. Академический, 2/4,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
Сибирский государственный индустриальный университет, 654007, г.Новокузнецк, ул.Кирова, 42, тел.(3822)-286-923
E-mail: bsa@ispms.tsc.ru

Низкоуглеродистые стали отличаются малой прочностью и высокой пластичностью в холодном состоянии. Эти стали в основном производят в виде тонкого листа и используют после отжига или нормализации для холодной штамповки с глубокой вытяжкой. Их можно использовать в автомобилестроении для изготовления деталей сложной формы [1]. Исследование водорода в металлах

представляет значительный интерес, что связано, в первую очередь, с широким спектром задач, решаемых в этой области. Растворенный водород приводит к существенному изменению механических и физико-химических свойств материала, благодаря образованию дефектной структуры. В одних случаях водород вызывает охрупчивание, в других – увеличение пластичности металлов [2]. Охрупчивание стали под влиянием водорода, является в настоящее время хорошо известным, но не достаточно изученным явлением.

В настоящей работе проведены исследования по влиянию водорода на картины локализации пластической деформации на разных стадиях кривых нагружения при одноосном растяжении для стали 08 пс. Испытания на растяжение были выполнены на плоских образцах в форме двойной лопатки с размерами рабочей 50×10×2 мм. Образцы растягивались на универсальной испытательной машине «Instron-1185» при комнатной температуре с постоянной скоростью перемещения подвижного захвата V_m = 0,5 мм/мин. Для исследований макроскопической локализации пластического течения использовалась техника двухэкспозиционной спекл-фотографии [3], сочетающей в себе возможности наблюдения всего деформируемого образца в целом (характерный размер поля зрения $\sim 100 \times 100$ мм) с разрешающей способностью на уровне оптического микроскопа (~ 1 мкм). Наводороживание образцов осуществляли в трехэлектродной электрохимической ячейке при постоянном контролируемом катодном потенциале U = -600 мВ, задаваемом относительно хлор-серебрянного электрода сравнения, в 1N растворе серной кислоты с добавлением тиомочевины 20 мг/л при температуре 323 К в течение 24 часов. Исследования микроструктуры с использованием оптической микроскопии показали, что в исходном состоянии после горячей прокатки (1) средний размер зерна в поперечном сечении образца составил ~ 13,2±6,2 мкм, а в продольном сечении ~15,3±6,4 мкм. Результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре образцов стали 08 пс показали, что в исходном состоянии (1) и после электролитического насыщения водородом в течение 24 часов (2) наблюдается снижение прочности и пластичности (рис. 1). Деформационные кривые образцов имели площадку текучести, стадии линейного и параболического деформационного упрочнения, разделяющиеся на последовательные подстадии с уменьшающимся значением показателя параболичности.

В образцах стали 08 пс в исходном состоянии без водорода (1) площадка текучести вместе с зубом текучести имела протяженность до 4,0 % и была обусловлена зарождением и распространением по кристаллу полосы Людерса. Анализ распределений локальных деформаций показал, что пластическая деформация с самого начала нагружения распределена по образцу неоднородно, то есть, локализована в зонах макроскопического масштаба, вытянутых вдоль оси растяжения, в то время как другие объемы при этом же приросте деформации практически не деформируются. Распределения локальных удлинений на площадке текучести представляли собой одну зону локализованной деформации (полосу Людерса). На протяжении всей площадки текучести фронта пластической деформации перемещался от подвижного захвата с постоянной скоростью $V_l \sim 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ м/с. На стадии линейного деформационного упрочнения протяженностью от 10% до 12,5 % с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения (θ = 520 МПа) пространственный период волн локализации

деформации составляет 5,5±1,0 мм, а скорость их распространения $V_{II} \sim 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ м/с (рис. 2 а). На стадии параболического деформационного упрочнения протяженностью от 15% до 34 % картина локализации пластического течения имела вид стационарной системы очагов пластического течения по длине образца с характерным расстоянием между ними $6{,}5 \pm 1$ мм.

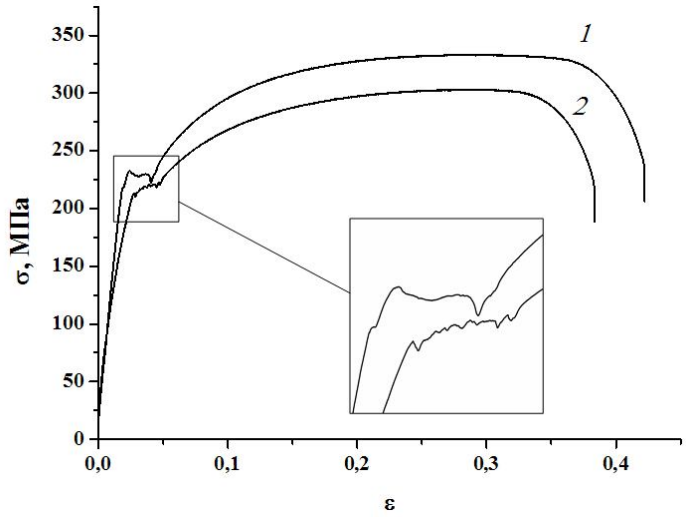
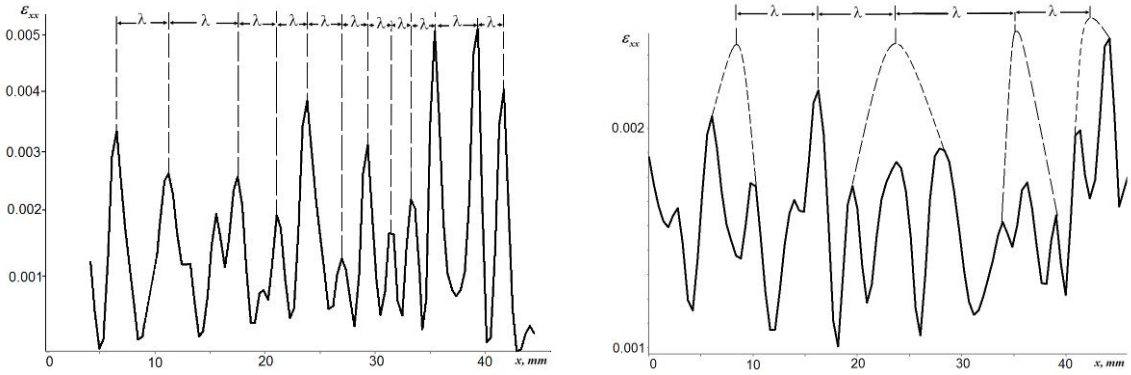


Рис. 1. Кривые нагружения стали 08 пс при 300 К: 1 – образцы без водорода, 2 - наводороженные образцы при постоянном потенциале в течение 24 ч; на вставке выделена площадка текучести для исходного и наводороженного образца

Распределения локальных удлинений в образце стали 08 пс после электролитического насыщения водородом в течение 24 часов на площадке текучести протяженность до 4,8 % представляли собой две зоны локализованной деформации (рис. 3). На протяжении всей площадки текучести два фронта пластической деформации перемещались от захватов навстречу друг другу со скоростями $1{,}5 \cdot 10^5$ м/с и $5{,}5 \cdot 10^5$ м/с. На стадии линейного деформационного упрочнения протяженностью от 10,5% до 12,5 % с постоянным коэффициентом деформационного упрочнения ($\theta =$ 430 МПа) распределения локальных деформаций представляет собой расположенных на одинаковых ($7{,}0 \pm 1$ мм) расстояниях зон локализации деформации с более сложной структурой (рис. 2 б). На протяжении стадии линейного деформационного упрочнения эти зоны локализации перемещались с постоянной скоростью $V_{II} = 3{,}0 \cdot 10^5$ м/с. На стадии параболического деформационного упрочнения картина локализации пластической деформации имела вид стационарной системы очагов пластического течения с пространственным периодом волн локализации деформации 7,5±1,0 мм. На предразрушения начинается перемещение равноотстоящих друг от друга зон локализованной деформации. Такое движение продолжается до образования шейки, причем расстояние между очагами локализации деформации постепенно уменьшается. И на заключительной стадии формируется один очаг, который затем развивается в шейку вблизи подвижного захвата испытательной машины.



а б

Рис. 2. Распределение локальных деформаций ε_{xx} для средней линии образца стали 08 пс: (а) – образец в исходном состоянии без водорода, (б) - наводороженный образец при постоянном потенциале в течение 24 часов

Таким образом, в настоящей работе установлено влияние водорода на картины макроскопической локализации пластического течения в малоуглеродистых сталях.

Согласно литературным данным [4] водородое охрупчивание максимально проявляется в ОЦК-сплавах железа — ферритных сталях и в значительно меньшей степени — в аустенитных сталях. Для объяснения водородного охрупчивания сталей предложены многочисленные гипотезы и теоретические концепции. При их построении использовались различные факторы: давление водорода и других газов в микропустотах; особенности растворимости водорода; диффузионные аномалии; взаимодействие водорода с дефектами структуры металла; воздействие водорода на силы связи атомов железа в кристаллической решетке; химическое взаимодействие с компонентами стали; адсорбционные явления; хемосорбция водорода на внутренних поверхностях [4]. Однако к настоящему времени остается дискуссионным вопрос о механизме локализации пластической деформации, стимулированной водородом [5].

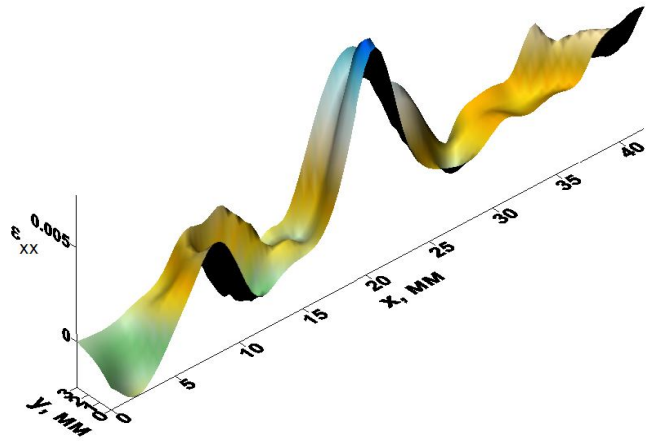


Рис. 3. Картина локализации пластической деформации в образце стали 08 пс с водородом на площадке текучести

К настоящему времени в решении проблемы водородного охрупчивания конструкционных материалов достигнут определенный прогресс, в основном,

благодаря формулировке так называемого механизма “усиленной водородом локализованной пластичности“ [5]. Установлено, что в условиях плоской деформации наличие водорода вызывает переход от гомогенного пластического течения к локализации деформации в полосах интенсивного сдвига. В рамках предлагаемого механизма “усиленной водородом локализованной пластичности“, основанного на интерпретации прямых электронно-микроскопических наблюдений увеличения подвижности индивидуальных дислокаций в присутствие водорода, раннее образование микротрещин происходит вследствие экранирования атомами водорода взаимного отталкивания дислокаций в плоских скоплениях, что увеличивает плотность дислокаций и снижает напряжение, необходимое для раскрытия микротрещин. На основе же расчета электронной структуры и результатов измерений, выполненных методами мессбауэровской спектроскопии, электронного спинового резонанса, внутреннего трения и электронной микроскопии в аустенитных сталях [6], механизм “усиленной водородом локализованной пластичности“ состоит в том что, локальное увеличение металлического характера межатомных связей в дислокационных атмосферах способствует более раннему старту пластической деформации, повышает подвижность дислокаций и приводит к увеличению числа дислокаций в плоском скоплении при равной величине приложенного напряжения. В эффекте усиленной водородом пластичности определяющую роль играет не экранирование упругих полей дислокаций, а локальное изменение электронной структуры в объеме кристалла, ограниченном дислокационной атмосферой, т.е. повышение концентрации электронов проводимости. Однако следует подчеркнуть, что явления усиленной водородом локализованной пластичности описаны к настоящему времени на микроуровне как правило в рамках теории дислокаций. Дальнейший прогресс в изучении механизмов водородной хрупкости конструкционных материалов предполагает глубокое и систематическое исследование механизмов локализации пластической деформации, стимулированной водородом на различных масштабных уровнях пластической деформации.

Сравнением с данными, полученными на ГЦК монокристаллах аустенитных нержавеющих сталях Fe-18Cr-12Ni-2Mo, можно утверждать, что при растяжении образцов малоуглеродистых сталей 08 пс как в исходном состоянии, так и после наводороживания, на всем протяжении процесса пластического течения в материале закономерным образом формируются и эволюционируют очаги локализованной пластической деформации. Главные качественные закономерности эволюции картин распределения локальных деформаций в процессе нагружения определяются только сменой стадий деформационного упрочнения моно- и поликристаллов, и не зависят от типа их кристаллической решетки (ГЦК, ОЦК), химического состава сталей и механизмов водородного охрупчивания. Однако водород оказывает существенное влияние на количественные параметры картин локализации пластической деформации: длину волны и скорость волн локализации пластической деформации.

Список литературы

1. Коцарь Л.С., Белянский А.Д., Мухин Ю.А. Технология листопрокатного производства. - М: Металлургия, 1997. - 272 с.
2. Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.П. и др. Взаимодействие водорода с металлами. - М.: Наука, 1987. - 296 с.

3. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. -Новосибирск: Наука, 2008. - 327 с.
4. Швачко В.И.. Водородная хрупкость ОЦК-сплавов железа // Вопросы атомной науки и техники.- 2000. - №5. - С. 79-86.
5. Birnbaum H.K., Sofronis P. Hydrogen-enhanced localized plasticity-a mechanism for hydrogen-related fracture // Mater. Sci. & Eng. A. - 1994. - V. 176. - P. 191-202.
6. Гаврилюк В.Г., Шиванюк В.Н. Взаимодействие водорода с конструкционными материалами на основе железа// Металловедение и термическая обработка металлов. - 2008. - № 6 (636). - С. 11-15.

СИСТЕМЫ НАБЛЮДЕНИЕ ЗА СТЫКОМ ПРИ СВАРКЕ

Полищук В.А., студент группы 10690
научный руководитель: Павлов Н.В., ст. преподаватель
Юргинский технологический институт (филиал)
Томского политехнического университета
652055, г. Юрга, Кемеровская обл., Россия, тел. (38451)50906
E-mail: pavlin123@rambler.ru

В последние годы сварку все более используют в различных отраслях машиностроения, в строительстве, на транспорте, в энергетике, разрабатывают новые и совершенствуют известные методы сварки, расширяют перечень свариваемых материалов, номенклатуру изготовляемых с помощью сварки изделий. В условиях производства без широкого применения автоматики, теории и техники автоматического регулирования невозможно получить сварные соединения высокого качества [1].

При решении задач по механизации и автоматизации операций в сварочном производстве находят применение различные системы слежения.

Сканирование разделки кромок свариваемого изделия возможно не только при помощи бесконтактных сканеров, но и тактильным или электроконтактным методом. Существующие системы обнаружения стыка при сварке построенные на индуктивном принципе. Во многом применение той или иной системы слежения зависит от используемого материала, состояния его поверхности, формы разделки (или ее отсутствия) [2].

Рассмотрим более подробно каждый из способов обнаружения и слежения за стыком при сварке.

Механическое копирование.

Основные узлы конструкции - это опорный ролик жестко связанный с салазками. Устоялось мнение, что точность работы этих систем слежения невысока, однако как показывает практика, все зависит от качества компонентов, из которых собрана система. Но есть и определенные границы применимости данных систем. Нельзя применить такую систему слежения если:

-свариваемые детали под ее нагрузкой буду деформироваться;

- процесс сварки связан с высоким разбрызгиванием или поверхность детали имеет неровности;

- располагать ролик – копир и суппорт этой системы близко к свариваемому шву [2,3].

Электромеханическое копирование в тактильных системах слежения.

Основными узлами этой конструкции является датчик системы слежения со щупом, имеющим различный набор наконечников, блока управления и электропривода линейных перемещений который воспринимает весь вес сварочной головки (рисунок 1).

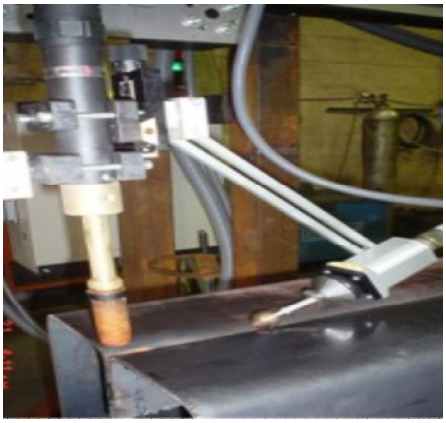


Рис. 1 Система электромеханического копирования

Работа тактильных систем слежения возможна в одной или в 2-х осях. Щуп при сварке обычно следует по разделке шва впереди сварочной горелки, данные о расположении поверхности обрабатываются достаточно простым контроллером и формируется сигнал на перемещение всей сварочной головки вверх/вниз или вправо/влево. Работа таких систем слежения связана с некоторой погрешностью. У подавляющего большинства таких систем есть зона нечувствительности в равновесном положении.

Обнаружение поверхности касанием или посредством касания с электрическим контактом.

Этот способ осуществляет запоминание положение и форму разделки шва, а в дальнейшем повторяет ее уже при сварке. Для этого требуется лишний проход сварного соединения сварочной горелкой. Этот проход выполняться на увеличенной скорости и длиться гораздо меньше, чем сама сварка. К преимуществам можно отнести возможность получения общей картины расположения шва и реальной формы разделки для дальнейшей обработки полученных данных. Частично этот способ обнаружения и дальнейшей коррекции траектории движения горелки по шву с успехом используется в робототехнических сварочных комплексах. В основном с помощью него решается задача внесения поправок на неточность изготовления деталей и неточность позиционирования узла и сборочно-сварочного приспособления относительно робота [3].

Слежение за длиной дуги по напряжению.

Широко используется при сварке TIG (аргонодуговой сварке не плавящимся электродом). Этот способ не требует применения дополнительных сенсоров, кроме как получения со стороны источника питания для аргонодуговой сварки, данных о напряжении на дуге.

Суппорты или системы линейных перемещений для систем слежения по стыку.

В системе слежения за стыком используются шариковые направляющие и передачи типа винт шариковая гайка с приводом через самотормозящийся червячный редуктор. Защита направляющих и ходового винта осуществляется спиральными металлическими кожухами. В последнее время находит применение системы слежения с установленными суппортами на направляющих типа ласточкиного хвоста и с простыми ходовыми гайками. Однако ресурс таких систем линейных перемещений, особенно если использовать для сварки в ограниченном пространстве (например внутри обечаек) будет крайне невысок [2].

Бесконтактные лазерные сенсоры для сварки шнека.

В данной установке скорость движения продольной каретки может не задаваться вообще, какие либо копиры отсутствуют - копиром служит сам шнек. Датчики служат для коррекции положения головки с двумя горелками по высоте и сдвига каретки вдоль шнека (рисунок 2).

Для наплавки поверхностей гребней шнеков такая схема возможна далеко не всегда все зависит от размеров шнека и его профиля, ширины и высоты гребней. В то же время возможно применения комбинированной системы слежения – тактильная и бесконтактный лазерный датчик [4].

Интегрированные системы слежения за стыком на оси сварочной колонны.

Сварочная колонна должна обладать малой инерцией, обладать плавной регулировкой скоростей движения по нужной оси. Ее приводы должен не иметь люфтов в зацеплении и достаточно большим ресурсом.

В системе слежения и управления движением этой установки для сварки кольцевых швов обечаек неправильной (эллипсоидной) формы использованы дополнительные сенсоры:

- датчик обратной связи по скорости сварки. Этот датчик выполнен в виде энкодера установленного на ось одного из дисков, окатывающих обечайку.
- инклинометр (датчик угла наклона оси к горизонтали) позволяет отслеживать положение сварочной головки по отношению к зениту и вести сварку либо в зените либо с постоянным значением на спуск или на подъем.
- щуп контактной системы слежения для автоматической коррекции высоты головки по высоте и в направлении поперек шва.

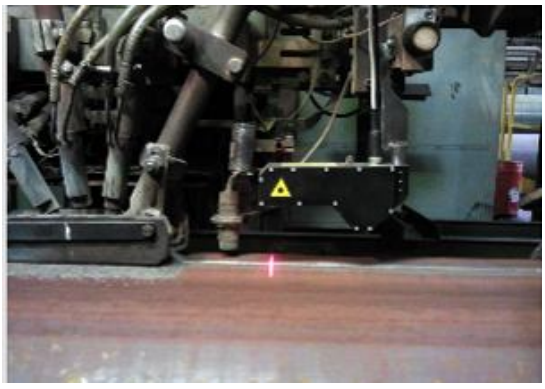


Рис.2 Система автоматического слежения STS-200-NS

В установке для сварки кольцевых стыков емкостей овального поперечного сечения

Существует возможность запрограммировать необходимые координаты головки и изменения скорости вращения овальной обечайки при сварке, необходимы углы поворота (разделить сварочный шов на сектора) согласно его теоретическому расположению на сварочной установке. Затем добавить в работу сканирующую систему слежения или отдельно определять реальное положение сварного шва овальной обечайки перед сваркой. Это уже достаточно сложное и трудоемкое в программировании и отнюдь не более дешевое решение. При этом форма обечайки и точность ее установки на сварочный позиционер должны быть все равно высокими. Описанная выше система слежения за стыком и управления движениями сварочной головки позволяет работать с такими обечайками без предварительного прохода, но с одним ограничением – не должно быть резких изменений формы и вогнутых зон. Создание программы в том же объеме как при обучении сварочного робота не требуется.

Список литературы

1. Сварка. Резка. Контроль: Справочник в 2-х томах/ Под общ. ред Н.П. Алешина, Г.Г. Чернышова. – Машиностроение, 2004.
2. technoweld.ru/sistema-slejeniya-po-styku.
3. www.welding.su/articles/additional/additional_20.html.
4. argolis.ru/tech/slegen-stik.php.

ГИДРОИМПУЛЬСНЫЙ МЕХАНИЗМ КАК РАБОЧИЙ УЗЕЛ СВАЕБОЙНОЙ МАШИНЫ

А.В. Пономарев, студент группы 2Е01
Научный руководитель: Мартюшев Н.В., доц. каф. МТМ ИФВТ ТПУ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Для устройства свайных фундаментов применяют забивные, винтовые и набивные сваи. Два первых типа свай изготовляют на заводах, а третий устраивают на месте из монолитного железобетона или в сочетании со сборными элементами заводского изготовления. В настоящее время на стройках массовое применение (более 90 % от общего объема применяемых свай) получили главным образом забивные железобетонные сваи квадратного сечения 0,2х0,2...0,4х0,4м длиной до 20м.

Сваи заводского изготовления погружают в грунт приложением внешней вертикальной или наклонной нагрузки (забивные сваи) или в сочетании ее с парой сил, действующих в перпендикулярной плоскости (винтовые сваи). Этими силами преодолеваются силы сопротивления грунта погружению в него сваи. В зависимости от структуры, гранулометрического состава, влажности, параметров внутреннего и внешнего трения и других свойств грунты оказывают различные сопротивления погружению свай. В наиболее податливые глинистые и супесчаные грунты текучей и текучепластичной консистенции забивные сваи возможно погружать вдавливанием. Чтобы противостоять большим реактивным силам

сопротивления грунта, применяемое оборудование должно обладать большой массой. В противном случае оно будет отрываться от земли (подниматься над ней), не производя полезной работы. Обычно вдавливающее оборудование пригружают тяжелыми тракторами, которые наезжают на специальные откидные рамы, связанные с направляющей мачтой. Из-за большой материалоемкости вдавливающего оборудования и ограниченности грунтовыми условиями — возможностью работать только в слабых грунтах, его низкой производительности этот метод редко применяют в строительстве.

Для интенсификации процесса погружения забивных свай реализуются два основных направления: создание технических средств, с помощью которых можно обеспечить требуемые для погружения свай нагрузки при уменьшенной массе оборудования, и средств, изменяющих силовое взаимодействие сваи с грунтом по разделяющим их поверхностям и уменьшающим тем самым сопротивляемость грунта погружению сваи, что в конечном счете приводит к снижению требуемых внешних нагрузок, а следовательно, и к меньшей массе оборудования. В первом случае применяют сваебойное оборудование — свайные молоты, которые передают свае ударную нагрузку. Дополнительно к вдавливающей нагрузке, которая передается в виде сил гравитации — собственных и взаимодействующих с ней рабочих органов, свае передается часть кинетической энергии падающего на нее ударного рабочего органа. Ударный метод погружения свай широко применяют в строительстве, практически в любых грунтовых условиях, кроме скальных.

Второе направление реализовано в конструкциях вибропогружателей, которые нагружают сваю периодически изменяемой по значению и направлению возмущающей нагрузкой высокой частоты. Вследствие высоких мгновенных относительных знакопеременных скоростей в пограничной со сваей зоне резко снижается коэффициент внутреннего и внешнего трения грунта, который приобретает свойства жидкости, чем снижается его сопротивляемость погружению сваи. В результате вибрационного силового взаимодействия сваи с грунтом для ее эффективного, соизмеримого по скорости с другими способами, погружения достаточно небольшой гравитационной при-грузки. Этот метод весьма эффективен при погружении свай в водонасыщенные песчаные грунты, а также другие грунты пластичной консистенции. По сравнению с ударным способом в указанных грунтах вибропогружением можно повысить производительность труда в 2,5...3 раза при снижении стоимости работ в 1,5...2 раза.

С уменьшением влажности грунтов для погружения свай с использованием виброэффекта к ним требуется прикладывать большие статические или динамические (ударные) вертикальные нагрузки. Способы погружения свай сочетанием указанных нагрузок называют соответственно вибровдавливанием и виброударным погружением. Каждую из составных частей нагрузок при погружении свай вибровдавливанием (вибрационную и вдавливающую) передают на сваю различными механизмами вибровдавливающего агрегата. Виброударную нагрузку можно генерировать одним механизмом — вибромолотом.

Вибропогружатель - вибрационная машина для погружения в грунт свай, шпунтов, труб и др. элементов, а так же их извлечения. По конструктивной схеме различают вибропогружатели простые и с подрессоренной пригрузкой.

Вибропогружатели простого типа представляет собой вибратор направленного действия, на корпусе которого сверху установлен электродвигатель, а снизу прикреплен наголовник. Направленные колебания в вибраторе создаются в

результате применения одной или нескольких пар дебалансных валов, синхронность вращения которых обеспечивается их связью между собой при помощи шестерен. Применение не одной, а нескольких пар дебалансных валов вызывается необходимостью распределения центробежной силы, создаваемой вибратором, на большее число подшипников, чтобы увеличить их срок службы. Наголовник служит для жесткого соединения вибропогружателя с погружаемым элементом, и его конструкцию выбирают в соответствии с типом и размерами этого элемента.

Вибропогружатель с подрессоренной пригрузкой отличается от вибропогружателя простого типа тем, что его электродвигатель устанавливают не на корпусе вибратора, а на основание, соединенное с вибратором при помощи пружин. Пружины рассчитывают таким образом, чтобы они при работе вибропогружателя в значительной, степени снижали колебания основания. Благодаря этому уменьшаются динамические нагрузки на электродвигатель, что повышает срок его службы.

Эффективность вибропогружателей с подрессоренной пригрузкой повышается при увеличении дополнительного статического давления, оказываемого на погружаемый элемент подрессоренной пригрузкой, поэтому в некоторых конструкциях вибропогружателей предусмотрено применение пригрузочных плит, которые можно прикреплять к основанию.

Недостатками данных машин являются: большое количество подвижных элементов, сложность конструкции, относительно большие габаритные размеры, дебалансы разбивают опоры качения. В качестве альтернативного решения на кафедре «Теоретической и прикладной механики» было предложено заменить вибропогжающий механизм на гидроимпульсный который обладает повышенным КПД. Что позволит упростить конструкцию, повысить надежность, за счет уменьшения числа подвижных деталей.

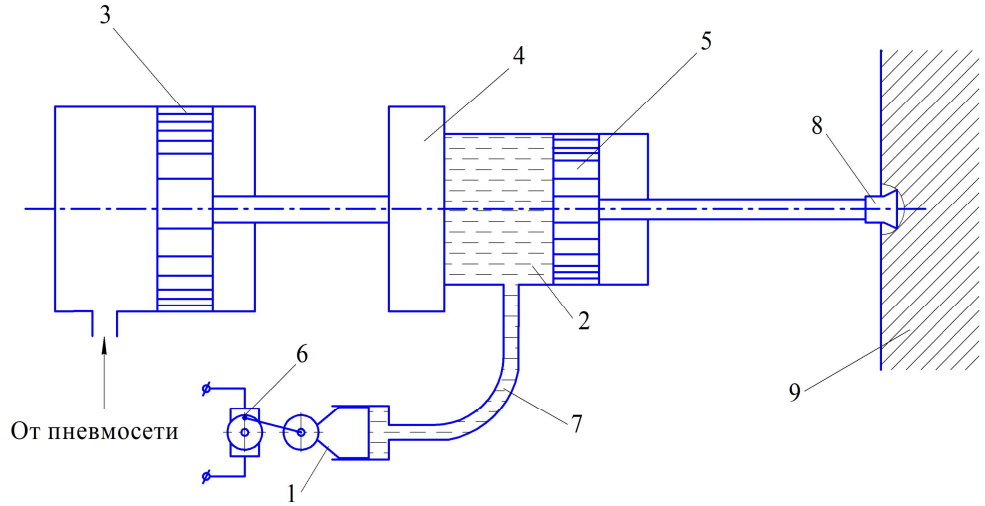


Рис. 1. Принципиальная схема гидроимпульсного силового механизма: 1) гидропульсатор; 2) замкнутый объем жидкости; 3) подающее устройство (пневмоподатчик); 4) активная масса с гидроцилиндром; 5) поршень гидроцилиндра с хвостовиком колонны бурильных труб; 6) электродвигатель; 7) рукав высокого давления; 8) свая; 9) горная порода

В данном устройстве для формирования силовых импульсов можно выделить два колебательных контура. Первый колебательный контур – гидропульсатор – 1, создающий колебания давления жидкости, второй – жидкость – 2, находящаяся в

замкнутом объеме, – активная масса – 4 с корпусом гидроцилиндра – пневмоподатчик – 3.

Потенциальная энергия сжатого воздуха в пневмоподатчике, разгоняя активную массу, переходит в ее кинетическую энергию. Активная масса, действуя на замкнутый объем жидкости, преобразует свою кинетическую энергию в потенциальную энергию деформированного рукава высокого давления – 7. Деформация рукава высокого давления будет продолжаться до тех пор, пока не израсходуется вся кинетическая энергия массы. Вынужденные колебания данной системы обеспечиваются работой гидропульсатора.

Гидроимпульсная сваебойная машина может быть использована для выполнения следующих видов работ:

- для погружения в грунт и извлечения железобетонных свай-оболочек;
- для погружения призматических железобетонных свай в грунт;
- для возведения шпунтового ограждения.

Список литературы

1. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. - 2012 - №. 5 - С. 1-6. - Режим доступа: http://www.science-education.ru/105-r6745
2. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Исследование эффективности балансировки жидкостным автобалансирующими устройствами // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 1. – с. 2-10. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/107-7919
3. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Влияние эллипсности и эксцентриситета резервуара на точность автоматической балансировки // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 2. – с. 8-13. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/108-8472
4. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Стационарное вращение неуравновешенного ротора, частично заполненного жидкостью при действии сил внешнего трения // Современные проблемы науки и образования – 2012. – № 6. – с. 102-107. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/106-7825

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ АВТОМОБИЛЬНЫМ ТРАНСПОРТОМ

Ю. Р. Абдрахимов д.т.н., профессор, А.В. Федосов к.т.н., доцент, Д.Н. Прокина студент гр. МБП01-12-01
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г.Уфа, ул. Космонавтов,1, тел. (3472)-431-737
E-mail: prokinadarya@mail.ru

Стремительное развитие промышленности, в том числе нефтеперерабатывающей, заставляет человечество решать одну из важнейших проблем - транспортирование топлива и горючих веществ. В силу того, что

перевозки обычно осуществляются в больших количествах, транспортировка нефти и нефтепродуктов производится в основном одним из следующих путей: перевозка железнодорожным транспортом; перевозка морскими танкерами; транспортировка по нефтепроводам; перевозка автотранспортом.

При автомобильной перевозке нефти (нефтепродуктов) часто используются специальные автомобильные цистерны, в которых перевозится транспортируемая жидкость. Такой вид перевозки отлично подходит для небольших расстояний (300 - 400 км), когда нужно довезти топливо от завода до места реализации [1].

Автоцистерны с наличием ЛВЖ или ГЖ имеют высокую пожарную опасность, что подтверждено крупными инцидентами с их участием. Отличительной особенностью подобного рода аварийных ситуаций является то, что они могут привести к чрезвычайно опасным последствиям: крупным пожарам, зачастую сопровождающимся взрывами, загрязнению окружающей среды и человеческим жертвам [2].

Статистический анализ аварий при транспортировании углеводородного сырья автомобильным транспортом представлен в таблице 1 [3].

Таблица 1

Сведения о крупных авариях, возникших в результате транспортирования углеводородного сырья автомобильным транспортом, за период 2008 - 2012 гг.

Дата и место возникновения ЧС	**Причины возникновения взрыва, пожара**	**Количество пострадавших, погибших, чел.**
27.02.2008 г. г. Москва, РФ	При заправке топливом произошло возгорание цистерны с бензином	Площадь пожара составила 50 $м^2$, пострадавших нет
14.12.2008 г. Нижегородская область, РФ	При перекачке топлива из бензовоза произошло загорание мотопомпы	Пострадавших - 1 человек
2.02.2009 г. Кения	Вследствие ДТП произошел переворот автоцистерны, что привело к возникновению пожара и дальнейшему взрыву	Погибло - более 100 человек, пострадало - более 150 человек
июнь 2010 г. г. Сан-Диего, США	Вследствие ДТП произошел переворот автоцистерны, что привело к взрыву. Горящий бензин разлился по дороге и проник в канализационные люки, что затруднило работу пожарных служб	Пострадавших нет
29.01.2010 г. г. Москва, РФ	Разгерметизация автоцистерны с нефтепродуктом вследствие ДТП, что привело к разливу 1 т ЛВЖ	Погиб - 1 человек
3.07.2010 г. Конго	В результате превышения скорости водителем произошла авария, бензовоз перевернулся и произошел разлив бензина с последующим взрывом, из-за которого возник пожар в деревне	Погибло - более 200 человек, пострадало - более 100 человек

Дата и место возникновения ЧС	Причины возникновения взрыва, пожара	Количество пострадавших, погибших, чел.
20.07.2010 г. г. Челябинск, РФ	При заправке топливом произошло возгорание цистерны с нефтепродуктом	Погиб - 1 человек, пострадало - 2 человека
16.02.2011 г. Кемеровская область, РФ	Произошло возгорание нефтепродукта при переливании из бензовоза в емкость для хранения топлива	Пострадало - 2 человека
22.04.2011 г. г. Одинцово, РФ	В результате нарушение правил проведения регламентных работ на газораспределительной станции произошло возгорание, а затем и взрыв одной цистерны с топливом	Пострадало - 11 человек
29.06.2012 г. г. Гуанчжоу, Китай	Вследствие ДТП произошел переворот автоцистерны, что привело к разлитию 40 т нефтепродукта, его возгоранию и взрыву	Погибло - 20 человек, пострадало - 14 человек
1.08.2012 г. г. Санкт-Петербург, РФ	Вследствие ДТП произошел переворот автоцистерны, что привело к ее разгерметизации, возгоранию нефтепродукта и взрыву	Погиб - 1 человек
1.11.2012 г. г. Эр-Рияд, Саудовская Аравия	Из-за превышение скоростного режима водителем произошло опрокидывание автоцистерны с сжиженным газом, что привело к взрыву	Погибло - 22 человека, пострадало - 123 человека

Для пожаров на автоцистернах характерно проявление в различном сочетании следующих опасных факторов [4]:

- мощного теплового излучения при пожаре пролива горючего, при образовании «огненного шара» и «пожаре-вспышке»;
- избыточного давления во фронте ударной волны при взрыве газопаровоздушной смеси и расширяющихся продуктов сгорания при реализации «пожара-вспышки»;
- осколков, образующихся при разрушении цистерны;
- токсикологического и наркотического действия отдельных видов ЛВЖ и ГЖ, а также продуктов их неполного сгорания.

Основные причины возникновения опасных ситуаций при эксплуатации автоцистерн, показаны на диаграмме (рисунок 1).

В России требования к безопасности перевозок нефтепродуктов регулируются ГОСТ 50913-96 и в случае использования автоцистерны, необходимо руководствоваться еще и международными требованиями безопасности перевозок опасных грузов (ДОПОГ) [5]. Иначе говоря, для выполнения норм безопасности автоцистерны нужно выполнить целый ряд технических мероприятий.

Рис. 1 Основные причины возникновения аварийных ситуаций при эксплуатации автоцистерн

В зависимости от природы действия опасных и вредных факторов основными требованиями безопасности применительно к автоцистернам являются [6]:

- функциональная безопасность самого грузового автомобиля;
- товарная взрывобезопасность;
- пожаробезопасность;
- токсическая безопасность перевозимого груза;
- механическая безопасность автомобиля;
- электробезопасность.

На сегодняшний день существует несколько изобретений, обеспечивающих пожаровзрывобезопасность автоцистерн для перевозки нефтепродуктов. Рассмотрим некоторые из них.

В одном из изобретений, для обеспечения безопасности топливной цистерны в нее необходимо вводить взрывозащитный материал, чтобы предотвратить возможность возгорания или взрыва вещества, в результате непредсказуемых воздействий, таких как разряд статического электричества, открытый огонь или огнестрельное попадание.

Данный взрывозащитный материал представляет собой своего рода сетчатый слоистый материал, который скручивается в цилиндрическую форму и затем последовательно вставляется в цистерну. В результате длительного погружения скрученные материалы, находящиеся в нижней части, подвергаются очень большой нагрузке и взаимному слипанию и вдавливанию собой друг в друга, в результате чего происходит деформирование и разрушение материалов, что сильно влияет на заградительные и взрывозащитные свойства материалов. В результате будет формироваться взрывоопасное пространство в верхней части цистерны, в котором возможно возникновение возгорания и взрыва. К тому же большинство имеющихся взрывозащитных материалов изготавливается из металла, который может разрушаться на излом в результате неравномерного приложения нагрузки на материалы при возникновении всплесков вещества в топливной цистерне, и тем самым в определенной степени влияет на свойства содержимого цистерны.

Кроме того, ввиду небольшого объема топливных цистерн имеющиеся взрывозащитные материалы, введенные в цистерны небольшого объема, обычно

характеризуются сферической конструкцией, большой плотностью упаковки и занимают много места [7].

Практика показала, что имеющиеся взрывозащитные материалы, вводимые в различные типы топливных цистерн, оказались неспособными отвечать предъявляемым им требованиям взрывозащиты.

Однако существует изобретение, где устранены недостатки предшествующего прототипа, и тем самым обеспечивается полная защита цистерны.

Рассматриваемая топливная цистерна представляет собой автомобильную цистерну объемом 50-200 литров (рисунок 2). Во внутренней камере топливной цистерны предусмотрена предварительно собранная рама. Форма и размеры предварительно собранной рамы соответствуют конфигурации внутренней камеры автомобильной цистерны.

Модули взрывозащитного материала вставляются в предварительно собранную раму, образуя собой массив N. В массиве N оставлено место под функциональный канал N1. Ячеистые сетки N3, открытые в сторону гильзы, могут обеспечивать циркуляцию вещества, а также предупреждать деформирование канала в результате взаимного выдавливания элементов взрывостойкого материала.

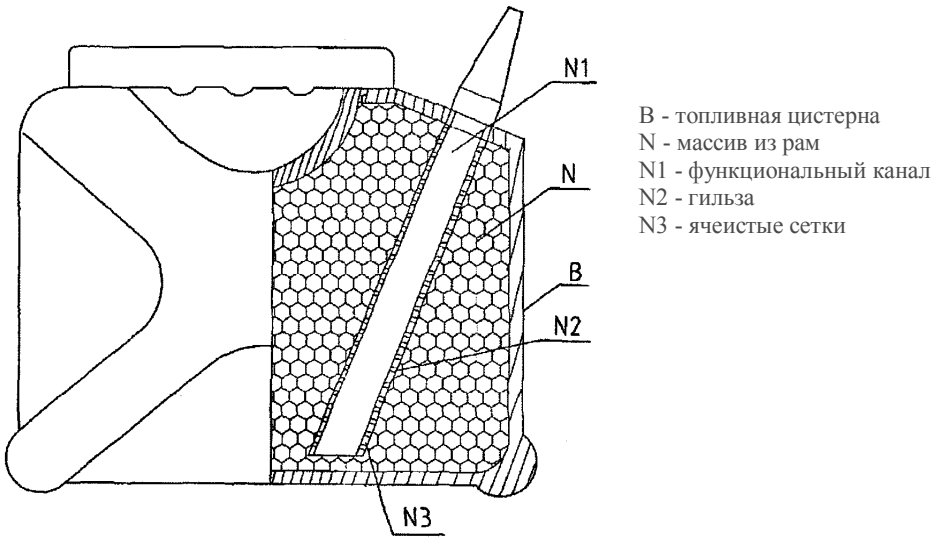


Рис. 2 Общая структурная схема пожаровзрывопасной топливной цистерны

Жесткая опорная часть, предусмотренная в модуле, может эффективно предупреждать разрушение и деформирование взрывозащитного материала и придавать модулю требуемую прочность и эластичность. Металлическая защитная сетка, нанесенная снаружи на модуль, может эффективно предупреждать попадание обломков модуля взрывозащитного материала, образующихся в процессе эксплуатации, внутрь корпуса цистерны, тем самым эффективно предупреждая непредвиденные взрывоопасные ситуации, которые могут возникать под воздействием открытого огня, статического электричества, сварки, огнестрельного воздействия, столкновения и неправильного обращения. Таким образом, можно гарантировать действительную безопасность автоцистерны при транспортировании нефтепродуктов [8].

Список литературы

1. Способы транспортировки нефти и нефтепродуктов [Электронный ресурс]: http://www.ooo-dial.ru/article/56.
2. Перевозка нефтепродуктов [Электронный ресурс]: http://perevozka-toplivo.ru/info/7-pravilaperevozki.html.
3. Статистика аварий связанных с перевозкой нефтепродуктов [Электронный ресурс]: http://ria.ru/spravka/20110601/382721221.html.
4. Методические рекомендации «Тактика действий подразделений пожарной охраны при пожарах на автоцистернах для перевозки легковоспламеняющихся и горючих жидкостей».//ФГУ ВНИИПО МЧС России. - 2004.
5. ГОСТ Р 50913-96. Автомобильные транспортные средства для транспортирования и заправки нефтепродуктов. Типы, параметры и общие технические требования. - М.: Издательство стандартов, 1996.
6. Н.Е. Сыроедов. Транспортная безопасность автоцистерн для нефтепродуктов [Электронный ресурс]: http://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=51625.
7. Патент ZL 92102437 «Взрывозащитный материал для цистерны» (прототип).
8. Патент RU 2411171 «Взрывостойкая топливная цистерна», опубликован 10.02.2011.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА МОДИФИЦИРУЮЩИХ ЛИГАТУР AL-ZR И AL-TI, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ КОНСТРУКЦИОННОГО СПЛАВА АМГ10Ч

М.В. Резанова, аспирант, Г.Г. Крушенко, д.т.н., проф.
Сибирский государственный аэрокосмический университет,
660014, г. Красноярск, 31, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 31,
тел. (391)-291-90-37
E-mail: ambrella-7@mail.ru

При производстве высоконагруженных литых деталей летательных аппаратов широко применяется алюминиево-магниевый сплав АМг10ч (состав по ГОСТ 1583-93: 9,5-11,5% Mg; 0,05-0,15% Be; 0,05-0,15 % Ti; 0,05-0,20% Zr; ост. – Al), который характеризуется высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью, выдерживает высокие статические и ударные нагрузки. Требуемые механические свойства сплава в термически обработанном состоянии (режим Т4): временное сопротивление $\sigma_в$, ≥ 350 МПа; относительное удлинение $\delta \geq 15\%$; твердость по Бринеллю НВ ≥ 75 [1].

Недостатки литейных сплавов системы Al-Mg заключаются в их повышенной склонности к взаимодействию с газами, что приводит к образованию в отливках газовой пористости и газовых раковин, поэтому приготовление таких сплавов нужно проводить под флюсом. С этой же целью при литье в песчано-глинистые формы в формовочную смесь добавляют борную кислоту [2], которая препятствует взаимодействию жидкого металла с влагой формовочной смеси, что приводит к образованию в сплаве неметаллических включений и оксидных плен.

Пленка на поверхности жидких сплавов системы Al-Mg, содержащих более 1,0% Mg, состоит из пористой рыхлой окиси магния MgO, не препятствующей

насыщению расплава газами [3], в связи с чем в состав сплава входит бериллий, образующий на поверхности жидкого металла прочную оксидную пленку BeO.

Особенностью сплавов системы Al-Mg является также их затвердевание в широком интервале температур, при котором кристаллизация происходит одновременно в большом объеме металла при сильно разветвленной сетке дендритов, что затрудняет питание отливки жидким металлом в междендритных пространствах. Вследствие этого отливка оказывается пораженной рассеянной усадочной пористостью, что приводит к снижению герметичности и к уменьшению механических свойств, особенно прочностных. Кроме того, присутствующие в расплаве газы в процессе кристаллизации выделяется в поры, образуя так называемую газово-усадочную пористость, что в еще большей степени ухудшает указанные характеристики.

С целью повышения уровня механических свойств литых изделий, получаемых из этого сплава, в процессе его приготовления в жидкий сплав АМг10ч в составе лигатур Al-Ti и Al-Zr вводят так называемые «модификаторы» титан и цирконий, приводящие к измельчению структуры. Центрами кристаллизации сплава при этом служат содержащиеся в лигатурах тугоплавкие интерметаллические соединения соответственно – $TiAl_3$ и $ZrAl_3$.

Из известного классического соотношения Холл-Петча (Hall-Patch dependence) [4, 5]

$$H_v(\sigma_T) = H_0(\sigma_0) + \frac{k}{\sqrt{D}},$$

(где H_v – твердость материала, σ_T – предел текучести, H_0 – твердость тела зерна, σ_0 – внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна, k – коэффициент пропорциональности, D – размер зерна) следует, что при уменьшении размера зерна происходит рост прочности материала.

Однако известно, что титан и цирконий являются активными поглотителями водорода, который вызывает образование в отливках газовой пористости и газовых раковин, которые ослабляют рабочее сечение деталей, что приводит к снижению их механических свойств [6, 7]. Насыщение водорода лигатурами происходит в процессе их приготовления.

С целью удаления водорода из лигатур состава Al-3,0 % Ti и Al-3,0 % Zr их предварительно переплавляли в течение 15 мин. в вакуумной индукционной высокочастотной печи при 1373-1473 К и разрежении 6-8 10^{-3} мм. рт. ст. (0,799-1,066 Па) с последующей разливкой без снятия вакуума с помощью устройства, находящегося в печи, слоем 15-20 мм в чугунные неподогретые изложницы. Высокая скорость кристаллизации лигатур не допускал возможности их насыщения водородом. Кроме того. при этом подавлялся рост зародышеобразующих соединений $TiAl_3$ и $ZrAl_3$.

Рабочий сплав готовили в электрической печи сопротивления в графито-шамотовом тигле. Вначале в тигель загружали навеску алюминия, после расплавления которой в нее последовательно вводили алюминиево-бериллиевую лигатуру (Al-4,26 % Be), алюминиево-циркониевую лигатуру (Al-3,0 % Zr), алюминиево-титановую лигатуру (Al-3,0 % Ti) и магний марки Мг1. После растворения магния с поверхности расплава снимали шлак и окисную пленку, и производили его рафинирование гексахлорэтаном C_2Cl_6 в два приема из расчета 0,25% (50 г) от массы плавки. После выстаивания сплава в течение 8-10 мин и

повторной очистки его поверхности при 720^0С в кокиль были отлиты пробы диаметром 35 мм, из которых после термической обработки (режим Т 4) вытачивали образцы (по 3 шт.) для испытания механических свойств.

Состав сплавов контролировали химическим способом.

По описанной технологии проводили серию плавок, полученные результаты испытаний механических свойств усредняли. Анализ полученных данных (таблица) показал, что в результате применения разработанной технологии приготовления сплава, временное сопротивление разрыву $\sigma_в$ относительно требуемого значения по ГОСТ 1583-93 повысилось на 14,1% (с 320 до 365 МПа), относительное удлинение δ – на 58,3% (с 12,0 до 19,0%), твердость по Бринеллю НВ – на 2,7% (с 75 до 77).

При этом плотность сплава (определяли гидростатическим методом) повысилась с 2545 до 2565 кг/м^3. Казалось бы, что такое, на первый взгляд, несущественное повышение плотности (на 0,78%), не имеет особого значения. Однако в работе [8], показано, что прирост плотности сплава АК9ч «всего» на 0,43% (с 2564 кг/м^3 до 2575 кг/м^3) в результате изменения температурного режима его приготовления, в определенной степени коррелирует с увеличением $\sigma_в$ на 10,4% (с 235 до 260 МПа). Увеличение плотности сплава свидетельствует об уменьшении суммарного объема дефектов газового происхождения.

Таблица

Химический состав (алюминий – ост.) и механические свойства сплава АМг10ч

Технология	Содержание компонентов, %				Механические свойства		
	Mg	Be	Zr	Ti	$\sigma_в$ МПа/ прирост%	δ %/ прирост %	НВ МПа/прирост %
ГОСТ 1583-93	9,5-11,5	0,05-0,15	0,05-0,20	0,05-0,15	320	12,0	750
Разработанная	10,5	0,041	0,061	0,027	365/14,1	19,0/58,3	770/2,7

Отличающиеся величины корреляции прочности и плотности сплавов АМг10ч и АК9ч связано с их принадлежностью к разным системам – первый из них относится к системе Al-Mg, второй – к системе Al-Si.

Список литературы

1. Белоусов Н.Н. Плавка и разливка сплавов цветных металлов. - Л.: Машиностроение,1981.- 80 с.
2. Крушенко Г.Г. Влияние добавок в формовочную смесь борной кислоты на свойства отливок из Al-сплавов // Литейное производство, 2012.- № 10.- С. 27-29.
3. Альтман М.Б. Неметаллические включения в алюминиевых сплавах.- М.: Металлургия, 1965.- 127 с.
4. Hall E.O. The deformation and Ageing of Mild Steel: III. Discussion of Results // Proceeding of the Physical Society. Section B, 1951.- V. 64.- № 9.-P. 717-753.
5. Petch N.J. Cleavage Strength of Polycrystals.- 1953.- V. 174.- P. 25-28.

6. Lee P.D., Atwood R.C., Dashwood R.J., Nagaumi H. Modeling of porosity formation in direct chill cast aluminum-magnesium alloys // Materials Science and Engineering A, 2002.- V. 328, Issues 1-2, P. 213-222.
7. Sonsino C.M., Ziese J. Fatigue strength and applications of cast aluminium alloys with different degrees of porosity // International Journal of Fatigue, 1993.- V. 15, Issue 2.- P. 75-84.
8. Крушенко Г.Г., Василенко З.А. Плотность и механические свойства силуминов, термически обработанных в жидком состоянии // Расплавы.- 1988.- Т. 2.- Вып. 6.- С. 67-69.

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОРИСТОСТИ НА КАЧЕСТВО ОТЛИВОК СИЛОВЫХ АГРЕГАТОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

М.В. Резанова, аспирант, Г.Г. Крушенко, д.т.н., проф.
Сибирский государственный аэрокосмический университет,
660014, г. Красноярск, 31, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 31,
тел. (391)-291-90-37
E-mail: ambrella-7@mail.ru

Литейные сплавы на основе алюминия [1] широко применяются для получения отливок машиностроительного профиля [2], включая корпусные детали силовых агрегатов авиационной [3] и космической техники [4], вследствие того, что эти сплавы характеризуются, высокими технологическими [5], и механическими свойствами [6], что гарантирует надежность их работы в сложно-нагруженных условиях, например, в составе топливо-насосных агрегатов ЖРД [7, 8].

В основном с этой целью применяют сплавы на основе системы Al-Si и Al-Mg с легированием их различными упрочняющими добавками [9].

Однако известно, что алюминиевые сплавы в процессе их приготовления в той или иной степени растворяют водород [10], содержание которого в жидком металле определяется температурно-временными режимами плавки и обработки расплава средствами, препятствующими насыщению его водородом [11]. Обычно дегазация производится введением в расплав хлорсодержащих соединений, например, хлористого магния $MnCl_2$ или более эффективного гексахлорэтана C_2Cl_6. В результате взаимодействия этих соединений с водородом образуются пары HCl, которые улетучиваются из расплава. Существуют и другие средства, и способы уменьшения содержания водорода в расплаве (прямая продувка хлором или азотом, обработка током, ультразвуком и др.). Эффективный способ повышения плотности отливок без засорения их продуктами взаимодействия дегазаторов с водородом и с футеровкой плавильных агрегатов, заключается в создании направленной кристаллизации металла в форме – от нижних слоев отливки к верхним, в результате охлаждения низа кокиля [12].

Растворенный в жидком металле водород в процессе кристаллизации отливок, получаемых из алюминиевых сплавов с узким интервалом кристаллизации (температура от начала до окончания кристаллизации – от линии ликвидуса до линии солидуса, к которым относятся сплавы системы Al-Si [13] в интервале

содержания кремния от 8,0 до 11,5% (например, АК9ч, АК7ч и др.), образует в их объеме рассеянную пористость.

Оценка пористости отливок (то есть количество и размеры пор) производится в условных баллах (1-й балл: диаметр пор до 0,1 мм, количество пор на 1 $см^2$ – до 5 шт….5-й балл: диаметр пор до 0,5 мм, количество пор на 1 $см^2$ – до 15 шт., диаметр пор до 1,0 мм, количество пор на 1 $см^2$ – до 8шт.) при изучении рентгеновских пленок, экспонированных с помощью рентгеновского просвечивания при наложении на них, вырезанных из детали-представителя плоские образцов. При этом усадочная рыхлость или центральная пористость исключается. Пользоваться эталонами степени пористости можно независимо от марки сплава. В основном в производство пропускаются отливки с пористостью не больше 1 и 2 баллов, но на деталях, работающих в условиях высоких давлений, пористость вообще не допускается. Установлено, что плотность отливок из узкоинтервальных алюминиевых сплавов отражает наличие в них несплошностей, и их количество и величина влияют на уровень механических свойств литых деталей.

Присутствующие в алюминиевых отливках поры уменьшают плотность металла, что приводит к снижению их механических свойств [14]. Например, на сплаве АК9ч (8,0-10,5% Si; 0,17-0,30% Mg; 0,20-0,50% Mg; ост.- Al) нами установлено [15, 16], что при плотности отливок (определяли методом гидростатического взвешивания) $\rho = 2564$ $кг/м^3$ временное сопротивление $\sigma_в = 235$ МПа, относительное удлинение $\delta = 5{,}0\%$, тогда как при $\rho = 2575$ $кг/м^3$, $\sigma_в$ повысилось до 260 МПа (на 10,4%), а δ – до 5,6% (на 12,0%), а при $\rho = 2658$ $кг/м^3$ $\sigma_в$ повысилось до 275 МПа (на 17,0%), а δ – до 8,2% (на 64,0%).

При литье деталей из сплавов с широким интервалом кристаллизации, к которым относятся сплавы системы Al-Mg [13] в интервале содержания магния от 6,0 до 10,5% (например, АЛ8, АМг10ч и др.), вследствие кристаллизации металла по так называемому «объемному» механизму, отливки оказываются пораженными междендритной усадочной пористостью [17], что снижает их прочностные показатели и герметичность. Этот дефект обычно возникает при медленной скорости кристаллизации сплава, например, при литье в песчано-глинистые формы. При этом в усадочные пустоты выделяется и растворенный в расплаве водород.

На основании предложенной известным металловедом академиком А.А. Бочваром теории кристаллизации сплавов под давлением им совместно с профессором А.Г. Спасским, в период их работы в Московском институте цветных металлов и золота, была разработана и внедрена в производстве технология автоклавного литья деталей авиационных двигателей из алюминиевых сплавов. При этом собранную форму устанавливают в металлическую емкость, в крышке которой находится отверстие, совпадающее с литниковой чашей в литейной форме. После заливки металла в форму крышку в металлической емкости быстро закрывают, и подают в нее сжатый воздух под давлением 4…5 атм. (1 атм = 0,10133 МПа = 1,0333 $кгс/см^2$) [18]. Давление на жидкий металл в процессе кристаллизации усиливает питание расплавом затвердевающих междендритных пустот, в результате чего получаются плотные отливки, механические свойства которых и герметичность удовлетворяют требованиям технической документации.

Существует технология повышения плотности и уже отлитых деталей, что достигается пропиткой имеющихся в них усадочных пустот различными веществами с последующим их затвердеванием [19, 20]. В качестве

пропитывающего вещества зачастую применяют бакелитовый лак. Пропитка выполняется в автоклаве под давлением с последующей промывкой пропитанных деталей этиловым спиртом и сушкой.

Список литературы

1. ГОСТ 1583-93 Сплавы алюминиевые литейные.
2. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие.- М.: Металлургия, 1980.- 256 с.
3. Starke E.A. Jr., Staley J.T. Application of modern aluminium alloys to aircraft // Progrss in Aerospace Sciences, 1996.- V. 32.- Issue 2-3.- P. 131-172.
4. Крушенко Г.Г., Кашубский А.Н. Применение рентгенографии для выявления и заварки дефектов в отливках ответственного назначения из алюминиево-кремниевых сплавов // Ремонт, восстановление, модернизация.- 2010.- № 8.- С. 47-49.
5. Корольков, А.М. Литейные свойства металлов и сплавов. - 2-е изд., доп. - М.: Наука , 1967. - 199 с.
6. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы.- М.: Металлургия, 1985. - 216 с.
7. Технология производства жидкостных ракетных двигателей / В.А. Моисеев, В.А. Тарасов, В.А. Колмыков, А.С. Филимонов.- М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.- 381 с.
8. Прочность и ресурс ЖРД / Н.А. Махутов, В.С. Рачук, М.М. Гаденин и др.- М.: Наука, 2011.- 525 с.
9. Альтман М.Б., Стромская Н.П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов.- М.: Металлургия, 1984. 128 с.
10. Чернега Д.Ф., Бялик О.М. Водород в литейных алюминиевых сплавах.- Киев: Техніка, 1972.- 148 с.
11. Постников Н.С., Мельников А.В., Лебедев В.М. Плавка алюминиевых сплавов.- М.: Металлургия, 1971.- 152 с.
12. Крушенко Г.Г. Автоматическое регулирование охлаждения литейной металлической формы// Проблемы машиностроения и автоматизации.-2008.-№ 4. С. 105-106.
13. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем.- М.: Госиздат физико-математической литературы, 1959.- 756 с.
14. Irfan M.A., Schwam D., Karve A., Ryder R. Porosity reduction and mechanical properties in die engine blocks // Materials science and engineering, 15 February 2012.- Vol. A 535.- P. 108-114.
15. Крушенко Г.Г., Василенко З.А. Плотность и механические свойства силуминов, термически обработанных в жидком состоянии// Расплавы.- 1988.- Т. 2.- Вып. 6.- С. 67-69.
16. Василенко З.А., Крушенко Г.Г., Балашов Б.А., Тимофеев А.Н. Влияние положения в форме литых испытательных образцов на механические свойства алюминиевых сплавов// Проблемы прочности.- 1992.- № 1.- С. 80-82.
17. Gunasegaram D.R., Farnsworth D.J., Nguyen T.T. Identification of critical factors affecting shrinkage porosity in permanent mold casting using numerical simulations based on design experiments // Journal of Materials Processing Technology, 2009.- V. 209.- P. 1209-1219.
18. Спасский А.Г. Основы литейного производства.- М.: Металлургиздат, 1950.- 318

19. Impregnation improves casting quality // Vacuum, 1953.- V. 3.- Issue 1.- P. 94.
20. Jolly M. Castings // Comprehensive structural integrity, 2003.- V. 1.- P. 377-466 (1.18.6.3. Polymer impregnation.).

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ ПОКРЫТИЯ ПРИ ХОЛОДНОМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ

Н.С. Ряшин[1,2], С.В. Клинков[1], к.ф.-м.н., И. Ядройцева[2], к.б.н., В.Ф. Косарев[1], д.ф.-м.н., И. Смуров[2], профессор
[1]Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, Лаборатория физики многофазных сред, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1
тел.(383)-354-30-43
E-mail: ryashin@itam.nsc.ru
[2]Университет Лиона, Национальная инженерная школа Сент-Этьенна, Лаборатория диагностики и инженерии промышленных процессов (DIPI ENISE)
42023, 58 rue Jean Parot, Saint-Etienne, France
тел. (+33477)-437-561
E-mail: igor.smurov@enise.fr

Введение

В настоящее время востребована технология формирования методом ХГН [1] покрытий с высокой равномерностью по толщине [2]. При этом размеры подложки на практике, как правило, много больше размеров сопла, что приводит к необходимости переналожения с определенным шагом дорожек напыления при нанесении покрытия. Для формирования покрытия с наилучшей равномерностью по толщине сопло должно обеспечивать особый профиль одиночной дорожки напыления. Также в целях повышения скорости запыления поверхности и уменьшения числа сканирований желательно иметь сопло как можно шире и выбирать шаг сканирования как можно больше.

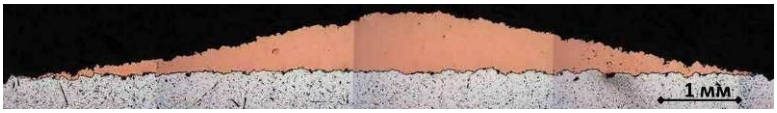
В настоящей работе исследуется возможность формирования равномерного профиля покрытия соплами различной геометрии, а именно осесимметричным круглым соплом и прямоугольными соплами различной ширины.

Экспериментальная часть

Для экспериментов по нанесению дорожек был взят порошок Cu 99,7% - 35 мкм, TLS Technik (Германия) со сферической формой частиц. В качестве рабочего газа использовался воздух. Были рассчитаны и изготовлены два прямоугольных сопла с длиной сверхзвуковой части 150 мм. Прямоугольное сопло, которое мы обозначили R18, имело толщину 1,5 мм, ширину критического сечения 2,0 мм, ширину выходного сечения 18 мм. Прямоугольное сопло R23 имело толщину 2 мм, ширину критического сечения 2,82 мм, ширину выхода 23 мм. Осесимметричное сопло (CGT T40) имело длину сверхзвуковой части 170 мм, диаметры критического и выходного сечений 2,7 и 7,8 мм, соответственно. Эксперименты проводились на установке CGT KINETIKS 4000 (Германия), оснащенной 6-осевым промышленным роботом ABB 440 (Швейцария). Дорожки напыления были нанесены при следующих условиях: давление торможения 3,8 МПа, температура торможения 350 ^{o}C, дистанция напыления 35 мм, скорость

сканирования 50 мм/с, расход порошка 0,8 г/с. Анализ профилей дорожек напыления проводился по фотографиям поперечного сечения (рис. 1), полученных с помощью оптического микроскопа Zeiss Axio Scope.A1 (Германия) и программного пакета Zeiss AxioVision 4.7. Средняя ширина дорожки прямоугольного сопла R18 по десяти измерениям составила 21,1 мм, для сопла R23 – 27,7 мм, для круглого сопла CGT T40 данная величина равнялась 9,8 мм.

а



б

Рис. 1 Фотографии поперечных шлифов дорожки напыления. *а* – сопло R18, ширина дорожки напыления 21,1 мм, *б* – сопло CGT T40, ширина дорожки напыления 9,8 мм.

Моделирование

Будем предполагать, что профиль дорожки симметричен относительно оси сопла. Для удобства профиль нормирован так, чтобы по оси x и по оси y все менялось в пределах от нуля до 1: $g = h_c / h_{cm}$, $x = x_c / x_{cm}$, где h_c – толщина покрытия в точке, отстоящей на расстояние x_c от оси сопла (дорожки покрытия), h_{cm} – максимальная толщина покрытия на оси, x_{cm} – максимальная полуширина дорожки. Тогда нормированный профиль на всей ширине опишется выражением $g(x) = g(|x|)$ при $|x| \le 1$, и 0 при остальных x.

Математически при сканировании за счет наложения дорожек получим результирующее покрытие как сумму профилей со сдвигом s: $h(x) = h_{cm} \sum_{i=0}^{N_{ps}} g(x - is)$. Для определения средней толщины покрытия необходимо вычислить интеграл $h_{av} = \dfrac{1}{x_1 - x_0} \int_{x_0}^{x_1} h(x)dx$. Здесь x_0 и x_1 верхний и нижний пределы интегрирования, которые следует выбирать так, чтобы в область интегрирования не входили начальный и конечный участки покрытия. Для оценки неравномерности покрытия воспользуемся стандартным отклонением от средней толщины: $sd_w = \left(\dfrac{1}{x_1 - x_0} \int_{x_0}^{x_1} (h(x) - h_{av})^2 dx \right)^{0.5}$. Также приводим для сравнения максимальный разброс по толщине покрытия $\Delta h_c = h_{\max} - h_{\min}$.

В качестве тестовой поверхности бралась область на плоскости, ширина которой равна W_c = 100 мм, т.е. предполагается, что на пластине шириной 100 мм требуется получить покрытие как можно равномернее. Число проходов определялось по соотношению $N_{ps} = trunc\left(\dfrac{W_c + 2x_{cm}}{sx_{cm}} \right) + 1$, здесь *trunc* выбирает

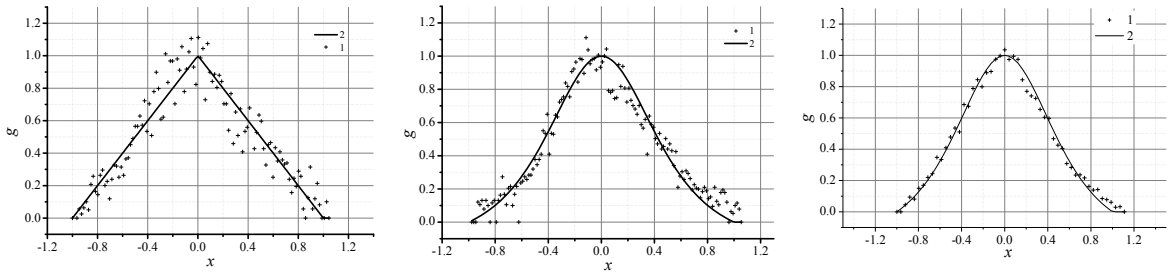
целую часть от деления, а в качестве пределов интегрирования берутся x_0=1 и $x_1=\frac{W_c + x_{cm}}{x_{cm}}$, что соответствует положению напыляемой пластины.

Для оценки влияния случайного разброса частиц вся ширина покрытия W_c = 100 мм разбивалась примерно на 2000 участков размером около 50 мкм, что примерно соответствует размеру одной частицы в плане, и вычислялась величина $sh_i = h(x_i) - h_{av} + q_i$, где q_i – вектор случайных чисел с нормальным распределением со средним равным нулю и стандартным отклонением равным стандартному отклонению sd_g толщины одиночной дорожки, полученной при аппроксимации экспериментальных данных.

Далее вычислялось стандартное отклонение величины $sh_i = h(x_i) - h_{av} + q_i$: $sd_{wr} = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N} sh_i^2 \right)^{0.5}$. С приемлемой на практике точностью выполняется соотношение $sd_{wr} = \sqrt{sd_w^2 + sd_g^2}$, которое описывает сложение двух независимых случайных величин.

Результаты экспериментов и моделирования

На рис. 2 представлены экспериментальные профили дорожек напыления, а также аппроксимирующие кривые, используемые для расчета.



а б в

Рис. 2 Примеры аппроксимации профилей дорожек от сопел *а* – R18, *б* – R23, *в* – CGT T40.
1 – Экспериментальные данные, 2 – Аппроксимирующая функция.

Точность аппроксимации составила:

для сопла R18 $\left\langle g_{\exp}(x) - g(x) \right\rangle_m = 6 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}01$ при $sd_g = 0{,}1$ (22,1 мкм),

для сопла R23 $\left\langle g_{\exp}(x) - g(x) \right\rangle_m = 0{,}0005 \pm 0{,}007$ при $sd_g = 0{,}083$ (22 мкм),

для сопла CGT T40 $\left\langle g_{\exp}(x) - g(x) \right\rangle_m = -0{,}0003 \pm 0{,}005$ при $sd_g = 0{,}038$ (29,6 мкм).

Поскольку 0 входит в доверительный интервал, то следует считать, что подобранная аппроксимация достаточно точна. Все величины нормированы на максимальную толщину покрытия h_{cm}.

На рис. 3 показаны рассчитанные величины стандартного отклонения и максимальной разницы по толщине покрытия в зависимости от шага сканирования.

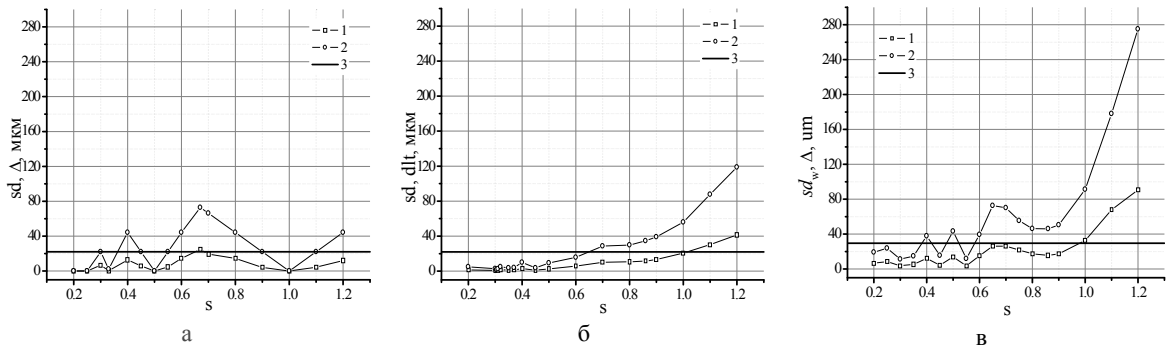


Рис. 3 Зависимость стандартного отклонения *sd* и максимального перепада по толщине покрытия Δ от безразмерного шага сканирования. *а* – R18, *б* – R23, *в* – CGT T40.
1 – Стандартное отклонение, 2 – Максимальный перепад по толщине, 3 – стандартное отклонение, соответствующая случайному разбросу по толщине одной дорожки.

Видно, что качественно оба параметра повторяют друг друга. Для анализа неравномерности можно пользоваться любым из них.

При аппроксимации профиля линейной зависимостью (как, например, в случае сопла R18) шагам сканирования, равным 0,2, 0,25, 0,33, 0,5 и 1, соответствуют идеально ровные поверхности (рис. 3*а*). Обращает на себя внимание наличие зоны шагов сканирования 0,4 и 0,67, для которых неровность покрытия резко усиливается. Максимальный шаг сканирования для получения ровного покрытия равен 1. Из результатов моделирования следует, что если максимальный перепад по толщине покрытия (Δ) больше величины стандартного отклонения одиночной дорожки (sd_g), то волнистость существенна в практическом смысле, и наоборот, если Δh_c меньше sd_g, то волнистость пренебрежимо мала.

Для сопла R23 (рис. 3*б*) с уменьшением шага сканирования монотонно уменьшается неравномерность. Для этого сопла максимальный шаг сканирования для получения ровного покрытия составит около 0,6.

Для осесимметричного сопла (рис. 3*в*) при шаге равном 1 волнистость покрытия заметна. Максимальный шаг сканирования для получения ровного покрытия составляет около 0,55. Сравнивая рис. 3*а* и рис. 3*в* видим, что шаги сканирования 0,4 и 0,67 характеризуются резким повышением неровности покрытия для обоих случаев.

Из представленных примеров можно заключить, что вид профилей дорожек напыления зависит от геометрии используемых сопел. Что, в свою очередь, определяет шаги сканирования, при которых волнистость покрытия не оказывает практического влияния. Для увеличения производительности необходимо выбирать самый большой шаг сканирования, при котором волнистость незаметна. Для трех рассмотренных сопел самый большой шаг сканирования (10,5 мм) соответствует соплу R18, средний (8,3 мм) соплу R23, и наименьший (2,7 мм) осесимметричному соплу.

Выводы

Предложена модель для расчета профиля покрытия, получаемого методом ХГН путем многократного сканирования поверхности образца. Экспериментально показано, что различным соплам соответствуют различные по форме профили дорожки напыления. Данные проведенного моделирования свидетельствуют о том, что различным профилям соответствуют различные шаги сканирования в

относительных величинах для получения равномерного покрытия. Для увеличения производительности напыления необходимо конструировать сопла с широкой полосой напыления и одновременно с таким профилем дорожки напыления, который обеспечит максимальный шаг сканирования (теоретически равный половине ширины дорожки напыления). Из рассмотренных сопел таким параметрам соответствует сопло R18.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 11–08–01–336–а и № 12-08-00621-а.

Список литературы

1. Алхимов А.П., Клинков С.В., Косарев В.Ф., Фомин В.М. Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика // М.: Изд-во Физматлит, 2010. 535
2. Ducos M., Gay B., Verbiest P. et al. Localized zinc coatings on automotive steel sheets by cold spray technology // International Thermal Spray Conference: Proc. Hamburg, 2011.

ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ЗАЩИТНУЮ СПОСОБНОСТЬ

Аль-Гаййим Сафаа Мохаммед Хуссеин, магистрант гр.ММК11-11-01, В.В.Кравцов, науч. рук., к.т.н., проф.
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450064, г.Уфа, ул.Космонавтов, 1, тел. 8987-615-14-52
E-mail: alina_kifyatova@mail.ru

Вопрос о влиянии лакокрасочного покрытия на интенсивность и характер коррозии металла под покрытием представляет значительный научный и практический интерес.

В связи с этим представлялось необходимым:

а) определение склонности к старению лакокрасочных покрытий под действием паровоздушной среды;

б) оценка параметров старения;

в) расчет долговечности покрытий.

В качестве объекта исследования использовали образцы из Ст3пс размерами 100×50×3 мм с нанесенными покрытиями. Были испытаны две системы ЛКП, широко апробированные в нефтяной промышленности России (таблица 1).

Наиболее распространенным дефектом, возникающим при контакте лакокрасочных покрытий с паровоздушной средой на внутренней поверхности крыши резервуара, являются пузыри [1]. Они являются своего рода микрорезервуарами, содержащими коррозионно-активные компоненты (воду, кислород, соли), непосредственно действующие на металлическую поверхность и вызывающие его коррозию [2].

Пузыри возникают на границе раздела покрытие–подложка, которая проходит между пленкой и окрашенной поверхностью металла, или между слоями в многослойных комплексных покрытиях.

Таблица 1

Характеристика исследуемых лакокрасочных покрытий

№ ЛКП	Наименование ЛКМ	Число слоев	Продолжительность сушки при 15–20 °С, ч	Толщина одного слоя, мкм	Толщина системы покрытия, мкм
1	Шпатлевка ЭП-00-10	3	24	30–35	80–100
2	Грунтовка ВЛ-023 Краска ХС-717	1 от 3 до 4	0,25–0,50 2	15–18 23–32	100–120

Экспозицию образцов с покрытиями проводили в климатической камере (40 °С; влажность 100 %; режим — соляной туман).

При проведении лабораторных исследований определение типа пузыря проводили в конце испытаний путем надрезания пузырей и осмотра их состояния и металла под ними лупой 4. При наличии коррозии металла отмечали ее расположение (по периметру пузыря, под пузырем на металле), либо расположение продуктов коррозии в пленке.

Площадь образовавшихся пузырей на поверхности покрытия определяли по методике, изложенной в работе [2] путем наложения на образец трафарета (пластины из прозрачного материала), на котором нанесена сетка квадратов размером 10 мм^2.

Размер поверхности, разрушенной вследствие образования на пленке пузырей S, %, рассчитывали по формуле

$$S = n_1 100/n, \quad (1)$$

где n — общее число квадратов на трафарете; n_1 — число квадратов пленки, отслоившихся от подложки.

Степень образования пузырей (П) оценивали количественно методом экспертной квалиметрии по установленным относительным оценкам а и a_1 и коэффициентами весомости; расчет в этом случае производили по формуле

$$П = 0{,}4a + 0{,}6a_п, \quad (2)$$

где 0,4 — коэффициент весомости линейного размера пузырей; 0,6 — коэффициент весомости площади разрушения; а — относительная оценка разрушения поверхности ЛКП; $a_п$ — относительная оценка поражения покрытия ЛКП.

Для оценки состояния покрытий нами введено понятие «показатель сплошности» ψ, характеризующее степень сохранности начальных свойств.

Полученные значения показателя сплошности, рассчитанные по формуле (11) и приведенные в таблице 3, аппроксимируются экспоненциальными зависимостями (рисунок 2):

$$\psi_i = \psi_0 e^{-At \cdot \tau i}; \quad (3)$$

$$A_t = A_0 e^{-E_0/RT}, \quad (4)$$

где A_0 — структурно-чувствительный коэффициент — величина, постоянная для данного материала в диапазоне рабочих температур, 1/с; A_t — параметр старения, 1/с; E_0 — энергия активации процесса старения материала, Дж/моль; Т — температура, К; R — универсальная газовая постоянная R = 8,3143 Дж/моль·К.

Таблица 3

Относительная оценка дефектов лакокрасочных покрытий

Система защитного покрытия	Значения показателя ψ после экспозиции в течение $\tau_э$, сут				
	0	10	30	60	365
ЛКП1	1,0	0,99	0,98	0,97	0,92
ЛКП2	1,0	1,0	0,99	0,98	0,94

Долговечность покрытия в условиях старения определяли по формуле [3]

$$\tau_{кр} = \frac{-\ln \psi_{кр}}{A_0 e^{-E_0/RT}}, \quad (5)$$

где $\tau_{кр}$ — долговечность покрытия, с; $\psi_{кр}$ — допускаемое минимальное значение показателя сплошности.

Какие-либо указания по величине $\psi_{кр}$ в литературе и нормативных документах отсутствуют. Однако известна субъективная оценка по отбраковке покрытия и принятию решения о его замене: в большинстве случаев старые покрытия удаляют при степени его поврежденности, составляющей 20–30 % поверхности, т. е. при значениях $К_{кр}$ = 0,7–0,8. Поэтому при дальнейших расчетах мы принимали $К_{кр}$ = 0,75.

Полученные значения энергии активации процесса старения E_0, структурно-чувствительного коэффициента A_0 и долговечности лакокрасочных систем $\tau_{кр}$ приведены в таблице 4.

Таблица 4

Расчетные параметры старения и долговечность лакокрасочных систем

Система ЛКП	E_0, Дж/моль град.	A_0, 1/с	$\tau_{кр}$, годы
ЛКП1	$3{,}198 \cdot 10^4$	$3{,}51 \cdot 10^3$	12,2
ЛКП2	$1{,}456 \cdot 10^4$	$3{,}94 \cdot 10^3$	14,3

Исходя из кинетических зависимостей процесса старения полученных в работе, вытекает, что повреждаемость покрытия происходит постепенно, а защитная способность покрытий обеспечивает приемлемые для большинства предприятий межремонтные сроки эксплуатации.

Список литературы

1 Кравцов В. В., Анвардинов Р. Г., Алексеева Н. А. Исследование долговечности защитных покрытий в рабочих средах резервуаров // IV Конгресс нефтегазопромышленников России. Секция «Наука и образование в нефтегазовом комплексе»: Сб. науч. ст.— Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003.— С. 230.

2 Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий.— М.: Химия, 1988.— 272 с.

3 Бокшицкий М. Н. Длительная прочность полимеров.— М.: Химия, 1978.— 308 с.

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ НЕЛИНЕЙНОЙ ЗАДАЧИ О НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ С ОТВЕРСТИЕМ[2]

Е.М. Сигова, к.т.н.
СКТБ «Наука» КНЦ СО РАН, 660049, г.Красноярск, пр.Мира,53,
(391)-227-29-12
E-mail: e.sigova@gmail.com

Надежность машиностроительных конструкций тесно связана с точностью расчетов на прочность, при этом концентрация напряжений является одним из важнейших факторов, влияющих на прочность и надежность.

Поскольку определение характера распределения напряжений и их величин в местах концентрации методами теории упругости и пластичности связано с рядом трудностей, существуют решения лишь для некоторых типов концентраторов и условий нагружения. Рассмотрим численное решение задачи о напряженно-деформированном состоянии цилиндрической оболочки, ослабленной круговым вырезом и находящейся в условиях внутреннего давления. Аналитические решения данной задачи рассматривается в [1, 2].

При решении задачи о концентрации напряжений в оболочке, ослабленной неподкрепленным вырезом и нагруженной всесторонним внутренним давлением, с помощью аналитических моделей и подходов вводится ряд условий, допущений и упрощений [1] для возможности использования определенного математического аппарата. Рассмотрим их более подробно.

1. В [1] рассматривается бесконечно длинная круговая цилиндрическая оболочка.

2. Данная оболочка ослаблена относительно большим круговым вырезом, контур которого при развороте оболочки на плоскость описывается окружностью.

3. Вырез закрыт свободно прилегающей по контуру крышкой, передающей на контур только нормальные усилия по закону

$$\frac{1}{2}\mathrm{Pa}(1-\cos 2\theta),$$

где P – внутреннее давление; a – радиус выреза; θ – угол на поверхности цилиндрической оболочки с началом координат в центре выреза, откладываемый от направляющей оболочки, проходящей через центр выреза.

При использовании в решении этой же задачи численных методов и моделей, в частности метода конечных элементов (МКЭ), нет необходимости в моделировании указанных условий, принятии допущений и упрощений.

С помощью МКЭ нет возможности и необходимости рассматривать бесконечную оболочку. Достаточно выбрать ее длину в соотношении с размером кругового выреза таким образом, чтобы в соответствии с принципом Сен-Венана на расстояниях, больших максимального линейного размера зоны приложения нагрузок (концентрации), неравномерность распределения напряжения и деформации оказывались пренебрежительно малыми.

[2] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-08-00945а)

Круговой вырез моделировался проецированием круга на цилиндрическую оболочку, поскольку такая постановка задачи имеет больший практический интерес с точки зрения инженерной практики, чем вырез, контур которого при развороте оболочки на плоскость описывался бы окружностью.

При аналитической постановке задачи вырез закрыт свободно прилегающей по контуру крышкой, передающей на контур только нормальные усилия, с целью равномерности распределения внутреннего давления, а, следовательно, и напряжений и деформаций в радиальном направлении в круговой цилиндрической оболочке. Это обеспечивает сохранение цилиндрической формы оболочки и геометрическую линейность задачи. МКЭ позволяет получить решение без указанного допущения. В этом случае задача становится геометрически нелинейной, поскольку учитываются отклонения формы оболочки от цилиндрической.

Таким образом, появляется некоторое расхождение моделируемых МКЭ геометрии и способа приложения нагрузок с аналитической постановкой задачи.

В [1] речь ведется в терминах коэффициентов концентрации напряжений в точке наибольшей концентрации. Для оболочки с соотношением $r/t = 100$ коэффициенты концентрации напряжений K имеют следующие значения: при $a/r = 0{,}05$ $K = 2{,}7$; при $a/r = 0{,}10$ $K = 3{,}8$; при $a/r = 0{,}15$ $K = 4{,}4$; при $a/r = 0{,}20$ $K = 4{,}7$; при $a/r = 0{,}25$ $K = 5{,}2$; где r – радиус срединной поверхности оболочки; t – толщина оболочки. Для удобства сравнения результатов с результатами решения МКЭ был сделан переход от коэффициентов концентрации напряжений к максимальным напряжениям в зоне концентрации через значения напряжений для безмоментного напряженного состояния (номинальные напряжения в оболочке без выреза). В соответствии с линейной теорией пологих оболочек окружные напряжения цилиндрической оболочки, нагруженной внутренним давлением, составляют $\sigma = Pr/t$, в нашем случае это 100 МПа.

При решении данной задачи МКЭ в силу наличия двух плоскостей симметрии рассматривалась 1/4 оболочки. Вопрос о закреплении оболочки в МКЭ решался при помощи симметрии по направлениям Y и Z (в двух направлениях) и закреплением образующих внутренней и наружной поверхности цилиндрической оболочки по X (в третьем направлении). При этом ось Z – продольная, ось X направлена по нормали к окружности, проецированием которой на оболочку моделировалось отверстие. Измельчение сетки в зоне концентратора напряжений выполнялось до обеспечения сходимости результатов и проводилось по единому алгоритму с целью получения единого количества узлов по толщине стенки для всех рассмотренных соотношений a/r.

По результатам конечно-элементного моделирования видно, что уже при соотношении $a/r = 0{,}10$ влияние концентратора на напряженно-деформированное состояние начинает затрагивать всё большую зону вокруг концентратора и при дальнейшем увеличении соотношения a/r это влияние распространяется практически на всю оболочку по длине. Максимальных значений напряжения достигают на продольной образующей оболочки, проходящей через центр отверстия, на контуре отверстия с внутренней стороны, что согласуется с данными, полученными в [2].

В условиях безмоментного напряженного состояния в цилиндрической оболочке без отверстия под действием равномерного внутреннего давления

возникают только окружные напряжения, которые в терминах главных напряжений представляют собой комбинацию $\sigma_1 = \mathrm{Pr}/\mathrm{t}$; $\sigma_2 = 0$; $\sigma_3 = 0$. Однако при появлении в оболочке отверстия напряженное состояние в области концентратора становится объемным, т.е. появляются все три главных напряжения, при этом $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ с учетом знака. Эквивалентные по Мизесу напряжения, определяемые по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{2}\left[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2\right]},$$

очевидно, не учитывают знак. Для определения знака напряжений необходимо учитывать знак при максимальных по модулю главных напряжениях. Таким образом, распределение эквивалентных по Мизесу напряжений с учетом знака по узлам по толщине оболочки в зоне максимальной концентрации напряжений представлены на рис.1. Как видно, при движении от внутренней поверхности к наружной напряжения линейно снижаются, причем с ростом значения соотношения a/r, снижение напряжений становится менее пологим (более интенсивным). Зная значения напряжений в крайних точках ($\sigma_{\max}$ – напряжения в узле 1 на внутренней поверхности и $\sigma_{\min}$ – напряжения в узле 9 на наружной поверхности), можно определить мембранные σм и изгибные σи составляющие напряжений по следующим формулам:

$$\sigma\mathrm{м} = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2};\ \sigma\mathrm{и} = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}.$$

Зависимость мембранных и изгибных составляющих напряжений в зоне максимальной концентрации от соотношения a/r представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2 мембранные составляющие напряжений с ростом соотношения a/r сначала возрастают, а после $\mathrm{a}/\mathrm{r} = 0{,}10$ снижаются, при этом их значения колеблются в диапазоне 218-354 МПа, т.е. изменение мембранных напряжений составляет около 140 МПа. Изгибные составляющие напряжений растут линейно в диапазоне 126-1318 МПа, изменение изгибных напряжений составляет около 1190 МПа. Таким образом, при относительно малом отверстии (соотношение a/r меньше либо приблизительно равно 0,10) мембранные напряжения превосходят изгибные, при этом вклад каждого из этих компонент растет с увеличением a/r. При увеличении отверстия, когда соотношение a/r становится больше 0,10, изгибные напряжения, продолжая расти, превосходят мембранные.

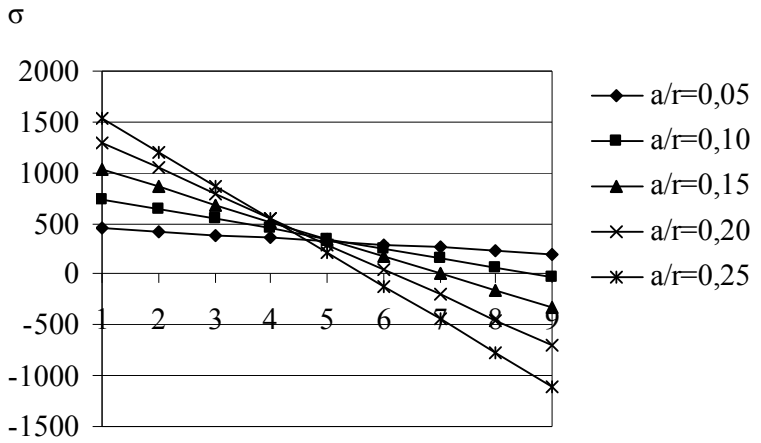


Рис. 1. Распределение эквивалентных по Мизесу напряжений с учетом знака по узлам по толщине оболочки в зоне максимальной концентрации напряжений (узел 1 – на внутренней поверхности, узел 9 – на наружной поверхности)

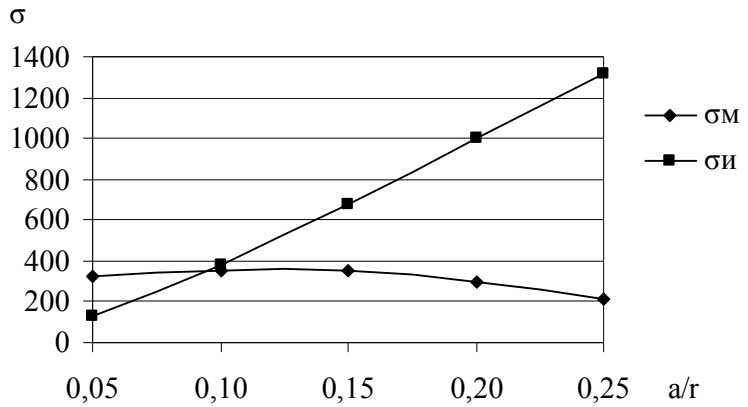


Рис. 2. Зависимость мембранных и изгибных составляющих напряжений в зоне максимальной концентрации от соотношения a / r

Зависимость максимальных абсолютных отклонений по оси X в зоне максимальной концентрации от соотношения a / r представлены на рис. 3. Эти отклонения являются количественным выражением нарушения цилиндрической формы оболочки и характеризуют степень геометрической нелинейности. Максимальные значения абсолютных деформаций наблюдаются в точке пересечения поперечной плоскости, проходящей через центр окружности, с контуром отверстия с внутренней стороны. Как видно из графика, с ростом соотношения a / r наблюдается непропорциональный рост максимальных абсолютных отклонений по оси X, достигающих при $a / r = 0{,}25$ 10,7 мм, что составляет почти 11 % от радиуса оболочки.

При сравнении результатов аналитического решения в соответствии с [1] и результатов решения МКЭ (рис. 4) очевидно, что МКЭ дает в 1,7-3 раза больший результат, чем аналитика. Это связано с указанными выше расхождениями моделируемых МКЭ геометрии и способа приложения нагрузок с аналитической постановкой задачи, обусловленным этими факторами учетом геометрической нелинейности.

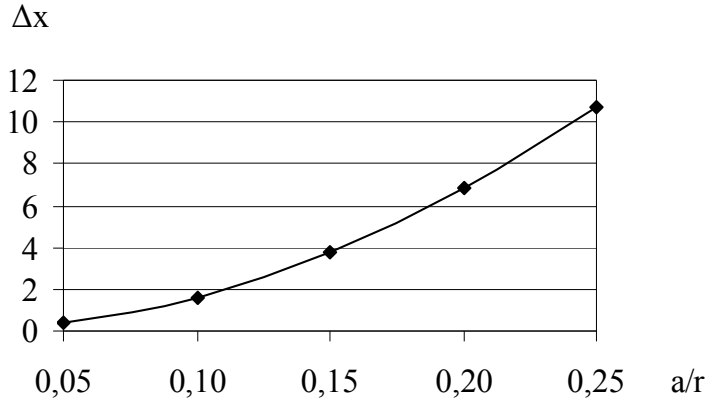


Рис. 3. Зависимость максимальных абсолютных отклонений по оси x в зоне максимальной концентрации от соотношения a / r

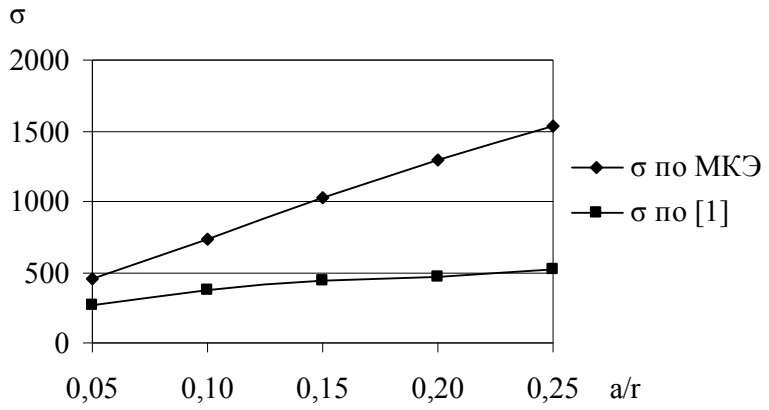


Рис. 4. Зависимость эквивалентных по Мизесу напряжений в зоне максимальной концентрации от соотношения a / r в соответствии с решением МКЭ и по [1]

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о необходимости учета геометрической нелинейности при наличии вырезов и отверстий в оболочечных конструкциях. Актуальной является задача исследования условий возникновения и проявления геометрических нелинейностей при наличии дефектов и повреждений различной природы, формы и локализации.

Список литературы

1 Фролов О.А. Концентрация напряжений в цилиндрической оболочке, ослабленной вырезом / Труды конференции по теории пластин и оболочек. – Казань, 1960. – С. 408-413.

2 Методы расчета оболочек. Т. 1. Теория тонких оболочек, ослабленных отверстиями / А.Н. Гузь, И.С. Чернышенко, Вал.Н. Чехов и др. – Киев: Наук. думка, 1980. – 636 с.

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННОГО СПЛАВА AL-40SN[3]

А.Л. Скоренцев – технолог, Н.М. Русин – к.т.н., с.н.с., Е.А. Колубаев – к.ф.-м.н ,н.с.
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), 634021, г. Томск, просп. Академический, 2/4, тел. (3822)286-962
E-mails: skoralexan@mail.ru; rusinnm@mail.ru

Трение твёрдых тел сопровождается износом их поверхностных слоёв, в результате которого меняется форма поверхности трения и геометрические размеры трущихся деталей. В том случае, когда замена изношенных деталей обходится слишком дорого, между ними помещают легко заменяемый вкладыш из более

[3] Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ по проекту № 11-08-00460а

дешёвых материалов, который предохраняет ответственные детали узла трения от прямого механического контакта и, следовательно, износа. Будучи более мягким, чем разделяемые им детали, вкладыш воспринимает фрикционную нагрузку, постепенно изнашивается и подлежит многократной периодической замене в ходе эксплуатации механизма. Чем выше износостойкость материала вкладыша, тем реже он меняется, за счёт чего эффективность эксплуатации механизма возрастает. Поэтому разработке новых материалов с высокими триботехническими свойствами для вкладышей подшипников скольжения, а также улучшению свойств известных материалов уделяется большое внимание.

К числу широко используемых материалов для вкладышей относятся сплавы системы Al-Sn [1]. Алюминий – мягкий пластичный материал, способный выдержать без разрушения многократные передеформации. Однако обладает одним существенным недостатком – склонен к схватыванию со многими металлами при разрушении поверхностной оксидной плёнки. Цель введения олова в алюминий – заменить разрушенную оксидную плёнку на поверхности трения, сформировав новую оловянную плёнку, инертную по отношению к материалу контртела. Следовательно, объёмная доля олова, особенности распределения его включений, их форма могут существенно повлиять на процесс формирования защитной плёнки.

Однако при концентрации олова выше 10 % по объему его включения способны образовать непрерывную сетку, в тонких прослойках которой локализуется пластическая деформации, что снижает пластичность материала, и приводит к выкрашиванию на поверхности трения крупных изолированных оловом участков алюминиевой матрицы. Увеличить содержание олова и сохранить при этом устойчивость алюминиевого каркаса позволяет, например, получение его путём спекания порошков, образующих в сырой прессовке непрерывную цепочку. Подвергнув спечённый материал интенсивной пластической обработке (ИПД), можно не только существенно упрочнить алюминиевый каркас [2], но и модифицировать макроскопическую структуру сплава, приведя её к состоянию, наиболее благоприятному для реализации самосмазывания поверхности трения оловом.

Целью настоящей работы было исследование возможностей по управлению структурой и механическими свойствами и их влияния на триботехнические характеристики сплавов системы Al-Sn такого метода ИПД, как равноканальное угловое прессование (РКУП). В отличии от обычных методов ОМД, он позволяет не только подвергать материалы большим деформациям, но и сохранять при этом исходный поперечный размер обрабатываемых образцов, существенно расширяя таким образом ассортимент возможных изделий из обработанного материала [3].

Материалы и методика эксперимента

В работе использовался сплав состава Al-40Sn, полученный жидкофазным спеканием смеси порошков АСД-4 и ПО2. Спеченные образцы подвергали интенсивной пластической деформации методом РКУП(А) в пресс-форме с перпендикулярными каналами сечением 10х10 мм. Из середины полученных прессовок вырезали образцы для механических и триботехнических испытаний. Трение осуществляли с применением схемы «палец-диск» при скорости скольжения 0,6 м/с и давлении на образец 1÷5 МПа. Площадь поверхности трения образцов составляла 9 мм^2. Испытания проводились без применения смазки. Величина коэффициента трения регистрировалась каждую секунду автоматически с помощью

встроенного микропроцессора. Интенсивность изнашивания образцов определяли после прохождения ими пути трения длиной 500 м как их укорочение (мкм) за метр скольжения.

Результаты и их обсуждение

Структура спечённого сплава показана на рис. 1а. Она не благоприятна для самосмазывания поверхности трения оловом, так как расстояния между оловянными прослойками в направлении скольжения контртела могут быть большими. Однако после нескольких РКУП(А) структура сплава в плоскости течения становится слоистой, состоящей из чередующихся тонких прослоек алюминиевой и оловянной фаз (рис.1б). Поскольку при РКУП поперечное сечение образца не меняется, то указанную плоскость можно использовать в качестве поверхности трения, направив скольжение перпендикулярно вытянутым слоям Al и Sn. В данном случае между оловянными включениями будут наименьшие расстояния, что должно облегчить формирование защитной оловянной плёнки.

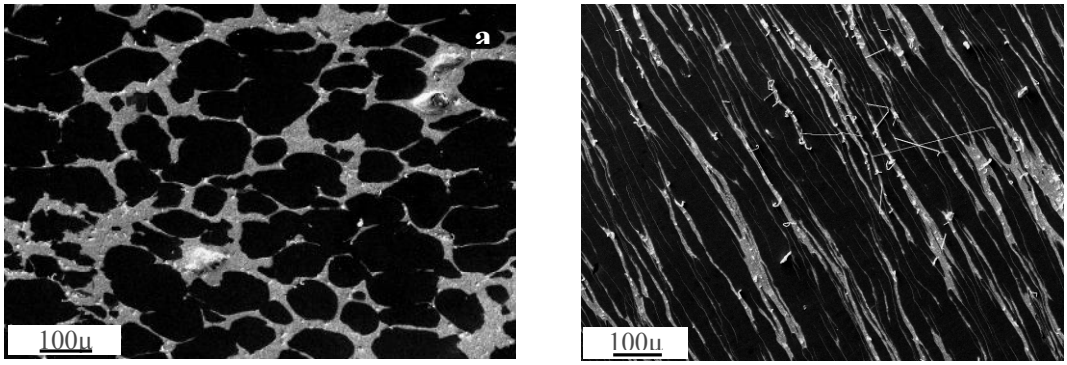


Рис.1. Структура сплава Al-40Sn после спекания (а) и после 4-х прессований методом РКУП-А (б).

Степень утонения слоёв фаз в образце зависит от числа испытанных им прессований (N) по закону $h=h_0[(\gamma N)^2+1]^{-0.5}$, где γ – интенсивность простого сдвига при РКУП, а h_0 – средняя исходная толщина прослоек Al или Sn фазы [4]. В случае однородного распределения деформации по объёму образца и отсутствия её локализации утонение фаз будет происходить с одинаковой скоростью. Хорошее совпадение измеренных значений с теоретической кривой на рис.2 подтверждает, что в нашем случае темпы утонения прослоек фаз также одинаковы, независимо от их механических свойств.

В случае перпендикулярного расположения каналов в пресс-форме интенсивность сдвига при РКУП $\gamma = 2$, что эквивалентно деформации образца растяжением на величину $\varepsilon = 1.155$. Обычно данной величины достаточно, чтобы достичь предельного деформационного упрочнения в чистом поликристаллическом алюминии. Однако в случае двухфазного сплава Al-40Sn прочность его продолжает расти и при большем числе прессований. Причём, начиная со второго прохода и выше, величина приращения прочности примерно одинакова (рис.3). Мы полагаем, что данное приращение прочности обусловлено не измельчением субзёренной структуры алюминиевой матрицы в композиционном сплаве, а сокращением среднего свободного расстояния между границами фаз, то есть, прочность композита есть функция типа $\sigma = \sigma(1)+\kappa/h$. Здесь κ – константа, характеризующая

границы фаз как дислокационные барьеры, а σ(1) – предельное упрочнение алюминиевой матрицы после первого РКУП.

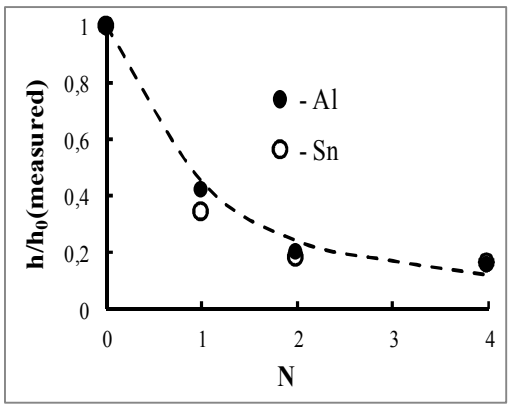


Рис.2. Отклонение измеренной интенсивности утонения слоев фаз от рассчитанной в сплаве Al-40Sn при РКУП-А.

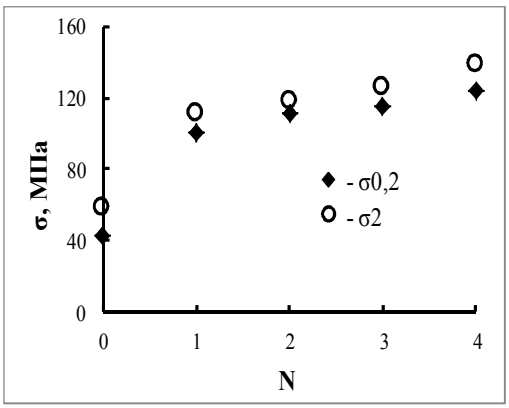


Рис.3. Зависимость прочности сплава Al-40Sn от числа РКУП-А.

Описанные изменения структуры и механических свойств подвергнутого РКУП(А) сплава Al-40Sn, сказываются прежде всего на интенсивности его изнашивания (Таблица 1), тогда как коэффициент трения при фиксированной нагрузке на образцы практически не зависит от числа испытанных материалом прессований. Причём, чем выше приложенная нагрузка, тем меньше его величина. Эта же закономерность сохраняется для чистого алюминия и олова. То есть, величина коэффициента трения сплавов системы Al-Sn по сухой стали не зависит от их структуры и механических свойств.

Данные результаты хорошо согласуются с теорией преимущественно адгезионной природы силы трения твёрдых тел, откуда величина коэффициента трения определяется как

$$\mu_a = \tau_0/\rho_r + \beta, \qquad (1)$$

где где p_r – фактическое давление в зонах контакта (полная нагрузка на суммарную площадь пятен фактического контакта!), а τ_0 и β – характеристики поверхностных слоев. При малых нагрузках удельное давление на фактических контактных площадках низкое, и, следовательно, значение μ_a – большое. При возрастании давления на образец площадь контактных площадок остаётся практически неизменной, но величина ρ_r растёт пропорционально нагрузке и приводит к снижению μ_a. Полученные результаты также заставляют предположить, что на поверхности трения сплава формируется специфический слой материала с практически постоянной величиной τ_0.

Таблица 1.

Влияние числа РКУП(А) на триботехнические свойства сплавов Al-Sn.

Сплав	Число РКУП, N	Коэффициент трения, μ			Интенсивность изнашивания Ih(мкм/м)		
		1 МПа	3 МПа	5 МПа	1 МПа	3 МПа	5 МПа
Al	0	0,72	0,19	0,10	0,1	0,48	0,82
Sn	0	0,68	0,18	0,11	0,28	0,52	0,87
Al-40Sn	0	0,63	0,20	0,11	0,1	0,18	0,24
	1	0,63	0,20	0,11	0,1	0,18	0,22
	2	0,64	0,19	0,11	0,08	0,14	0,16
	3	0,65	0,20	0,11	0,1	0,14	0,18
	4	0,59	0,21	0,11	0,12	0,14	0,18

Интенсивность изнашивания спечённого сплава Al-40Sn, напротив, возрастает с увеличением давления на поверхность трения. И в этом случае проведённая нами деформационная обработка положительно сказывается на его износостойкости, особенно при высоких нагрузках. Максимальная эффективность РКУП(А) обработки проявляется при увеличении числа прессований до 2-х раз, и далее, с ростом числа проходов, износостойкость не улучшается, несмотря на то, что прочность сплава продолжает расти, а расстояние между оловянными слоями – убывать.

Объяснение полученных результатов триботехнических испытаний не простое и требует тщательного изучения механизмов износа сплавов системы Al-Sn при сухом трении. Поэтому на основании изложенных данных можно сделать лишь следующие промежуточные выводы, в основном касающиеся структуры и механических свойств сплава Al-40Sn.

1. обработка спечённого сплава Al-40Sn методом РКУП(А) позволяет трансформировать его исходную матричную структуру в структуру слоистого типа.

2. Толщина прослоек фаз уменьшается практически в два раза после каждого прессования.

3. Прочность сплава Al-40Sn растёт с увеличением числа прессований. Максимальный её прирост происходит в ходе первого РКУП и далее она увеличивается на постоянную величину после каждого прохода образца через матрицу.

4. Обработка сплава Al-40Sn методом РКУП(А) улучшает его сопротивление изнашиванию при сухом трении, особенно эффективно после первых двух прессований.

5. Величина коэффициента трения сплава в отсутствии жидкой смазки практически не зависит от числа прессований.

Список литературы

1. Буше Н.А. и др. Подшипники из алюминиевых сплавов/ М.: Транспорт, 1974, 256с.

2. Xu K., Wongpreedee K., Russell A.M. // Journal of materials science. – 2002. – Vol. 37. – P. 5209-5214.

3. В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др. Процессы пластического структурообразования металлов / Мн.: Навука і тэхніка, 1994, 232с.

4. Русин Н.М., Скоренцев А.Л., Коростелёва Е.Н. Микроструктура и механические свойства двухфазного сплава Al-Sn, подвергнутого интенсивной пластической обработке методом РКУП-А // Известия вузов. Физика (спец. выпуск), 2011, № 11/3, С. 208-214

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ ПРУТКОВ С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ.

А.Б. Скосырский, м.н.с, Е.Ф Дударев.,д.ф. - м.н, профессор, А.Н. Табаченко к.ф. - м.н
Сибирский физико – технический институт им.акад. В.Д. Кузнецова ТГУ,

г.Томск, пл.Новособорная 1,
тел.(3822)53-13-02
E-mail: sab@phys.tsu.ru

Среди конструкционных металлических материалов титан и сплавы на его основе являются достаточно перспективными для применения во многих отраслях современной техники. Они обладают уникальным набором свойств, к которым относятся высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, жаростойкость, низкая хладноломкость, малый коэффициент линейного расширения. Сочетание такого комплекса свойств титана и его сплавов во многих случаях компенсируют их высокую стоимость, а в некоторых случаях они являются безальтернативными материалами, способными работать в конкретных условиях. Благодаря высокой удельной прочности и жаростойкости титан и его сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности (в строительстве самолетов, ракет, космических аппаратов, морских судов, автомобильного и железнодорожного транспорта). Повышенная коррозионная стойкость обеспечивает применение титана и ряда сплавов на его основе в химическом и металлургическом машиностроении, а также для изготовления медицинского инструмента и имплантатов.

Однако в последнее время все чаще требуются материалы данного класса с более высокими прочностными характеристиками по сравнению с ныне используемыми аналогами. В связи с чем, в современном материаловедении одной из важнейших задач является разработка и внедрение новых, прогрессивных методов получения конструкционных материалов с повышенными физико-механическими и функциональными свойствами. На данный момент известно, что улучшить комплекс функциональных свойств титана и его сплавов можно путем измельчения зеренной структуры до ультрамелкозернистого состояния, которое характеризуется высокими прочностными свойствами.

В настоящей работе на примере технически чистого титана марки ВТ1-0 показано, что добиться таких результатов можно путем формирования ультрамелкозернистой структуры (субмикрокристаллической и нанокристаллической) на стадии изготовления конкретного изделия, в частности прутков диаметром 6 - 8 мм с использованием методов интенсивной пластической деформации с последующими термомеханическими обработками. Установлены оптимальные технологические режимы прокатки в ручьевых валках этих прутков и термомеханические обработки, которые позволяют получить материал с высокими значениями характеристик прочности и пластичности.

Для изготовления прутков с ультрамелкозернистой структурой использовали титан с исходной мелкозернистой структурой (средний размер зерен 1,4 мкм), сформированной по обычной технологии в заводских условиях. Прокатку исходных заготовок в ручьевых валках проводили при ступенчатом понижении температуры прокатки в ручьевых валках с 500 до 300°С, что позволяет получить в прутках ультрамелкозернистую структуру с размером зерен в поперечном сечении в интервале 0,05 до 0,72 мкм при среднем размере зерен 0,17 мкм (рисунок 1).
Механические свойства полученного материала измеряли при растяжении при комнатной температуре. При деформации растяжением использовали цилиндрические образцы, изготовленные и испытанные в соответствии с ГОСТ 1497-84. Растяжение проводили на машине Instron.

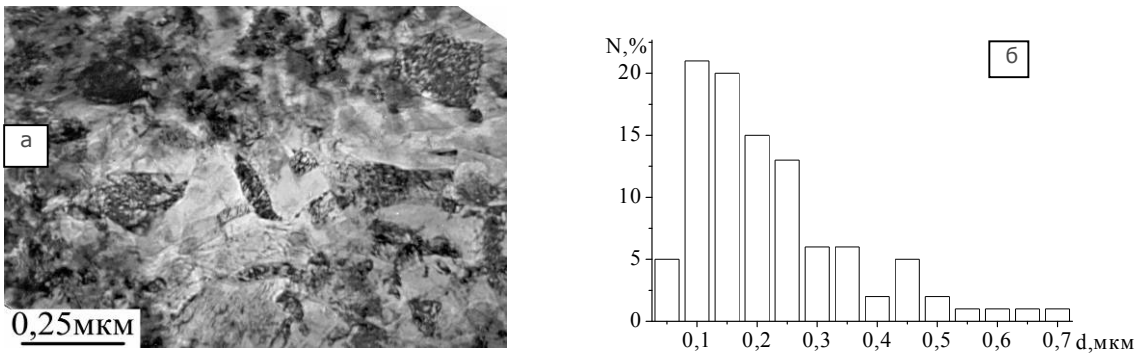


Рис. 1 – микроструктура (а) и гистограмма распределения зерен по размерам (б) ультрамелкозернистого титана ВТ1-0

Основные характеристики прочности (предел текучести $\sigma_{0,2}$, предел прочности σ_B) и пластичности (равномерное удлинение δ_B, относительное сужение в месте разрушения Ψ и относительное удлинение до разрушения δ) представлены таблице 1.

Таблица 1.

Основные характеристики прочности и пластичности титана ВТ1-0 при мелкозернистой структуре (исходное состояние) и после прокатки (ультрамелкозернистое состояние)

Состояние	Предел прочности σ_B, МПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Равномерное удлинение δ_B, %	Удлинение до разрыва δ, %	Относит сужение Ψ, %
исходное	570±8	420±5	10±1	27±2	47±3
ультрамелко-зернистое	970±10	740±5	5±1	17±1	48±2

Как видно из таблицы 1, в результате формирования при изготовлении прутков из титана ВТ1-0 ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерен ~ 0,3 мкм при комнатной температуре существенно увеличиваются характеристики прочности при сохранении высокой пластичности.

Представленные экспериментальные данные дают основание заключить, что высокопрочные с ультрамелкозернистой структурой прутки из титана технической чистоты ВТ1-0 с заданным комплексом механических свойств можно изготовить путем теплой прокатки в ручьевых валках. Установлено, что прокатку целесообразно начинать при температуре, когда в ходе прокатки протекает динамическая рекристаллизация, а заканчивать при температуре, когда измельчение субзеренной структуры сопровождается субструктурным упрочнением. Для уменьшения внутренних напряжений прутки необходимо отжигать при температуре примерно на 50°С выше конечной температуры прессования. Получены полуфабрикаты в виде длинномерных прутков из титана с высокими механическими и эксплуатационными свойствами при достаточной технологической пластичности.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГБ НИР ТГУ 2.4162.2011и государственных контрактов 02.523.113007 и 16.513.11.3121.

РЕИНЖИНИРИНГ КАК ФАКТОР ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЯ

Т.И. Терегулов, магистрант, Г.Г. Халитов, гл. инженер ООО «ЦГБ»
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450064 г.Уфа ул. Космонавтов,1
E-mail: teregulov@inbox.ru

За последние десятилетия нефтегазовая отрасль России прошла большой путь развития, внедряя в производство новейшие технологии. Горизонтальное бурение – одна из самых эффективных и современных методик сервисного сопровождения, применяемая при разработке месторождений [1,2]. Она основана на последних достижениях научных изысканий, что позволяет значительно увеличить продуктивность скважин на нефть и газ.

В Оренбургской области первая скважина с горизонтальным участком ствола была пробурена в 1990 году силами специалистов треста «Оренбургбургаз».

Впоследствии в 1999 году было создано специализированное сервисное предприятие - «Центр горизонтального бурения» с месторасположением в городе Оренбурге, который сегодня, в статусе одного из филиалов ООО «Газпром бурение», является мобильной и современной компанией, успешно зарекомендовавшей себя на рынке буровых услуг. Сама за себя говорит и география работ предприятия – от Краснодарского края и Астрахани до полуострова Ямал и Западной Сибири, Башкирии и Казахстана до Красноярска и Камчатки.

На вооружении у предприятия – телеметрические системы с гидравлическим, электромагнитным и кабельным каналами связи импортного и отечественного производства, широкая гамма винтовых забойных двигателей различных типоразмеров, обслуживаемые в собственных цехах Центра. Именно здесь в производство внедряются разработки специалистов, на полную мощь работает техническая мысль высококвалифицированного персонала, что, несомненно, приводит к весомым результатам.

Для удержания позиций на рынке услуг предприятие должно постоянно разрабатывать планы по внедрению новаций как в виде рационализаторских предложений, так и разработка новых технологий.

Одним из примеров технических достижений специалистов ЦГБ является успешная работа по модернизации средств контроля и управления траекторией скважины, а именно, телесистемы с электромагнитным каналом связи ТЭМС-48 и винтовых забойных двигателей производства ОАО «Пермнефтемашремонт».

Данное направление по внедрению импортзамещения технологического оборудования специалистами ЦГБ является не только следствием технического прогресса, но и жизненно необходимым фактором, благодаря чему найдена и успешно реализована методика рентабельной и технически грамотной работы по проводке наклонно-направленных и горизонтальных скважин посредством использования указанных технических средств.

Как известно, из всего многообразия телеметрических систем отечественного и зарубежного производства наиболее востребованными являются те, в которых

используется гидравлический [4] или электромагнитный канал связи. При этом вне зависимости от типа применяемых каналов связи, все телесистемы должны быть адаптированы к непрерывно меняющимся требованиям заказчика на строительство направленных скважин самых различных назначений. Наиболее существенным из таких требований являются:

- обеспечение проводки скважины на всем ее протяжении с непрерывно работающей телеметрической системой;
- обеспечение возможности использования и нормального функционирования забойных инклинометрических телесистем при бурении скважин как турбинным, так и роторным способом;
- также применяемые забойные телесистемы должны быть максимально функциональными, то есть не только давать "геометрию" скважины, но и измерять технологические параметры, обладать возможностью включения в свой состав дополнительного геофизического оборудования: акустический, радиоактивный, электрический каротаж.

Всем вышеприведённым требованиям соответствуют очень дорогие импортные телесистемы с гидравлическим каналом связи стоимостью несколько десятков миллионов рублей.

ТЭМС-48, внедрённая специалистами ЦГБ на месторождениях Западной Сибири и Бованенковском месторождении, помимо значительной экономии затраченных денежных средств, доказала:

- высокую практичность. При проводке ствола скважины телесистемой ТЭМС-48, тонкая очистка раствора и идеальная подача бурового раствора не являются обязательной функцией, что при использовании телесистемы с гидравлическим каналом связи является одним из главных технологических требований. Таким образом, при использовании ТЭМС-48 отпадает необходимость в проведении ранее обязательных дополнительных операций, что соответственно, снижает временные и финансовые затраты.
- универсальность**.** При бурении под различные диаметры колонны используется единая электроника глубинного измерительного блока телесистемы ТЭМС-48, что значительно сокращает затраты на строительство скважины, а также время на сборку-разборку КНБК.

Специалистами ЦГБ была произведена модернизация всех основных узлов данной телесистемы:

- разработан диполь, имеющий ряд усовершенствований (в кабельной секции нет подвижных элементов, что исключает ее повороты и сжатие, изменена геометрия разделителя: выполнен диффузор, для уменьшения размытия деталей). Благодаря произведенным доработкам, модернизированный диэлектрический разделитель обеспечивает бурение с вращением бурильной колонны;
- произведена модернизация генератора. Даная конструкция уже в период опытной эксплуатации обеспечила наработку порядка 500 часов. В перспективе данный генератор предположительно будет работать не менее 1000 часов;
- произведена модернизация электроники глубинного блока. Был произведён переход на современную элементную базу, с помощью которой удалось все необходимые вычисления пространственных углов производить внизу - на забое, и передавать на поверхность готовые значения параметров, повысив тем самым скорость передачи данных с одновременным повышением их достоверности.

Также, благодаря новой элементной базе, диаметр охранного кожуха глубинного блока уменьшен до 48 мм, что существенно сокращает вероятность размытия разделителя и увеличивает наработку на отказ. Также для увеличения функциональности данной телесистемы, был предусмотрен разъем для дополнительных геофизических модулей.

Рассматривая финансовые и технические показатели, стоит отметить, что стоимость 1 метра проходки телесистемы ТЭМС-48 на 14,6% меньше, чем стоимость метра проходки при использовании телесистемы Sperry Sun Slimhole. При этом механическая скорость при использовании обеих телесистем достигла практически одинаковых показателей – 3,26 м. в час для Sperry Sun и 3,82 для ТЭМС-48.

Следующий пример модернизации – использование на практике винтовых забойных двигателей производства ОАО «Пермнефтемашремонт».

Мировыми аналогами профилированной двигательной секции, являются:

- секции серии ERTTM (Even Rubber Thickness);
- забойные двигатели серии GeoForceTM;
- двигатели серии X-tremeTM.

В результате испытаний ВЗД с профилированной парой ОАО «Пермнефтема шремон» на Заполярном и Оренбургском НГКМ были получены эффективные результаты:

- Снижение вибрации;
- Повышение надежности;
- Увеличение энергетических характеристик двигателя;
- Увеличение механической скорости бурения;
- Устойчивость при прохождении пропластков;
- Увеличение интенсивности и обеспечение стабильности набора параметров кривизны.

Также при работе с данными ВЗД, отмечались:

- Отсутствие отклонений компоновки при наборе кривизны, несмотря на энергоемкость разрушения твердых и средних пород долотом БИТ;
- Минимальный уровень вибрации, устойчивая работа телеметрии, корректные данные инклинометрии.

При детальном сравнении затрат по использованию двигателей ОАО «Пермнефтемашремонт» ДРУ-95П с профилированной парой и двигателей ООО БСК «Ринако» 9LZ95B, технические показатели говорят сами за себя:

Проходка – 1061 м. у экспериментальных ВЗД и 804 м. у двигателей ООО БСК «Ринако»;

Механическая скорость – 2,18 м. в час у ВЗД ОАО «Пермнефтемашремонт» и 1,40 м. у двигателей 9LZ95B;

Время работы ВЗД – 564,6 часов у первого и 662 часа у второго.

При всех вышеобозначенных положительных характеристиках ВЗД, немаловажными являются следующие экономические преимущества использования данных средств управления траекторией скважины:

- повышенная мощность и возможность бурения с более высокой механической скоростью, что приводит к сокращению времени бурения скважины и использованию бурового станка и сопутствующего оборудования;
- повышенная надежность и более длительный МРП (200-350 часов) – сокращение количества спуско-подъемных операций и снижение затрат на

обслуживание и ремонт ВЗД;

- доступная стоимость, которая в 3-4 раза ниже, чем у импортных аналогов;
- повышенная мощность, что базируется на реальной возможности более экономичной эксплуатации насосного оборудования при меньшем литраже.

Таким образом, обобщая вышесказанное, можно с уверенностью сказать об успешном, и что немаловажно, экономически выгодном инновационном использовании современных аналогов дорогостоящих импортных технических средств, применяемых при проводке скважин. Импортозамещение, как отличная возможность качественно и рентабельно осуществлять сервисные буровые работы, сегодня позволяет находить хороший компромисс между Заказчиком и предприятием, специализирующемся на проводке скважин.

Список литературы

1. Кульчицкий В. В., Гришин Д. В. Новый подход к проектированию скважин с горизонтальным направлением// Технологии ТЭК- № 4 – 2007-с.84-87.

2. Мурадов А. В., Абдуллин Р. А. Опыт бурения наклонно-направленных и горизонтальных скважин с большим отходом забоя от вертикали за рубежом// Вестник Ассоциации Буровых Подрядчиков - № 1 – 2010.

3. Никитин Б. А., Оганов А. С., Гноевых А. Н. Состояние и перспективы горизонтального бурения в Российской Федерации// Вестник Ассоциации Буровых Подрядчиков - № 4 – 2002.

4. Розенберг Г.Д., Буяновский И.Н. О гидравлическом канале связи в бурении. Нефтяная и газовая промышленность, Сер. стр-во нефт. и газовых скважин на суше и на море. 1992. - №5. - С.41-43.

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ ГИДРОМЕХАНИКИ

Тырышкин Е.В., студент группы 2Е01
Научный руководитель: Мартюшев Н.В., доц. каф. МТМ ИФВТ ТПУ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Целью данной работы является рассмотрение принципа работы, устройства и видов регулирующей арматуры, как одной из разновидностей арматуры для трубопровода.

Регулирующая арматура — это вид трубопроводной арматуры, предназначенный для регулирования параметров рабочей среды. В понятие регулирования параметров входит регулирование расхода среды, поддержания давления среды в заданных пределах, смешивание различных сред в необходимых пропорциях, поддержание заданного уровня жидкости в сосудах и некоторые другие. Выполнение всех своих функций регулирующая арматура осуществляет за счёт изменения расхода среды через своё проходное сечение.

В зависимости от конкретных условий эксплуатации применяются различные виды управления регулирующей арматурой, чаще всего при этом используются внешние источники энергии и управление по команде от датчиков, фиксирующих параметры среды в трубопроводе. Используется также автоматическое управление непосредственно от рабочей среды. В современной промышленности уже редко, но все же встречается, основной способ управления регуляторами в прошлом — ручное управление (рис 1).

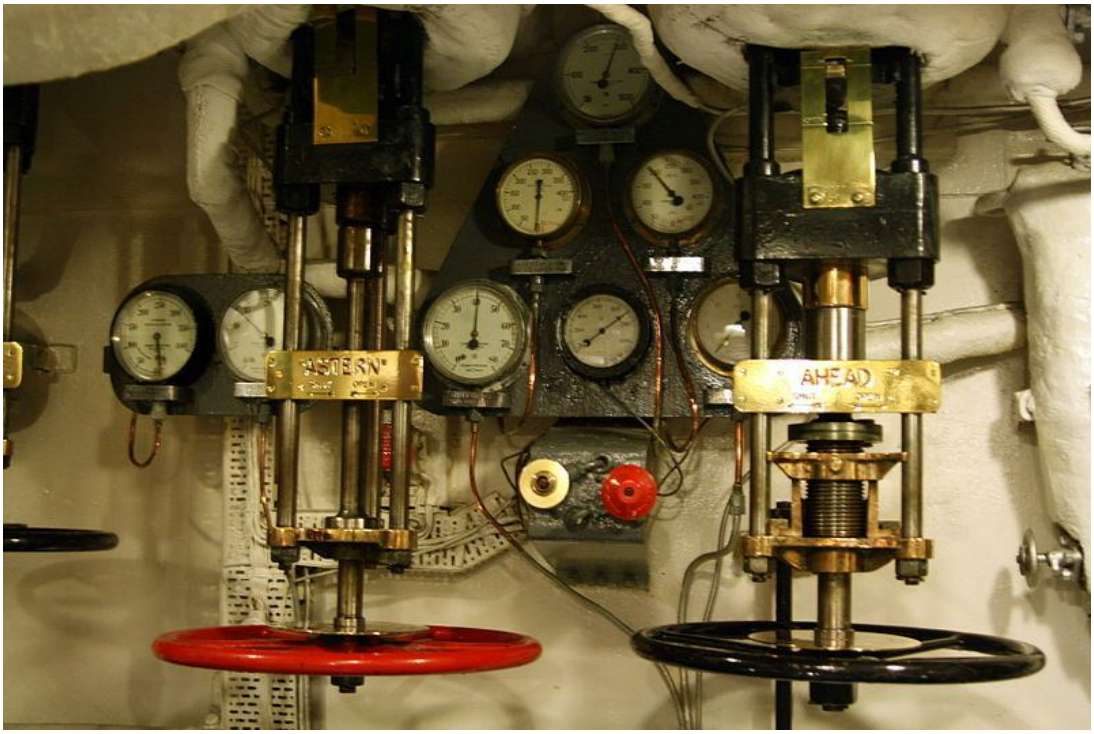


Рис. 1. Регулирующая арматура с ручным управлением

В зависимости от параметров рабочей среды (давления, температуры, химического состава и др.) к каждому виду регулирования предъявляются различные требования, что привело к появлению множества конструктивных типов регулирующей арматуры. С точки зрения автоматизации промышленных предприятий каждый из них рассматривается как элемент системы автоматического управления технологическим процессом, протекающим с участием жидких и газообразных рабочих сред и регулирующимся под воздействием получаемой командной информации.

Основные виды конструкций:

Регулирующий клапан: Эти устройства получили наибольшее распространение среди различных типов регулирующей арматуры. Большинство из них весьма схожи по конструкции с запорными клапанами, но есть и свои специфические виды.

По направлению потока рабочей среды регулирующие клапаны делятся на:

- проходные — такие клапаны устанавливаются на прямых участках трубопровода, в них направление потока рабочей среды не изменяется;
- угловые - меняют направление потока на 90°;

- трехходовые (смесительные) — имеют три патрубка для присоединения к трубопроводу (два входных и один выходной) для смешивания двух потоков сред с различными параметрами в один. В сантехнике такое устройство имеет название смеситель.

Основные различия регулирующих клапанов заключаются в конструкциях регулирующих органов, по этому признаку они разделяются на:

- односедёльные;
- двухседёльные;
- клеточные;
- мембранные;
- золотниковые.

Для управления регулирующими клапанами используются электроприводы, электромагнитные приводы и пневмоприводы. Чтобы усилия от среды и сила трения в направляющих и уплотнении не приводили к снижению точности работы клапана, используются дополнительные устройства —

Запорно-регулирующий клапан: С помощью этого устройства осуществляется как регулирование по заданной характеристике, так и уплотнение затвора по нормам герметичности для запорной арматуры, что обеспечивается специальной конструкцией плунжера, имеющего профильную часть для регулирования, а также уплотнительную поверхность для плотного контакта с седлом в положении «закрыто»; такая конструкция является двухседёльной.

Смесительные клапаны: Используются в тех случаях, когда необходимо в определенных пропорциях смешивать различные среды, например холодную и горячую воду, выдерживая постоянным какой-либо параметр (например, температуру) или изменяя его по заданному закону. Отличие смесительных клапанов от регулирующих заключается в том, что управляющее воздействие, задающее положение плунжера во первых, определяет расходы одновременно двух сред, а не одной, как в регулирующих клапанах. Также как и регулирующие клапаны, смесительные могут управляться с помощью электрического или пневматического привода.

Регуляторы давления прямого действии: Регуляторы прямого действия служат для поддержания постоянного давления в трубопроводе, эта необходимость может возникнуть в реальных рабочих условиях, когда в нём происходят колебания давления рабочей среды, недопустимые для нормальной работы технологической системы или установки.

В отличие от арматуры непрямого действия, в которой для непрерывного регулирования нужно отслеживать специальными датчиками состояние контролируемого параметра и при его отклонении от нормы выдавать командный сигнал приводу, регулятор прямого действия срабатывает непосредственно от среды в контролируемом участке трубопровода без использования посторонних источников энергии. Кроме таких регуляторов, арматурой прямого действия являются предохранительные клапаны, относящиеся к предохранительной арматуре и обратные клапаны, относящиеся к защитной арматуре.

Регулирование давления может производиться после регулятора (по направлению потока среды), в этом случае регулятор называют «После себя», или перед ним, в этом случае он называется «До себя».

Принцип работы:

Предположим, что заданному номинальному давлению в трубопроводе соответствует установившийся поток среды через регулятор, при этом усилие от давления среды на чувствительном элементе компенсируется задатчиком нагружения (пружиной или грузом), то есть система находится в равновесии. При изменении давления в трубопроводе это равновесие нарушается и затвор арматуры перемещается, преодолевая усилие от задатчика, или наоборот, поддаваясь ему, при этом изменятся степень открытия регулирующего органа, а следовательно и расхода среды. С изменением расхода меняется давление и, при достижении исходного его значения, система снова приходит в равновесие и затвор прекращает двигаться.

Наиболее часто встречаются регуляторы прямого действия, оснащенные мембранными приводами. Присоединение регуляторов к трубопроводу, как правило, фланцевое, однако, встречаются регуляторы малых диаметров с резьбовым соединением (муфтовые).

Регулятор уровня: Регуляторы уровня используются в сосудах, применяемых в энергетических, холодильных и других установках. Управляются они поплавком, по команде от которого происходит впуск дополнительного количества жидкости («регулятор питания») или выпуск избыточного количества жидкости («регулятор перелива»).

Также могут использоваться в качестве регулирующей арматуры, но значительно реже, другие типы:

- регулирующие заслонки, управляемые пневмо- или электроприводом;
- регулирующие шаровые краны, управляемые пневмо-, гидро-, или электроприводом;
- регулирующие задвижки с электроприводом.

Таким образом, в работе было рассмотрено значительное количество различных клапанов, регуляторов уровня жидкости, регуляторов давления. Обзор показал, что основные конструктивные особенности, исполнение и технические характеристики определяются их сферой применения и во многом зависят от той среды и тех условий в которых устройство будет применяться.

Список литературы

1. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. - 2012 - №. 5 - С. 1-6. - Режим доступа: http://www.science-education.ru/105-r6745
2. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Исследование эффективности балансировки жидкостным автобалансирующими устройствами // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 1. – с. 2-10. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/107-7919
3. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Влияние эллипсности и эксцентриситета резервуара на точность автоматической балансировки // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 2. – с. 8-13. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/108-8472
4. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Стационарное вращение неуравновешенного ротора, частично заполненного жидкостью при действии сил внешнего трения // Современные проблемы науки и образования – 2012. – № 6. – с. 102-107. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/106-7825

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕЛЕМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ГИДРАВЛИЧЕСКИМ КАНАЛОМ СВЯЗИ ПРИ СОПРОВОЖДЕНИИ БУРЕНИЯ НАПРАВЛЕННЫХ УЧАСТКОВ СКВАЖИНЫ

Г.Г. Халитов, гл. инженер ООО «ЦГБ», Т.И. Терегулов, магистрант
Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450064 г.Уфа ул. Космонавтов, 1
E-mail: GHalitov@cgb.burgaz.ru

Одним из способов, обеспечивающих высокую эффективность добычи углеводородов, является строительство горизонтальных (наклонно-направленных) скважин с удаленным забоем, включая многоствольные скважины. Бурение таких скважин, по большей части, происходит применением телеметрических систем контроля забойных параметров непосредственно в процессе бурения. Основными зарубежными компаниями-разработчиками телеметрических систем, оборудование которых используют при проводке скважин, являются: Schlumberger, Sperry-Sun, Baker Hughes и др. Процесс контроля забойными параметрами уже успело получить общепринятую аббревиатуру (MWD — Measurement While Drilling — «Измерение в процессе бурения» и LWD — Logging While Drilling — «Каротаж в процессе бурения»).

Использование передовых инженерных решений и подходов при разработке телеметрических систем (ТС) воплотились в многообразии компоновок ТС со своими достоинствами и недостатками. Каждый тип ТС прошел периоды становления, усовершенствования и промышленного применения. Характеристики нынешних компоновочных схем ТС позволяют классифицировать их по разным признакам и определять перспективы дальнейшего развития.

Широчайшее применение получили телеметрические системы с гидравлическим каналом связи [4], в котором информация с забоя на поверхность передается гидравлическим сигналом по столбу бурового раствора и расшифровывается.

Применение телеметрических систем способствуют решению ряда важнейших задач при строительстве горизонтальных (наклонно-направленных) и в конечном счете позволяет сократить капитальные и эксплуатационные затраты, тем самым получает особую актуальность.

На протяжении многих лет основным препятствием для практического использования измерений в процессе бурения был канал связи. Он является основным и решающим фактором, так как именно от него зависит конструкция телесистем, компоновка, информативность, надежность, удобство работы, а также условия прохождения сигналов. Диапазон существующих в настоящее время каналов весьма широк, и представлен гидравлическим, электромагнитным, акустическим, электропроводным и др. В результате многолетних исследований и практического использования в реальных условиях бурения широкое применение нашли три канала связи:

-электропроводный;
-гидравлический;
-электромагнитный.

У каждого из этих каналов связи имеются свои преимущества и недостатки. Разнообразие условий бурения, а также экономическая целесообразность определяют каждому каналу связи свою область применения.

Развитие техники и технологии забойных телеметрических систем по большей части определяются проблемами, которые возникают с развитием самой технологии бурения. При использовании турбобуров возникали проблемы, связанны с ее остановкой во время работы, что в дальнейшем привело к необходимости разработки и использования проводного канала (в целях исследования) для передачи информации о частоте вращения турбобура. Далее, применение электробуров, само собой предполагает использование кабельных каналов. [2], [6]. Затем свое развитие получило телеметрическая система с электромагнитным каналом связи. [2], [5]. В 50-х годах необходимость измерения такого важного параметра, как частота вращения турбобура, привело к созданию тахометра с гидравлическим каналом связи.[2,4]

Одним из основных видов ТС, которые используется на сегодняшний день, является ТС с гидравлическим каналом связи за счет ряда преимуществ.

К сожалению, нет серийных конкурентоспособных телеметрических систем с гидравлической связью отечественного производства. И поэтому на Российском рынке существенную долю занимают такие компании как: Schlumberger, Sperry-Sun, Baker Hughes. Некоторые параметры распространенных систем приведены в таблице 1 [1].

Таблица 1

Телеметрические системы и их характеристики

Показатели	Goodata MWD (Halliburton)	Anadrill (Schlumberger)
Длина прибора, м	5,3	9,1(12,2)
Диаметр прибора, мм	100 (170,203)	165 (178,203)
Максимальная рабочая температура, град	150	150
Расчетное давление,МПа	140	140
Диапазон глубин, м	3000	3000
Источник питания	литиевые батареи	автономный турбогенератор
Наземное оборудование	IBM PC	IBM PC
Количество измеряемых параметров	12	7
Канал связи	Гидравлический	Гидравлический

На сегодняшний день в ряде отечественных компаний ведутся работы в области бурения наклонно-направленных и горизонтальных скважин, где применяются ТС с гидравлическим каналом связи собственной разработки, и, надо сказать, многие из них вполне успешно.

Таким образом, по дальности передачи и приема информации с забоя ТС с гидравлическим каналом связи сейчас практически не имеет конкурентов. В то же время, ТС с гидравлическим каналом связи представляет собой сложнейшее устройство и с точки зрения аппаратно-программного обеспечения заложенными в него алгоритмами и с точки зрения прецизионной механики, гидравлики. При

передаче сигнала через гидравлический канал так же есть сложности связанные с помехами разной природы и в том числе от буровых насосов. Наличие таких помех сужают диапазон рабочих частот и делает гидравлический канал медлительным. Дополнительные сложности возникают из-за необходимости учета широкого диапазона расхода и параметров буровых растворов.

Список литературы

1. Абубакиров В. Ф., Буримов Ю. Г., Гноевых А. Н. Межлумов А.О., Близнюков В. Ю. Буровое оборудование ./ Справочник. Том 2: Буровой инструмент.- Москва: ОАО Издательство «Недра», 2003.-494с.
2. Грачев Ю. В., Варламов В. П. Автоматический контроль в скважинах при бурении и эксплуатации. М.: Недра, 1968. 178 с.
3. Молчанов А.А., Абрамов Г.С.. Бескабельные системы для исследований нефтегазовых скважин (теория и практика). /Под общей редакцией А.А. Молчанова– Москва: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003.—450 с.
4. Розенберг Г.Д., Буяновский И.Н. О гидравлическом канале связи в бурении. Нефтяная и газовая промышленность, Сер. стр-во нефт. и газовых скважин на суше и на море. 1992. - №5. - С.41-43.
5. Рукавицин В.Н., Богорад Ю.Д. Контроль забойных параметров в процессе бурения скважин. ВНИИЭ-газпром, 1980.
6. Тер-Хачатуров А.А., Любарский А.П., Фридман М.Е., Грачев Ю.В., Дмитриевский О.А., Фукс В.Л., Фархадов И.Д., Молойчино Б.А. Системы телеметрического контроля глубинных параметров в бурении нефтяных и газовых скважин с электропроводными каналами связи. М. ВНИИОЭНГ, 1971.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ МАТЕРИАЛА НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ FE-TI

Хисамутдинов Р.Ш., студент гр. 4Б91, Мячин Ю.В., ассистент
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
тел.(3822)-444-555
E-mail: Ren_tom@list.ru

Введение

Путем порошковой металлургии, смешивая несколько компонентов, возможно получить совершенно новые материалы. Важную роль в производстве материала играют условия изготовления.

В ранее проведенных исследованиях были установлены следующие условия производства, обеспечивающие наилучшие свойства спеченного материала системы Fe-Ti:

1. Состав для системы Fe:Ti = 95:5% [1];
2. Титан лучше добавлять в состав шихты в виде ферротитана [2];

3. Температура спекания в интервале 1300˚С-1400˚С, время выдержки 1-2 часа, давление прессования 500 МПа [3].

При этом в этих исследованиях использовался ферротитан с низким содержанием титана — 30% и температура спекания находилась в зоне твердофазного спекания.

В данной работе ставиться цель исследовать влияние гранулометрического состава на структуру спеченного материала системы Fe-Ti с ферротитаном с повышенным содержанием титана, 70%, что, согласно диаграмме железо-титан, практически соответствует эвтектике. При этом массовая доля титана в железе также составит 5%, что уменьшит распределение ферротитана по объему железного порошка и увеличит его концентрацию.

Планируется провести две работы: с твердофазным и жидкофазным спеканием, данная работа посвящена жидкофазному спеканию.

Главным критерием при выборе температуры жидкофазного спекания является смачиваемость твердой фазы жидкой. Из исследования [4], в котором, при разных температурах, изучали процессы смачивания и образования промежуточных фаз на границах жидкой фазы ферротитана эвтектического состава (68% Ti, 32% Fe) с твердым железом, видно, что с ростом температуры смачиваемость увеличивается.

При температуре 1270˚С наблюдается полное смачивание эвтектического ферротитана на порошковой железной подложке, из жидкой фазы интенсивно прорастают хорошо ограненные кристаллы. При этом на границе раздела расплав-железо формируются фазы, состав которых отвечает интерметаллическим соединениям TiFe и $TiFe_2$.

Была выбрана температура 1350˚С, которая взята из прошлых исследований [3], т.к. она является оптимальной для исследованного состава, а так же выполняется условие полного смачивания железа ферротитаном. Из диаграммы состояния титан-железо видно, что спекание при температуре 1350˚С будет сопровождаться выпадением только одного интерметаллида $TiFe_2$, т.к. интерметаллид TiFe будет находиться в жидкой фазе.

Материалы и методики исследований

В работе использовали спеченный материал состава Fe:Ti = 95:5% (масс.). Для приготовления шихты использовали железный порошок ПЖ 4.160.26 ГОСТ 9849-86, размер частиц железа составляет 100-160 мкм. Титан вводился в шихту в виде ферротитана марки FeT70 ГОСТ 4761-91 после размола и классификации на следующие фракции: 40-80, 80-100, 100-140, 140-250 и 250-500 мкм.

Формование производили методом холодного двухстороннего прессования на разрывной машине Р-20 при давлении 500 МПа. Спекание проводили в вакуумной электрической печи сопротивления. Температура спекания составляла 1350˚С, время выдержки 1,5 часа. Подготовку образцов для исследований микроструктуры проводили на шлифовальной установке «Нерис» с использованием шлифовальной бумаги различных номеров и абразива Cries. Структуру материала рассматривали на микроскопном комплексе «ЛабоМет-И Вариант 1», а расчеты пористости и зернистости проводили на программно-аппаратном комплексе SIAMS.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлена зависимость усадки образцов после спекания от размера частиц ферротитана. Из данного графика мы видим, что с увеличением размера частиц ферротитана происходит уменьшение усадки образцов, при значениях выше 80 мкм усадка приобретает отрицательные значения, т.е. в этих случаях объем образцов после спекания увеличивается. Исходя из этого графика можно сделать вывод, для того чтобы исключить усадку после спекания необходимо чтобы размер частиц ферротитана составлял примерно 80 мкм.

Ранее было обнаружено, что во время спекания при температурах близких к 1100˚С происходит резкая смена ожидаемой усадки на рост прессовок [4], такое явление было обнаружено во многих системах с ограниченной растворимостью.

По мере увеличения размера частиц ферротитана снижается их общее распределение по всему объему образцов, а, с образованием интерметаллидов, растекание жидкой фазы быстро тормозиться, в результате жидкая фаза в образцах с крупными частицами распределяется локально-неоднородно.

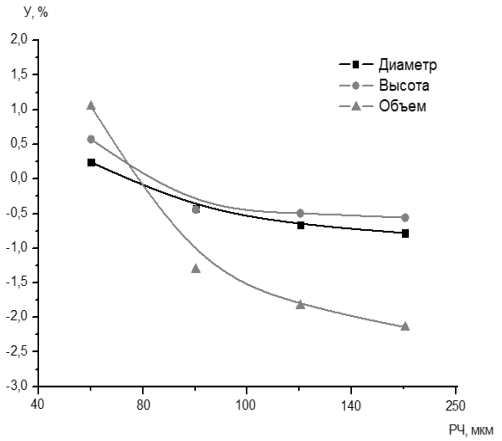


Рис. 1 - Зависимость усадки образцов после спекания по диаметру, высоте и объему от размера частиц ферротитана.

Следовательно, процессы перегруппировки и растворения-осаждения, которые необходимы для уплотнения образцов, протекают в значительно меньшей степени по сравнению с образцами с хорошим распределением ферротитана по объему, а именно с размерами частиц 40-80 и 80-100 мкм.

На рисунке 2 представлена зависимость пористости спеченного материала от размера вводимых в шихту частиц ферротитана. График показывает, что с увеличение размеров частиц ферротитана наблюдается незначительный рост пористости. При размере частиц 40-80 мкм она составляет 20% и при увеличении размера частиц возрастает до 22,5%.

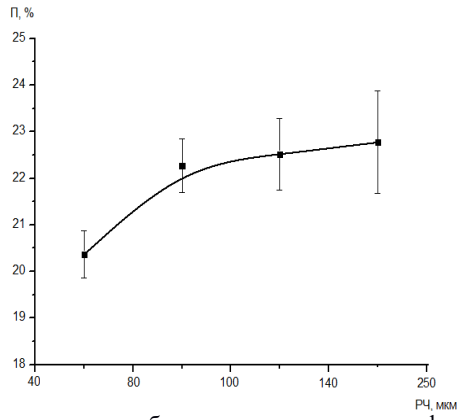


Рис. 2 - Зависимость пористости образцов от размера частиц ферротитана.

На рисунках 3 и 4 представлены фото образцов с мелким и крупным размерами частиц ферротитана. На образце с мелким размером частиц ферротитана наблюдаются множество мелких пор, их размер колеблется от 40 до 100 мкм. На образце с крупным размером частиц ферротитана мы видим уменьшение количества мелких пор и появление крупных, их размер составляет 200-500 мкм. И крупные и мелкие поры равномерно расположены по всему объему в обоих образцах.

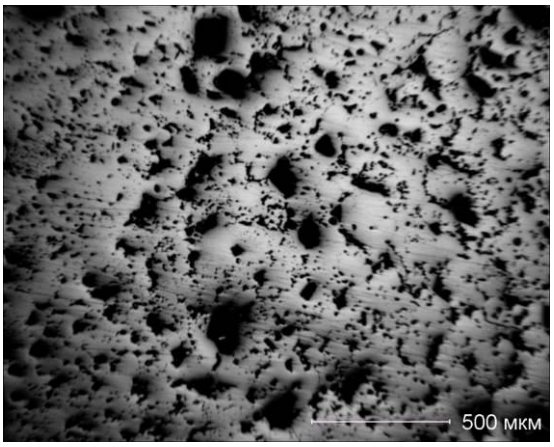


Рис. 3 - Фотография шлифа спеченного образца с размером частиц FeTi 40-80 мкм

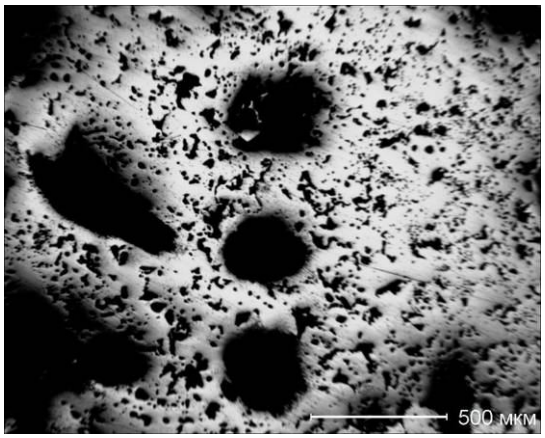


Рис. 4 - Фотография шлифа спеченного образца с размером частиц FeTi 250-500 мкм

При изучении спеченных образцов, не было обнаружено ни одной частицы ферротитана, это можно объяснить полной смачиваемостью железа ферротитаном при температуре 1350˚С.

При размоле в дробилке, частицы ферротитана получили формы с острыми краями. Поэтому на рисунке 4 можно заметить что, большие поры, которые образовались в результате расплавления ферротитана, имеют угловатые формы.

На рисунке 6 изображена зависимость среднего размера зерна от размера частиц ферротитана. Из графика видно, что с увеличением размера частиц ферротитана наблюдается рост зерен в спеченных образцах. Для обеспечения высоких механических характеристик металла следует выбирать мелкий размер частиц ферротитана для получения мелкой зернистости.

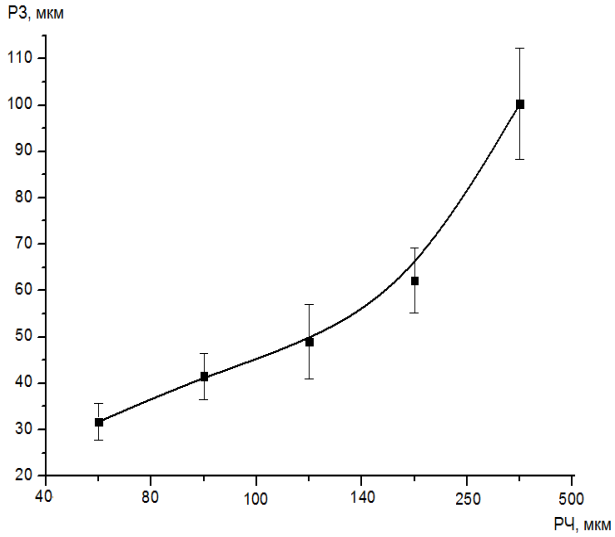


Рис. 6 - Зависимость среднего размера зерна спеченного от размера частиц ферротитана.

Изменение размеров зерен, так же как и в случае с усадкой, связано с распределением ферротитана в образцах. Процессы прорастания новых зерен в образцах с малыми частицами ферротитана проходят по всему объему. В образцах с крупными частицами ферротитана прорастание зерен происходит локально, только вокруг больших пор, поэтому с увеличение размеров частиц ферротитана наблюдается рост зернистости.

Выводы:

1. Средняя пористость образцов составила 20-22,5%, что дает возможность пропитывать будущее изделие маслом с целью повышения антифрикционных характеристик.

2. Установлено что предпочтительным является введение в шихту мелких частиц ферротитана (80 мкм). Образцы, спеченные таким образом, имеют практически нулевую усадку.

3. Для уменьшения зернистости материала также следует ориентироваться на мелкие размеры частиц ферротитана. При таком методе производстве, по всему объему будут протекать процессы кристаллизации интерметаллидов $TiFe_2$.

Список литературы

1. Мячин Ю.В. Исследование механизма изнашивания на мезомасштабном уровне поверхностно-упрочненных компактных и пористых материалов: дис. магист.: защищена 1999г. /Мячин Юрий Владимирович; - Томск, 1999. – с. 81-89.

2. Матренин С.В., Слосман А.И., Мячин Ю.В. Электроразрядное спекание железо-титанового антифрикционного сплава. //Известия Томского политехнического университета, 2005. - т.308 - № 4. - с. 74-77.

3. Мячин Ю.В., Панькова М.Ю. Исследование влияния условий прессования и спекания на структуру спеченного материала системы Fe-Ti. // Новые материалы. Создание, структура, свойства-2011: Труды XI Всероссийской школы-семинар с международным участием - г. Томск, ТПУ, 14-16 июня 2011 г.: Изд. ТПУ, 2011. – с. 176-179.

4. Кивало Л.И., Григоренко Н.Ф., Скороход В.В. Контактное взаимодействие между жидкой и твердой фазами в дисперсной системе титан-железо // Пор. мет. 1988.-N9.-с. 25-28.

РАЗРУШЕНИЕ БУРИЛЬНЫХ ТРУБ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АГРЕССИВНОЙ СРЕДОЙ

Р.Ф. Хусаинова, магистрант.
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ramilia_89@inbox.ru

Насосно-компрессорные трубы (НКТ), изготавливаемые из феррито-перлитных сталей с содержанием углерода 0,30-0,35%, эксплуатируются в сложных условиях взаимодействия с агрессивной средой при растягивающих напряжениях, обусловленных собственным весом колонны. При этом особую роль в понижении ресурса работы играет не только химический состав флюида, влияющий на интенсивность развития процесса коррозии, но и возникновение наряду со статической нагрузкой воздействия динамического характера. Последнее может спровоцировать «взрыв» трубы в локальном ее объеме, что повлечет за собой серьезные технологические проблемы. В настоящей работе исследовали последствий такого комплексного воздействия сероводородной коррозии и связанной с нею деградации металла насосно-компрессорной трубы, и удара, имевшего место при эксплуатации на одном из месторождений Западно-Сибирского региона.

В качестве материала для исследований использовали фрагменты разрушенной насосно-компрессорной трубы диаметром 73 мм и толщиной стенки 5,5мм, изготовленной из низколегированной малоуглеродистой стали 35Г2. На внешней и внутренней поверхности фрагментов имелись продукты взаимодействия металла трубы с жидкостью, проникавшей в трубное и затрубное пространство (рис.1). Изучали особенности механизма разрушения металла трубы, обусловленного процессом коррозии в атмосфере влажного сероводорода и связанной с ней деградации структуры и механических свойств металла трубы. Исследования проводили на современном оборудовании с применением многофункционального программного обеспечения. Интерес к проведению настоящего исследования вызван тем, что разрушение трубы произошло в зоне распространения многолетнемерзлых пород толщиной более 30 метров, т.е. в условиях дополнительного влияния на скорость коррозии температуры и давления. Этот вопрос в литературе исследован недостаточно.

В обычных условиях эксплуатации при воздействии только статической нагрузки нарушение работоспособности трубы обычно происходит из-за потери геометрических размеров вследствие коррозии. Появление динамической нагрузки вносит значительные изменения в характер разрушения – реализуется «взрыв» металла в некотором локальном участке трубы с отделением фрагментов различной длины. Такое воздействие на трубу, подвергавшуюся определенное время влиянию агрессивной среды, может оказать хлопок скопившегося газа, превышение давления при удалении гидратной пробки и т.д. Масштаб разрушения будет зависеть от

глубины проникновения коррозии в стенки трубы и от силы внешнего удара. Изучали особенности механизма разрушения «взрывом» насосно-компрессорной трубы, проработавшей определенное время в среде влажного сероводорода на одном из месторождений Западной Сибири.

Рис.1. Вид разрушенной трубы

Таблица 1.

Химический состав материала трубы

Элемент	Концентрация, вес.%		
	а	б	в
углерод	0,34	0,35	0,32
кремний	0,50	1,39	0,44
фосфор	0,008	0,032	0,04
сера	0,477	1,660	0,02
хром	0,09	0,22	0,15
марганец	1,40	1,44	1,39
железо	остальное	остальное	остальное
никель	0,06	0,16	0,10
медь	0,11	0,36	0,19
молибден	0,02	0,02	0,02

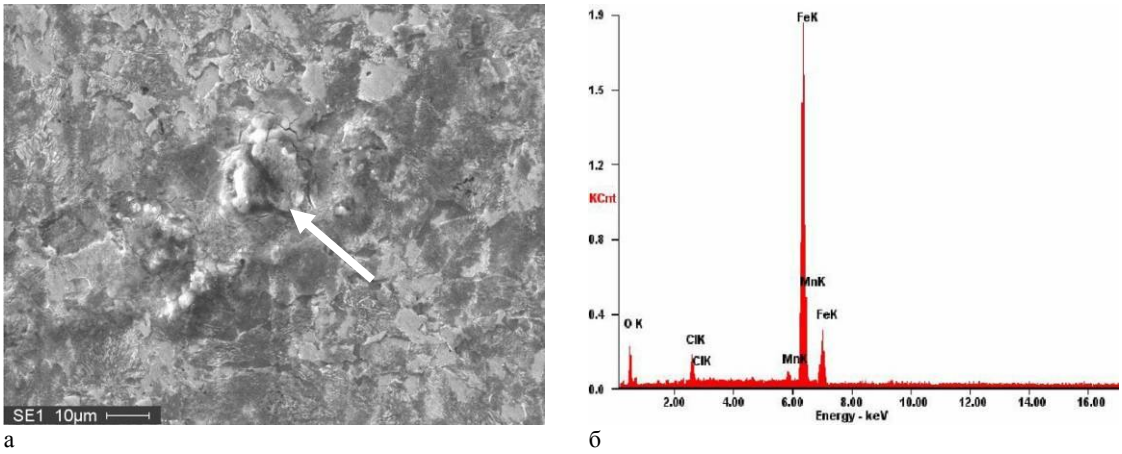
В таблице 1 приведены результаты исследования элементного состава металла поверхностного слоя разрушенной трубы (б), в сечении стенки (а) и требуемого ГОСТ 633-80 (в). Из приведенных данных следует, что в процессе эксплуатации трубы произошли значительные отклонения от заданного химического состава по ряду элементов. В первую очередь, это повышение содержания серы, марганца и фосфора, при этом содержание серы на поверхности трубы возросло более чем в 8 тыс. раз, а в сечении трубы более чем в 2 тыс. раз[1]. Наблюдаемая тенденция свидетельствует об интенсивном протекании процесса взаимодействия металла с влажным сероводородом окружающей среды, проникновения серы и водорода вглубь материала по суммарной реакции [2]:

$$Fe + H_2S \rightarrow FeS + 2H \rightarrow FeS + H_2\uparrow. \quad (1)$$

Проникновение водорода в металл трубы облегчается образованием сульфидов железа на поверхности, задерживающих рекомбинацию атомарного углерода. Концентрация сероводорода в окружающей среде оказывает влияние на

процесс сероводородной коррозии, что следует из приведенного уравнения и экспериментально подтверждается исследованием морфологии поверхностного слоя металла. Известно, что при коррозионном растрескивании, протекающем при комнатной температуре, трещины обычно расположены перпендикулярно направлению растягивающих напряжений. Однако при низких температурах трещины могут распространяться и под углом к внешним растягивающим напряжениям и зарождаться в месте появления водородных пузырей [2]. Комплексное воздействие предельных растягивающих напряжений и низкой температуры окружающей среды способствует быстрому зарождению и распространению поверхностных трещин.

На рисунке 2 показаны микрофотографии и элементный состав металла в месте образовавшейся поры. Микроструктурный анализ показал наличие в ней большого количества кислорода, хлора и других элементов, не характерных для стали. Это подтверждает присутствие в пластовой воде сероводорода, кислорода и других соединений. Следует отметить, что одновременное присутствие сероводорода и кислорода считается наиболее неблагоприятным для углеродистых сталей, причем при увеличении парциального давления газов коррозионная активность их возрастает [5].



а б

Рис. 2. Область разрыхления (указана стрелкой) в металле трубы (а); рентгеновский спектр данной области (б).

Наиболее опасным следствием повышенного содержания водорода в металле является снижение его пластических свойств, известное как «водородная хрупкость» [3,5]. О механизме такого влияния водорода в литературе нет единого мнения. В сталях он проявляется в том, что снижение пластических свойств металла не всегда сопровождаются изменением картины излома: это явление можно наблюдать как при обычном «ямочном» характере разрушения, так и наличии в изломе признаков внутрикристаллитного скола[6]. Появление признаков хрупкого разрушения связано с переходом ямочного характера излома к фасеточному, при этом размер фасеток часто совпадает с размерами ферритного зерна или блоков перлита. По размеру фасеток скола и по строению их границ можно судить о том, чем было вызвано охрупчивание металла: ростом зерна при перегреве стали или выделением хрупких фаз на периферии зерен. Иногда присутствуют оба эти признака. Роль приложенной динамической нагрузки в данном случае состояло в

ускорении разрушения путем развития и быстрого распространения поверхностных и внутренних дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сизова О.В., Колубаев А.В., Хусаинова Р.Ф. Сероводородная коррозия феррито-перлитной стали.// Ежемесячный научный журнал «Известия высших учебных заведений. ФИЗИКА» выпуск 5/2, 2012.
2. Карпенко Г.В., Василенко И.И. Коррозионное растрескивание сталей. – Изд-во «Техника», Киев. -1971.-172с.
3. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия. -1985.- 215с.
4. Edward C. Creco, William B. Wreit. Corrosion of Jron an H_2S-CO_2-H_2O system // Corrosion.- 1982.- V.18, N3.-p.119-124.
5. Нельсон Г.Г. Водородное охрупчивание. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов. – М.: Металлургия. – 1988. – с.256-333.
6. Ежов А.А., Герасимова Л.Л., Каток А.М. Изломы конструкционных сталей // МиТОМ, - 2004. - №4. – с.34-39.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСИЛИЯ ЗАЦЕПЛЕНИЯ КОНИЧЕСКОЙ ПЕРЕДАЧИ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ТЕЛАМИ КАЧЕНИЯ

А.В. Черемнов, Ф.Р. Алиев, Ан И-Кан, д.т.н., проф.
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-123-456
E-mail: arsenij85@sibmail.com
А.С. Ильин
ООО «Сибирская машиностроительная компания»
634040, Россия, г. Томск, ул. В.С. Высоцкого, 28, стр. 2, тел. (3822)-633-819
E-mail: simaco@mail.tomsknet.ru

Выполненный обзор литературы по зубчатым передачам с промежуточными телами качения (ПТК) позволяет сделать вывод о том, что в отечественной литературе крайне мало материала, относящегося к передачам с промежуточными телами качения. В основном рассматриваются планетарные передачи на основе передач с ПТК и параллельными осями. Еще меньше материалов о пространственных передачах с ПТК. Имеются только описания конструкций механизмов с пространственным зацеплением. Теоретических разработок, касающихся этих передач, которые можно было бы использовать для их проектирования и изготовления, в отечественной литературе не найдено.

Одним из основных критериев, позволяющих оценить несущую способность передачи, является контактное напряжение. Для оценки контактных напряжений, возникающих в конической передаче с ПТК [1,2] необходимо определить усилия, возникающие в зацеплении колес.

Полагаем, что при отсутствии сил трения усилия между зубьями направлены нормально к их рабочим поверхностям. Скольжение профилей вызывает возникновение сил трения, в связи с чем векторы усилий отклоняются от нормали к профилям, образуя с нею угол, равный углу трения. Величина этого угла мала и поэтому, пренебрегая влиянием сил трения, полагаем, что вектор силы направлен вдоль общей нормали, восстановленной к профилю зуба.

При передаче движения со стороны шестерни на промежуточное тело качения действует сила $\mathbf{F}_1$ при этом в точке контакта промежуточного тела качения с зубчатым колесом возникает сила $\mathbf{F}_2$, рис. 1. Указанные силы равны между собой по модулю, действуют вдоль одной прямой, но направлены в противоположные стороны

$$\mathbf{F}_1 = -\mathbf{F}_2 .$$

Под действием сил F1 и F2 промежуточное тело качения испытывает напряжение сжатия. В результате возникают внутренние напряжения, которые можно представить в виде сосредоточенных сил, рис. 2. При этом выполняется условие

$$\mathbf{F}_1 - \mathbf{N} = \mathbf{F}_2 - \mathbf{N} = 0 .$$

Таким образом, взаимодействие промежуточного тела качения с зубчатыми колесами можно рассматривать независимо друг от друга.

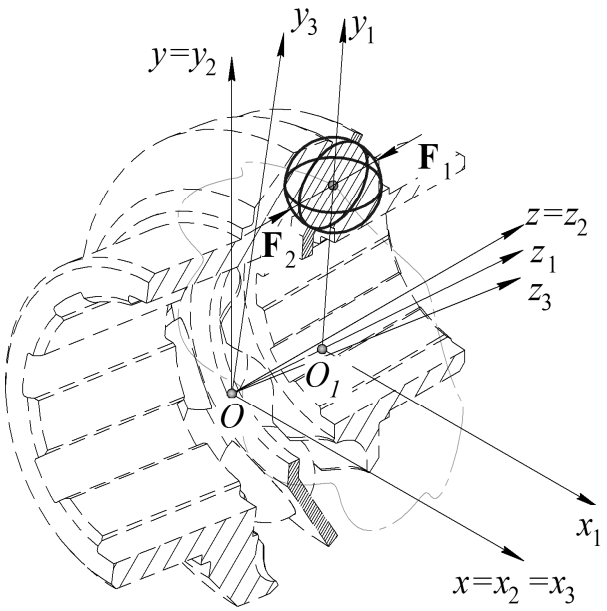


Рис. 1. Усилия в зацеплении конической передачи с промежуточными телами качения

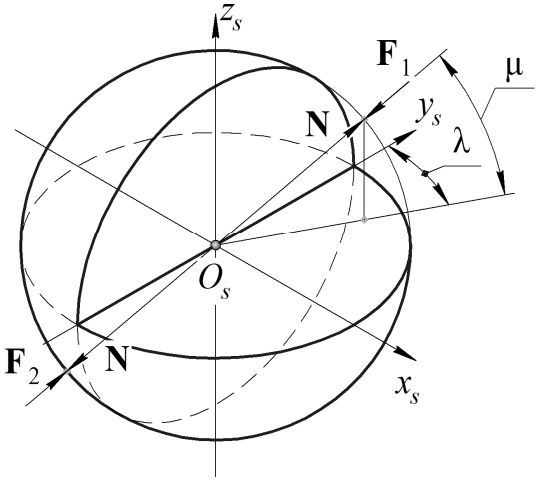


Рис. 2. Внутренние усилия

Рассмотрим силовое взаимодействие промежуточного тела качения с профилем шестерни, рис. 3.

Со стороны зубчатого колеса, на шестерню посредством промежуточного тела качения действует сила $\mathbf{N}=\mathbf{F}_2$. Момент, создаваемый силой относительно начала координат O, неподвижной системы $S(x, y, z)$, определяется выражением [3]

$$\mathbf{m}_O(\mathbf{N}) = \overline{OO}_s \times \mathbf{N},$$

здесь $\overline{OO}_s$ – радиус-вектор; $\mathbf{N}$ – вектор силы.

Для проведения вычислений и упрощения расчетов установим три подвижные системы координат $S_1(x_1, y_1, z_1)$, $S_2(x_2, y_2, z_2)$ и $S_3(x_3, y_3, z_3)$ связанные с сепаратором, шестерней и колесом соответственно.

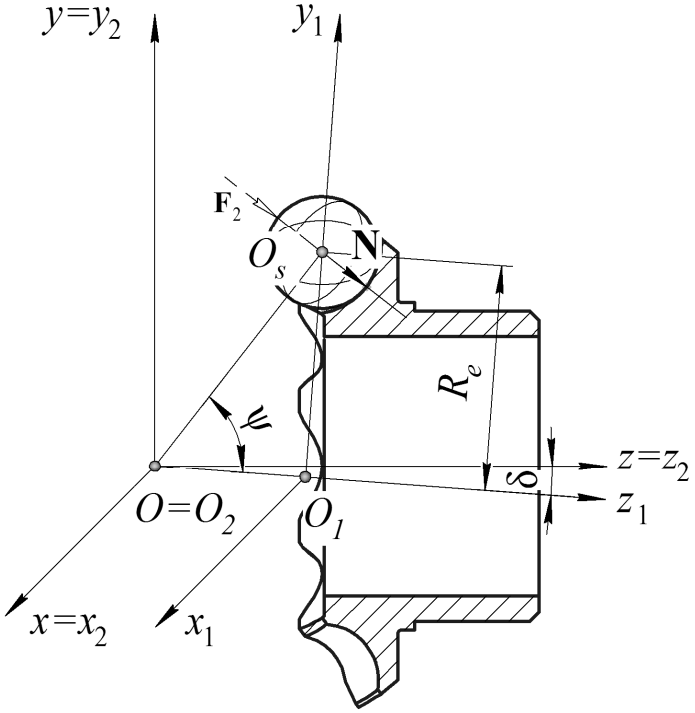


Рис. 3. Силовое взаимодействие элементов передачи

Как отмечалось выше, вектор силы направлен вдоль общей нормали, восстановленной к профилям зубчатых колес. В системе координат $S_s(x_s, y_s, z_s)$, рис. 2, связанной с телом качения, вектор силы определится выражением

$$\mathbf{N}_S = N\cos\mu\sin\lambda\,\mathbf{i}_S + N\cos\mu\cos\lambda\,\mathbf{j}_S + N\sin\mu\,\mathbf{k}_S. \qquad (1)$$

Радиус-вектор $\overline{OO}_s$ в системе координат $S_s(x_s, y_s, z_s)$ определится уравнением, рис. 3,

$$\overline{OO_S} = h\cos\psi\,\mathbf{k}_S.$$

Тогда, в системе координат $S_s(x_s, y_s, z_s)$ момент силы определяется вектором

$$\mathbf{m}_O(\mathbf{N})_S = -Nh\cos\mu\cos\lambda\cos\psi\,\mathbf{i}_S + Nh\cos\mu\sin\lambda\cos\psi\,\mathbf{j}_S,$$

или в матричной форме

$$\tilde{m}_O(N)_S = \begin{pmatrix} -Nh\cos\mu\cos\lambda\cos\psi \\ Nh\cos\mu\sin\lambda\cos\psi \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

При решении практических задач, удобнее пользоваться значениями момента, связанными с зубчатыми колесами. Определим выражение для момента силы в системе координат S_2 (x_2, y_2, z_2), рис. 1,

$$\tilde{m}_O\left(N\right)_2 = \tilde{A}_{2S}\tilde{m}_O\left(N\right)_S, \qquad (2)$$

где $\tilde{A}_{2S}$ - матрица перехода от системы координат S_s (x_s, y_s, z_s) к S_2 (x_2, y_2, z_2)

$$\tilde{A}_{2S} = \tilde{A}_{20}\tilde{A}_{01}\tilde{A}_{1S}.$$

Запишем промежуточные матрицы перехода. Матрица перехода из S_s (x_s, y_s, z_s) в S_1 (x_1, y_1, z_1), рис. 3, примет вид

$$\tilde{A}_{1s} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\psi & \sin\psi & R_e \\ 0 & -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Переход от системы координат S_1 (x_1, y_1, z_1) к S_0 (x_0, y_0, z_0) примет вид

$$\tilde{A}_{10} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_1 & \cos\delta\sin\varphi_1 & -\sin\delta\sin\varphi_1 & 0 \\ -\sin\varphi_1 & \cos\delta\cos\varphi_1 & -\sin\delta\cos\varphi_1 & 0 \\ 0 & \sin\delta & \cos\delta & -h \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Здесь φ_1 – угол поворота сепаратора, δ – угол пересечения осей вращения сепаратора и шестерни.

Матрица перехода от системы координат S_0 (x_0, y_0, z_0) к S_2 (x_2, y_2, z_2)

$$\tilde{A}_{20} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_2 & \sin\varphi_2 & 0 & 0 \\ -\sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

где φ_2 – угол поворота шестерни.

В связи с большим объемом промежуточных вычислений окончательно приводим интересующую нас проекцию крутящего момента, рассчитанного по зависимости (2), на ось z_2 системы координат S_2 (x_2, y_2, z_2), связанной шестерней

$$\mathbf{m}_O\left(\mathbf{N}\right)_{z_2} = T = -h(N\sin\varphi_1\sin\delta\cos\psi\cos\mu\cos\lambda - N\cos^2\psi\cos\mu\sin\lambda\cos\varphi_1\sin\delta -$$

$$-N\cos\psi\sin\psi\cos\mu\sin\lambda\cos\delta + \cos\varphi_1\sin\delta\,\mathrm{tn}\,\psi - \cos\delta).$$

Решая данное уравнение относительно N устанавливаем зависимость силы зацепления от крутящего момента T.

$$F = N = \frac{\frac{T}{h} + \cos\varphi_1\sin\delta\,\mathrm{tg}\,\psi - \cos\delta}{\cos\psi\cos\mu\left(\sin\varphi_1\sin\delta\cos\lambda - \cos\psi\sin\lambda\cos\varphi_1\sin\delta - \sin\lambda\sin\psi\cos\delta\right)}.$$

Из полученного выражения видно, что сила зацепления не зависит от угла поворота шестерни.

Таким образом, получено выражение, позволяющее определить усилие в зацеплении конической передачи с ПТК через значение крутящего момента и основные геометрические параметры передачи.

Список литературы

1. Дисферическая передача свободного качения: Пат. 2011106690/11; Заявлено 22.02.2011; Опубл. 27.07.2012, Бюл. № 21.
2. Черемнов А.В., Ан И-Кан, Ивкина О.П. Синтез пространственной передачи с промежуточными телами качения с улучшенными качественными характеристиками // Известия Томского политехнического университета. - 2012 - Т. 321, - № 2 - С. 26 – 30.
3. Меркин Д.Р. Алгебра свободных и скользящих векторов. – М.: Физматгиз, 1962. – 164 с.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СВАРКИ С ДВУХСТРУЙНОЙ ГАЗОВОЙ ЗАЩИТОЙ НА СВОЙСТВА И ГЕОМЕТРИЮ ШВА

Чинахов Д.А., к.т.н., доцент
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского Томского политехнического университета
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская 26, тел. +7(38451) 6-53-95
E-mail: chinakhov@tpu.ru

Легированные стали обладают высоким комплексом эксплуатационных свойств и используются для производства ответственных сварных конструкций [1, 2]. Они обеспечивают высокую прочность конструкции при одновременном снижении ее металлоемкости. Однако под воздействием термического цикла сварки в зоне термического влияния (ЗТВ) сварных соединений формируются закалочные структуры, характеризующиеся большими значениями твердости при низких значениях вязкости. Поэтому на ЗТВ приходится наибольшая доля, образующихся в процессе сварки, холодных трещин [3].

Существуют различные пути повышения эксплуатационных свойств сварных соединений из легированных сталей и их сопротивления образованию холодных трещин при сварке. Например, уменьшить уровень высокотемпературной химической микронеоднородности (ВХМН), структурной и механической неоднородности в зоне сплавления и металле сварного шва можно за счет интенсивного перемешивания электродного металла с основным [4]. Лучшему перемешиванию электродного металла с основным способствует увеличение времени пребывания металла сварочной ванны в жидком состоянии, но в тоже время увеличивает вероятность насыщение металла шва водородом, что приводит к его охрупчиванию [1]. Сократить время пребывания металла сварочной ванны в жидкой фазе и одновременно увеличить скорость его перемешивания можно при помощи импульсно-динамических воздействий, например, управления переносом электродного металла в сварочную ванну [5–7] или управления воздействием газо-защитной средой [8–10].

Цель работы – определить влияние параметров сварки плавящимся электродом с двухструйной газовой защитой на свойства и геометрию шва однопроходных сварных соединений из стали 30ХГСА.

Механизированную однопроходную сварку пластин из стали 30ХГСА размером 150х300 мм толщиной 8 мм сварочной проволокой Св-08Г2С диаметром

1,2мм в CO_2 выполняли стационарной дугой с двухструйной газовой защитой без предварительного подогрева и последующей термообработки. Управляемые параметры варьировали в соответствии с матрицей планирования (табл. 1). Напряжение дуги $U_д$ = 26…27 В, скорость сварки $V_{св}$ = 25…26 см/мин. Источник питания ВСЖ–303 У3.I, автоматическая сварочная головка ГСП–2, блок управления автоматической сваркой БАРС–2Б.

Таблица 1

Матрица планирования полного факторного эксперимента

Наименование управляемого параметра	№ опыта							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1. Расход защитного газа Q, л/мин (± 0,5)	15	20	15	20	15	20	15	20
2. Вылет электродной проволоки L, мм (± 0,5)	8	8	14	14	8	8	14	14
3. Сварочный ток $I_{св}$, А (± 2)	170	170	170	170	200	200	200	200

Распределение микротвердости в сечении сварных соединений измеряли по линиям расположенным на расстоянии 2, 4, 6 мм от верхней поверхности сварных образцов на микротвердомере Duramin-5 (рис. 1, 2).

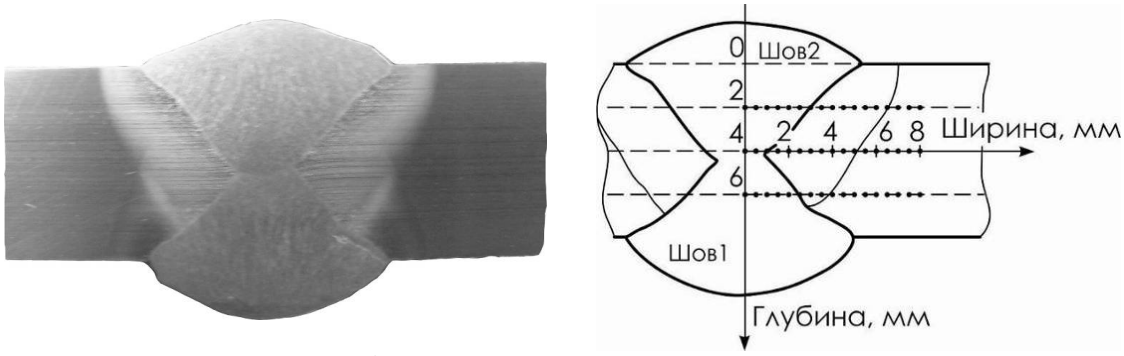


Рис. 1. Макрошлиф и схема измерения микротвердости сварных образцов

Анализ распределения микротвердости в сечениях сварных соединений показал, что наблюдается увеличение микротвердости в ЗТВ, особенно на расстоянии Y=2 мм от верхней поверхности образцов. Значение микротвердости по центру металла шва всех образцов примерно одинаковое и оставляет около 300-330 Н, которое также примерно совпадает с микротвердостью основного металла около 270-300 Н.

Для установления зависимости микротвердости ЗТВ однопроходных сварных соединений из стали 30ХГСА от управляемых параметров режима сварки (Q, L, $I_{св}$) взяли максимальные значения микротвердости по обе стороны от оси шва по линии Y=2 мм. Управляемые параметры в зависимостях представлены в виде безразмерных величин (x_1 – Q, x_2 – L, x_3 – $I_{св}$), изменяющихся в диапазоне от –1 до +1 (относительная погрешность вычислений не превышает 8 %):

$$H\max_2(30ХГСА_o) = 568{,}1 - 31\cdot x_2 - 17{,}688\cdot x_1\cdot x_2 + 26{,}563\cdot x_2\cdot x_3 \quad (1)$$

№ ОПЫТА	МИКРОТВЕРДОСТЬ, Н

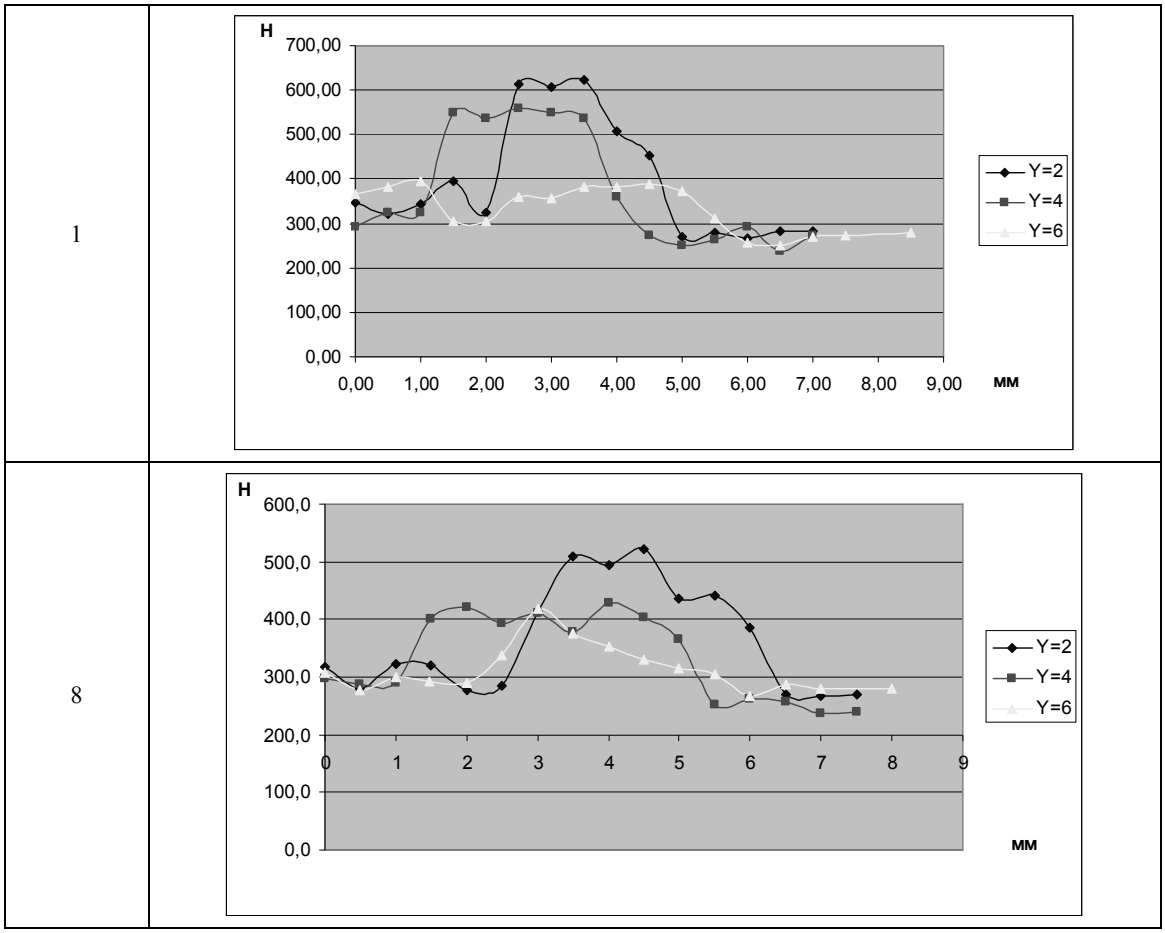


Рис. 2. Распределение микротвердости в сечениях сварных соединений, полученных по режимам сварки 1 и 8 опытов матрицы планирования ПФЭ

Результаты исследования распределения микротвердости в сечении сварных соединений из стали 30ХГСА показали, что максимальное значение микротвердости ЗТВ зависит от вылета электрода. Уменьшение вылета электрода приводит к увеличению пика микротвердости. Это можно объяснить повышением плотности и скорости истечения защитного газа (при одном и том же расходе), что приводит к возрастанию скорости охлаждения металла под сварочным соплом и, соответственно, увеличению микротвердости в ЗТВ [11].

Микроструктура зон сварных соединений, полученных по режимам сварки 1 и 8 опытов матрицы планирования ПФЭ (табл. 1), представлена на рисунке 3.

Анализ микроструктуры в комплексе с анализом распределения микротвердости показал, что выбранные управляемые параметры режима сварки (Q, L, $I_{св}$) сильно влияют на микроструктуру сварного шва и ЗТВ, а также на ее протяженность.

На полученных сварных образцах провели измерение геометрических размеров сварных швов (E – ширина шва, g – усиление шва, h – глубина проплавления) (табл. 2).

Таблица 2

Осредненные геометрические размеры сварных швов

№ опыта	E, мм	g, мм	h, мм
1	9	2	4

2	9,5	2,5	3
3	9	2,5	3,5
4	10	2,5	3,5
5	9,1	3	4
6	11	2,5	3,5
7	9	3	4
8	10	2,5	3,5

По результатам исследований были разработаны многофакторные зависимости геометрических размеров однопроходных сварных швов (E, g, h) от управляемых параметров сварки в условиях двухструйной газовой защиты, в которых управляемые параметры представлены в виде безразмерных величин (x_1 – Q, x_2 – L, x_3 – $I_{св}$), изменяющихся в диапазоне от –1 до +1. Относительная погрешность вычислений не превышает 10 %:

1. Регрессионная зависимость ширины сварного шва (мм) от управляемых параметров.

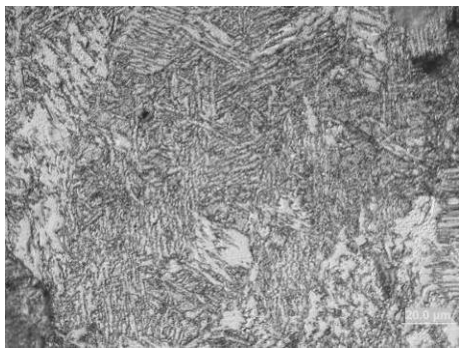
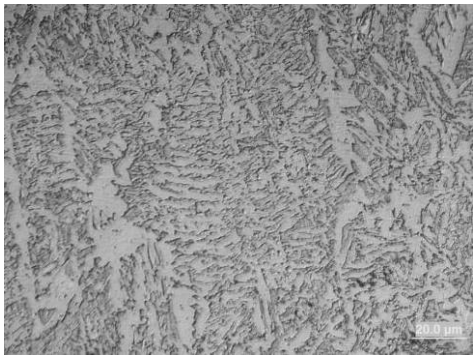
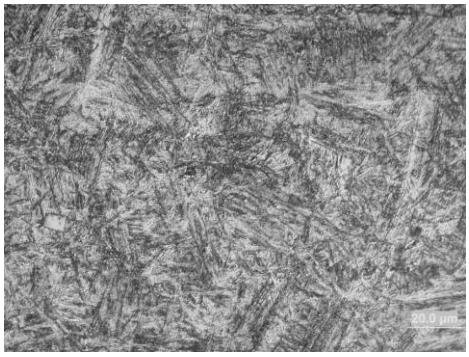
$$E = 9{,}6 + 0{,}55 \cdot x_1 + 0{,}2 \cdot x_3 + 0{,}175 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0{,}2 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0{,}175 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (2)$$

2. Регрессионная зависимость усиления сварного шва (мм) от управляемых параметров.

$$g = 2{,}523 + 0{,}181 \cdot x_3 - 0{,}188 \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (3)$$

3. Регрессионная зависимость глубины проплавления сварного шва (мм) от управляемых параметров.

$$h = 3{,}6 - 0{,}225 \cdot x_1 + 0{,}15 \cdot x_3 + 0{,}15 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0{,}15 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (4)$$

Участок	1	8
шов		
ЗТВ 3мм от оси шва		

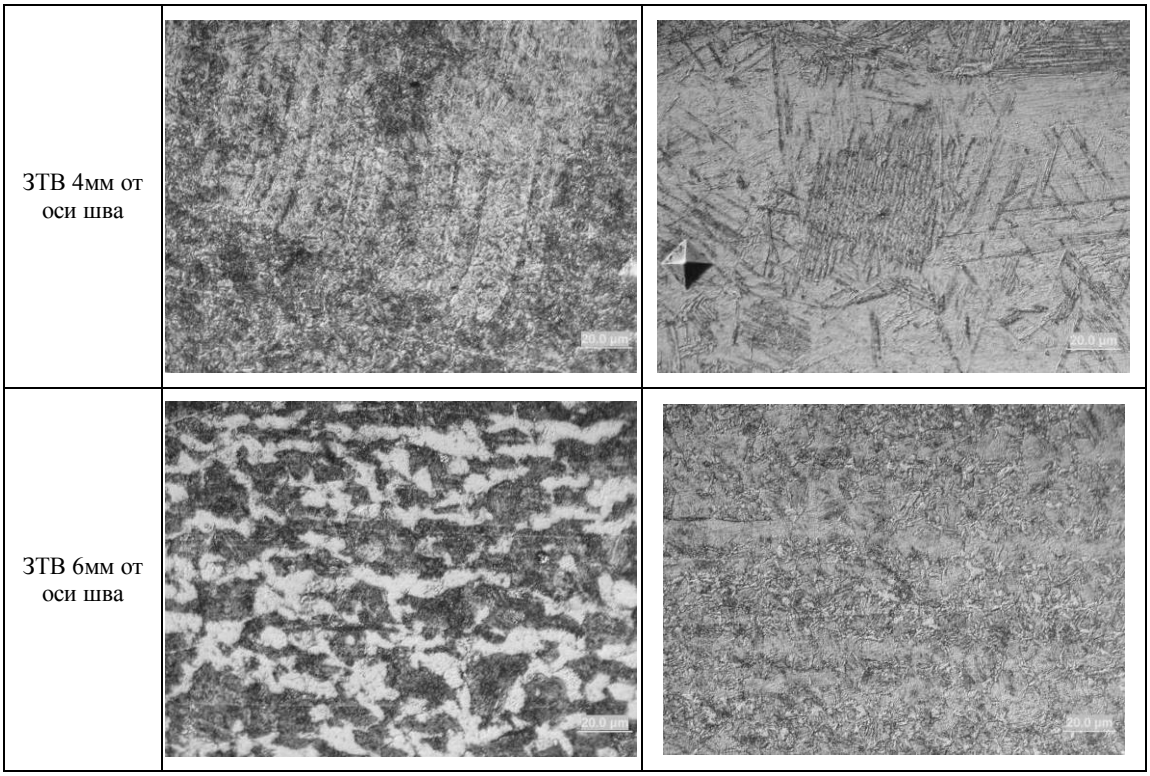


Рис.3. Микроструктура в зонах сварных соединений, полученных по режимам сварки 1 и 8 опытов матрицы планирования ПФЭ, по линии Y=2мм

Значительное влияние на все геометрические размеры однопроходных сварных швов (E, g, h) соединений из стали 30ХГСА (в условиях данного опыта) оказывает сварочный ток, расход защитного газа и их совместное действие, а также совместное действие трех факторов одновременно (Q, L, $I_{св}$). Также отмечено значительное влияние вылета электрода в сочетании с расходом защитного газа и сварочным током на ширину шва и глубину проплавления.

Установлено, что газодинамическое воздействие при сварке с двухструйной газовой защитой оказывает значимое влияние на структурно-фазовое состояние, распределение микротвердости в поперечном сечении сварных соединений и геометрию сварного шва, т.е. позволяет управлять эксплуатационными свойствами сварных соединений из легированных сталей склонных к закалке.

Список литературы

1. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение. 1990. – 528 с.
2. Сварка и свариваемые материалы: В 3-х т. Т. 1. Свариваемость материалов: справ. изд. / под ред. Э.Л. Макарова. – М.: Металлургия, 1991 – 528 с.
3. Чинахов Д.А., Сараев Ю.Н., Федько В.Т., Брунов О.Г. Сравнительный анализ способов дуговой сварки закаливающихся сталей в щелевую разделку // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309 – № 2. – С. 192–195.

4. Елагин В.П., Снисарь В.В., Савицкий М.М., Гордань Г.Н., Васильев В.Г., Дорошенко Л.К. Химическая и структурная неоднородности в зоне сплавления низкоуглеродистой стали с аустенитным швом при сварке в защитных газах / Автоматическая сварка. 2001. № 4. С. 8-13.
5. Ленивкин В.А., Дюргеров Н.Г., Сагиров Х.Н. Технологические свойства сварочной дуги в защитных газах. М.: Машиностроение. – 1989. – 264 с.
6. Патон Б.Е., Воропай Н.М., Бучинский В.Н. и др. Управление процессом дуговой сварки путем программирования скорости подачи электродной проволоки // Автоматическая сварка. – 1977. – № 1. – С. 1–5.
7. Потапьевский А.Г. Сварка в защитных газах плавящимся электродом. М.: Машиностроение. – 1974. – 240 с.
8. Федько В.Т., Киянов С.С., Шматченко В.С., Сапожков С.Б. Применение двухструйных сопловых устройств для сварки в среде защитных газов / Автоматизация и современные технологии. 2003. № 3. С. 12-18.
9. Штрикман М.М., Павлов А.С., Сабанцев А.Н., Егоров В.Н. Дуговая сварка с воздействием на сварочную ванну направленных газоструйных потоков / Сварочное производство. 1999. № 12. С. 3-6.
10. Чинахов Д.А. Роль газодинамического воздействия струи защитного газа на процессы сварки плавящимся электродом: монография / Д.А. Чинахов; Юргинский технологический институт. − Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. − 151 с.
11. Чинахов Д.А., Давыдов А.А. Влияние технологических параметров сварки плавлением на распределение микротвердости в соединениях из стали 30ХГСА // Сборник трудов Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении»/ ЮТИ ТПУ. − Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. − С. 53-56.

ТАХОМЕТРИЯ ЧАСТОТЫ ДВИГАТЕЛЯ БУРИЛЬНЫХ МАШИН

П.Г. Юровский, студент группы 2Е01
Научный руководитель: Мартюшев Н.В., доц. каф. МТМ ИФВТ ТПУ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Прогрессивным направлением в развитии машин и механизмов ударного действия является создание силовых импульсных систем с гидравлическим приводом [2]. Исследования вращательного бурения, режущим инструментом с наложением на него высокоэнергетических упругих колебаний, показали возможность в 2-2,5 раза интенсифицировать процесс разрушения горных пород, в 1,5-2 раза повысить износостойкость режущего инструмента, на 2-3 категории крепости пород по шкале проф. М.М. Протодьяконова расширить область эффективного применения вращательного бурения скважин при повышении производительности труда на 40-70 % [3].

Учитывая эти обстоятельства, разработан гидроимпульсный силовой механизм, который может быть использован вместо ударных узлов бурильных машин вращательно-ударного действия, либо в качестве источника

высокоэнергетических направленных упругих колебаний для бурильных машин вращательного действия.

Импульсы давления жидкости формируются следующим образом. При работе гидропульсатора, плунжер совершает возвратно-поступательное движение, при этом создаются импульсы давления жидкости, которые передаются в гидроцилиндр. Так как гидроцилиндр поджат упругой силой, происходит его раскачка вместе с инерционной массой m. При этом происходит периодическое преобразование кинетической энергии массы m в потенциальную энергию деформированной системы жидкости и рукава – повышению давления в системе и обратно. При режиме работы системы близкого к резонансному, возникают импульсы давления значительной величины, которые через поршень и буровую штангу передаются на обрабатываемую среду.

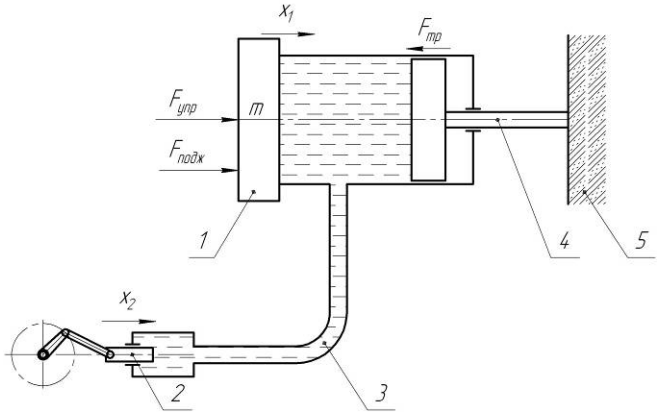


Рис. 1. Модель гидроимульсного механизма:1 – гидроцилиндр с активной массой; 2 – плунжер; 3 – рукав высокого давления (РВД); 4 – бурильный инструмент; 5 – разрушаемая порода

Для вывода уравнений, описывающих данную систему, полагаем, что между двумя следующими друг за другом силовыми импульсами, гидроцилиндр неподвижен. Вводим следующие обобщенные координаты: x1 – координата перемещения корпуса гидроцилиндра; x2 – координата перемещения плунжера (рис. 1).

Учитывая принятые допущения, дифференциальное уравнение движения гидроцилиндра можно представить в виде:

$$m\frac{d^2x_1}{dt^2} + k_{\text{ТР}}\frac{dx_1}{dt} + c\,x_1 = F_{\text{ПОДЖ}} - p\,S_{\text{ГЦ}}, \quad (1)$$

где m – масса, прикрепленная к корпусу гидроцилиндра; $k_{\text{ТР}}$ – коэффициент трения между поршнем и гидроцилиндром; c – жесткость пружины; p – давление в гидроцилиндре; $F_{\text{подж}}$ – постоянное усилие поджима; $S_{\text{ГЦ}}$ – площадь поршня гидроцилиндра.

Уравнение расходов:

$$S_{\text{ГЦ}}\frac{dx_1}{dt} + S_{\text{ПЛ}}\frac{dx_2}{dt} = C_V\frac{dp}{dt}, \quad (2)$$

где $S_{\text{пл}}$ – площадь плунжера, c_v – коэффициент упругости гидросистемы, определяющий расход на деформацию элементов гидросистемы и сжимаемость жидкости.

Основным деформируемым элементом, в данном случае, будет рукав высокого давления, деформациями гидроцилиндра и плунжера можно пренебречь.

Коэффициент упругости для рукавов высокого давления рассчитывается по формуле:

$$C_V = \frac{V_{\text{РВД}}}{E_{\text{ПР}}},$$

где $V_{\text{РВД}}$ – объем рукавов высокого давления, $E_{\text{ПР}}$ – приведенный модуль упругости, учитывающий сжимаемость жидкости и деформацию рукавов.

Проинтегрировав выражение (2) получили

$$S_{\text{ГЦ}}\, x_1 + S_{\text{ПЛ}}\, x_2 = C_V\, p + C_1, \tag{3}$$

где С1 – постоянная интегрирования.

Подставляем начальные условия $x_1 = 0,\ x_2 = 0,\ p = \frac{F_{\text{ПОДЖ}}}{S_{\text{ГЦ}}}$ в (3), находим постоянную интегрирования

$$C_1 = -C_V \frac{F_{\text{ПОДЖ}}}{S_{\text{ГЦ}}}.$$

Из выражения (3) находим

$$x_1 = \frac{C_V}{S_{\text{ГЦ}}}\, p - \frac{S_{\text{ПЛ}}}{S_{\text{ГЦ}}}\, x_2 - \frac{C_V F_{\text{ПОДЖ}}}{S_{\text{ГЦ}}^2}. \tag{4}$$

Плунжер движется по закону $x_2 = r\sin(\omega t)$, где r – радиус кривошипа привода плунжера. Подставляем закон движения плунжера в выражение (4) и дважды дифференцируем

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{C_V}{S_{\text{ГЦ}}}\frac{dp}{dt} - \frac{S_{\text{ПЛ}} r\omega\cos(\omega t)}{S_{\text{ГЦ}}},$$

$$\frac{d^2x_1}{dt^2} = \frac{C_V}{S_{\text{ГЦ}}}\frac{d^2p}{dt^2} + \frac{S_{\text{ПЛ}} r\omega^2\sin(\omega t)}{S_{\text{ГЦ}}}.$$

Полученные выражения подставляем в (1), получаем

$$\frac{m C_V}{S_{\text{ГЦ}}}\frac{d^2p}{dt^2} + \frac{m S_{\text{ПЛ}} r\omega^2\sin(\omega t)}{S_{\text{ГЦ}}} + \frac{k_{\text{ТР}} C_V}{S_{\text{ГЦ}}}\frac{dp}{dt} - \frac{k_{\text{ТР}} S_{\text{ПЛ}} r\omega\cos(\omega t)}{S_{\text{ГЦ}}} +$$

$$+ \frac{c C_V}{S_{\text{ГЦ}}}\, p - \frac{c S_{\text{ПЛ}} r\sin(\omega t)}{S_{\text{ГЦ}}} - \frac{c C_V F_{\text{ПОДЖ}}}{S_{\text{ГЦ}}^2} = F_{\text{ПОДЖ}} - p\, S_{\text{ГЦ}}.$$

Преобразуем выражение к виду

$$(m C_V)\frac{d^2p}{dt^2} + (k_{\text{ТР}}\, C_V)\frac{dp}{dt} + (c\, C_V + S_{\text{ГЦ}}^2)\, p = \left(F_{\text{ПОДЖ}} S_{\text{ГЦ}} + \frac{c\, C_V F_{\text{ПОДЖ}}}{S_{\text{ГЦ}}}\right) +$$

$$+ (c\, S_{\text{ПЛ}} r - m\, S_{\text{ПЛ}} r\omega^2)\sin(\omega t) + (k_{\text{ТР}}\, S_{\text{ПЛ}} r\omega)\cos(\omega t). \tag{5}$$

Вводим обозначения

$$m_1 = m\, C_V,\ \ \mu = k_{\text{ТР}}\, C_V,\ \ C_P = c\, C_V + S_{\text{ГЦ}}^2,\ \ d = F_{\text{ПОДЖ}} S_{\text{ГЦ}} + \frac{c\, C_V F_{\text{ПОДЖ}}}{S_{\text{ГЦ}}},$$

$$a = c\, S_{\text{ПЛ}} r - m\, S_{\text{ПЛ}} r\omega^2,\ \ \ b = k_{\text{ТР}}\, S_{\text{ПЛ}} r\omega.$$

Тогда выражение (5) приобретает вид

$$m_1 \frac{d^2p}{dt^2} + \mu\frac{dp}{dt} + C_P\, p = d + A_B\sin(\omega t + \alpha), \tag{6}$$

где $A_B = \sqrt{a^2 + b^2}$, $\mathrm{tg}(\alpha) = b / a.$

Делим (6) на m_1 и получаем дифференциальное уравнение вынужденных колебаний с вязким сопротивлением [1]. Обозначим:

$$2h = \mu / m_1,\ k^2 = C_P / m_1,\ d_1 = d / m_1,\ H_0 = A_B / m_1.$$

После подстановки в (6) получаем

$$\frac{d^2 p}{dt^2} + 2h\frac{dp}{dt} + k^2\ p = d_1 + H_0 \sin(\omega t + \alpha). \tag{7}$$

Решением уравнения (7) будет:

$$p = \frac{d_1}{k^2} + A\sin(\omega t + \gamma), \quad \text{где} \quad A = \frac{H_0}{\sqrt{\left(k^2 - \omega^2\right)^2 + 4h^2\omega^2}}.$$

Из полученного решения можно найти требуемую частоту приводного двигателя плунжера, при которой система находится в резонансе и амплитуда скачка давления максимальна:

$$\omega = k = \sqrt{\frac{c}{m} + \frac{S_{\text{ГЦ}}^2}{m C_V}}.$$

Список литературы

1. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа // Современные проблемы науки и образования. - 2012 - №. 5 - С. 1-6. - Режим доступа: http://www.science-education.ru/105-r6745
2. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Исследование эффективности балансировки жидкостным автобалансирующими устройствами // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 1. – с. 2-10. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/107-7919
3. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Кузнецов И.В. Влияние эллипсности и эксцентриситета резервуара на точность автоматической балансировки // Современные проблемы науки и образования – 2013. – № 2. – с. 8-13. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/108-8472
4. Пашков Е.Н., Мартюшев Н.В., Зиякаев Г.Р., Кузнецов И.В. Стационарное вращение неуравновешенного ротора, частично заполненного жидкостью при действии сил внешнего трения // Современные проблемы науки и образования – 2012. – № 6. – с. 102-107. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/106-7825

СЕКЦИЯ 6

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФРОНТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В УСЛОВИЯХ СВС-СВАРКИ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

К.А. Алигожина[1],
Научный руководитель А.Г. Князева[1,2]*, д.ф.-м. н., проф.*
[1]*Национальный исследовательский Томский государственный университет*
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-529-585
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-421-480
Email: kam.777@mail.ru

Математическая модель, на основе которой проводится численное исследование режимов превращения в конденсированном веществе в щели между разнородными инертными материалами, представляет собой двумерную трехслойную сопряженную задачу теплопроводности с источником химического тепловыделения в промежуточной области. Химическая реакция описана простой суммарной схемой. На границах раздела материалов используется условие идеального теплового контакта. Инициирование реакции осуществляется кратковременным тепловым импульсом с поверхности с формированием волны горения и её распространения по ненагретому исходному веществу.

Задача рассматривается в следующей постановке (рис.1).

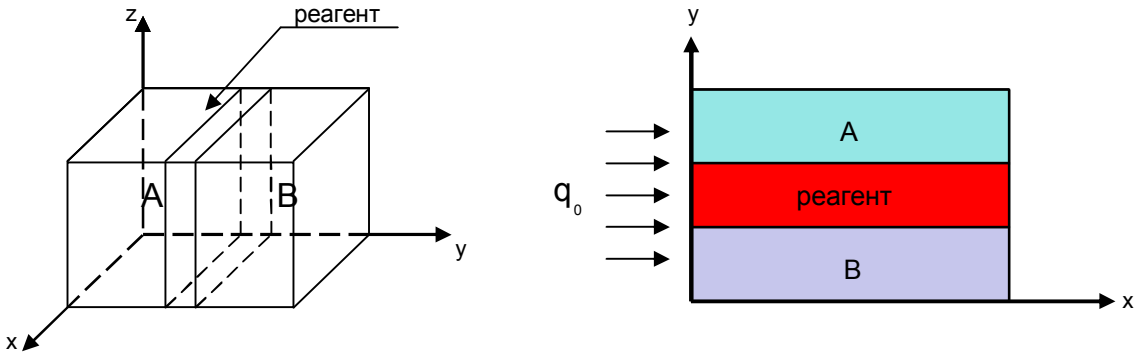


Рис. 1 Иллюстрации к постановке

Образец равномерно нагревается в плоскости **x=0**. Таким образом, процессы, происходящие в каждом сечении, перпендикулярном оси z, будут идентичны, что позволяет перейти к двумерной задаче.

Для уменьшения числа переменных и количества необходимых численных расчетов задача приведена к безразмерной форме. Математическая постановка включает в себя уравнения теплопроводности для слоев:

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau}=\frac{1}{Fr}\Delta\theta+(1-a)\exp\left[\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right];$$

$$K_{cA}\frac{\partial\theta_A}{\partial\tau}=K_{\lambda A}\frac{1}{Fr}\Delta\theta_A;$$

$$K_{cB}\frac{\partial\theta_B}{\partial\tau}=K_{\lambda B}\frac{1}{Fr}\Delta\theta_B;$$

уравнение кинетики:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = \gamma(1-a)\exp\left[\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right];$$

начальные условия:

$$\tau = 0 : \theta_A = -\theta_0; \theta = -\theta_0; \theta_B = -\theta_0;$$

граничные условия:

$$\eta = 0 : \frac{\partial \theta_B}{\partial \eta} = 0;$$

$$\eta = \delta_B : K_{\lambda B}\frac{\partial \theta_B}{\partial \eta} = \frac{\partial \theta}{\partial \eta}; \theta_B = \theta;$$

$$\eta = \delta_B + 1 : K_{\lambda A}\frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} = \frac{\partial \theta}{\partial \eta}; \theta_A = \theta;$$

$$\eta = \delta_B + 1 + \delta_A : \frac{\partial \theta_A}{\partial \eta} = 0;$$

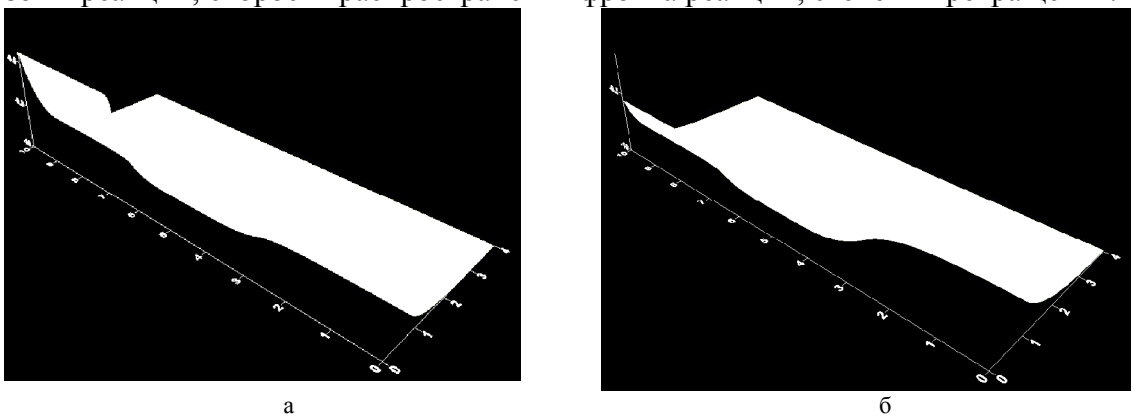
$$\xi = 0 : -K_{\lambda A}\frac{\partial \theta_A}{\partial \xi} = \begin{bmatrix} 1, \tau < \tau_0 \\ 0, \tau \geq \tau_0 \end{bmatrix};$$

$$-\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \begin{bmatrix} 1, \tau < \tau_0 \\ 0, \tau \geq \tau_0 \end{bmatrix};$$

$$-K_{\lambda B}\frac{\partial \theta_B}{\partial \xi} = \begin{bmatrix} 1, \tau < \tau_0 \\ 0, \tau \geq \tau_0 \end{bmatrix};$$

$$\xi = \frac{L}{h} : \frac{\partial \theta_k}{\partial \xi} = 0;$$

Задача исследуется численно с использованием неявной разностной схемы второго порядка точности по пространственным координатам и метода покоординатной прогонки. Граничные условия также аппроксимированы со вторым порядком. В зависимости от соотношения теплофизических свойств соединяемых материалов и реагента наблюдаются различные температурные профили, ширина зоны реакции, скорости распространения фронта реакции, степени превращения.

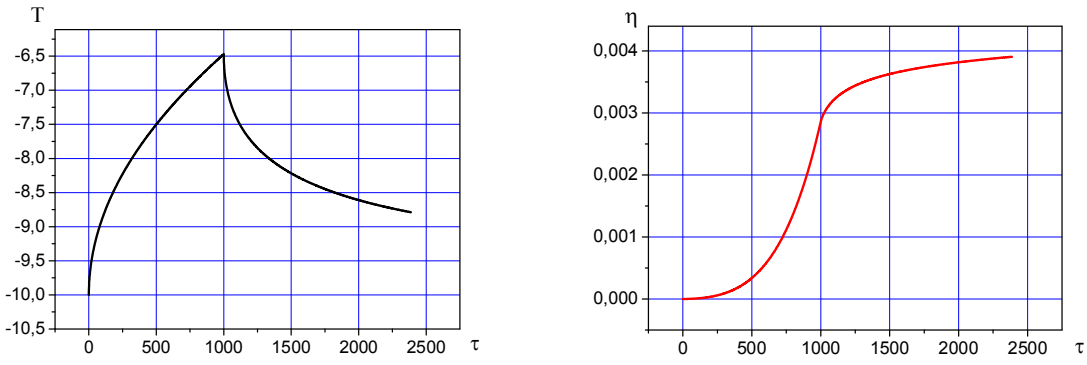


а б

Рис. 2. Поверхностное распределение температуры при $K_{\lambda A}=K_{\lambda B}=2$, $K_{cA}= K_{cB}=1$ (а) и при $K_{\lambda A}=2$, $K_{\lambda B}=7$, $K_{cA}= K_{cB}=1$ (б)

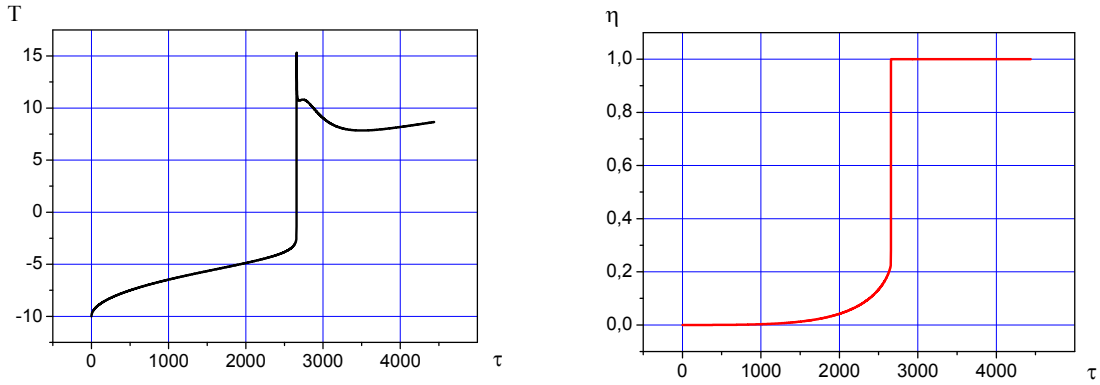
Пример влияния различия теплофизических свойств на поверхностное распределение температуры показан на рис. 2.

Когда учитывается химическая реакция, в зависимости от длительности теплового импульса наблюдается различное поведение кривых температуры и степени превращения, что показано на рисунках 3 и 4. Для расчета выбрано: $K_{\lambda A}=K_{\lambda B}= K_{cA}= K_{cB}=1$, $\beta=0.03$, $\gamma=0.03$, $\theta_0=10$.



а б

Рис. 3. Зависимости температуры (а) и степени превращения (б) от времени при значении длительности теплового импульса, равном 1000



а б

Рис. 4. Зависимости температуры (а) и степени превращения (б) от времени при значении длительности теплового импульса, равном 5000

В заключение можно добавить, что подобная задача была рассмотрена ранее в работе [1,2], однако соединяемые материалы предполагались идентичными.

Список литературы

1. Чащина А.А., Князева А.Г. Режимы распространения твердофазной реакции в щели между двумя инертными пластинами // Физическая мезомеханика.-2004.-Т.7.-Спец. вып.-Ч.1.-С.82-85.
2. Чащина А.А., Князева А.Г. Двумерная модель соединения материалов с использованием СВ-синтеза // В сборнике статей IX международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах».-Кемерово: Издательство КемГУ.-2004.-С.490-494.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ БИОСОВМЕСТИМОГО ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Г. М. Аникеева, студент гр.10709, А. Ю. Смолин, д. ф.-м. н, профессор
Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.
тел.+7-(923)-425-902
E-mail: anikeeva@ispms.ru

Эффективным способом повышения функциональных свойств материалов является нанесение на их поверхность специальных покрытий. Например, для имплантатов используются многокомпонентные покрытия TiCaPON[1–3]. Такие покрытия имеют наноструктурное состояние и малую толщину. Для изучения механических свойств таких покрытий и пленок в настоящее время в основном используется метод наноиндентирования [4]. Наноиндентирование – это процесс контролируемого внедрения индентора под действием нарастающей нагрузки в плоскую поверхность образца на глубину менее 100 нм, при этом в процессе нагружения постоянно измеряется сила P, действующая на индентор, и глубина его погружения в материал h [4]. На основе анализа получаемой P-h диаграммы можно получать такие характеристики материала, как модуль упругости и твердость. При таком анализе в основном используется методика Оливера-Фарра [5]. Однако, как показали, например, авторы работы [6], корректно определить модуль упругости и твердость тонких покрытий и пленок по данным наноиндентирования с использованием стандартной методики Оливера-Фарра возможно только при условии совпадения этих характеристик у покрытия и подложки. Очевидно, что в большинстве практически важных приложений это условие не выполняется. Одним из способов решения этой проблемы может быть использование компьютерного моделирования, в рамках которого возможно получение достаточно точных решений по индентированию покрытий на любых подложках.

Для моделирования механического поведения необходимо задавать такие параметры, как модули упругости, предел текучести, параметры деформационного упрочнения, предел прочности и т.д. Обычно эти параметры определяются из стандартных механических испытаний на сжатие-растяжение, изгиб, из измерения скорости распространения упругих волн. В этой связи следует отметить, что уникальные свойства покрытий TiCaPON обусловлены их сложной структурой, которая определяется технологическими параметрами их получения. Объемных материалов с такой структурой не существует. Следовательно, получить свойства материалов покрытий из обычных испытаний не представляется возможным. Существуют методики получения механических характеристик и даже диаграммы нагружения из данных по наноиндентированию, основанные на привлечении численных расчетов методом конечных элементов [7,8]. Однако эти методики разработаны для однородных материалов, а для случая неоднородных покрытий таких методик пока не существует. К настоящему времени опубликовано довольно много работ, посвященных численному моделированию процесса наноиндентирования.

В данной работе на основе метода частиц предложена численная модель, описывающая механическое поведение покрытия TiCCaPON на титановой подложке на мезо- и макромасштабном уровне. Как известно, лучшими возможностями для моделирования разрушения, в том числе зарождения и роста

трещин, фрагментации и перемешивания вещества, обладают методы частиц, берущие свое начало из метода молекулярной динамики. Следует подчеркнуть, что из всех методов частиц только метод подвижных клеточных автоматов (МСА) способен корректно описывать пластическую деформацию консолидированных тел [9]. Поэтому он и был выбран для построения модели.

В рамках метода МСА материал рассматривается как набор дискретных элементов, взаимодействующих по определенным правилам. Математическая постановка задачи методом МСА представляет собой задачу Коши для системы уравнений движения Ньютона–Эйлера, описывающих пространственное перемещение и вращение всех взаимодействующих элементов [9]. Для решения поставленных в работе задач, силы и моменты, действующие между автоматами, записаны с учётом реализации модели упруго-идеально-пластической среды.

Упруго-идеально-пластическое тело характеризуется следующими параметрами: плотность ρ, модуль сдвига G, модуль объемной упругости K и предел текучести σ_y. На основе данных, приведенных в [1, 10], выбраны следующие значения указанных выше параметров для подложки: ρ = 4500 кг/м3; G = 41 ГПа; K = 100 ГПа и σ_y = 2 ГПа. На основе данных, приведенных в [1-3], значения этих параметров для покрытия составляли ρ = 4700 кг/м3; G = 76 ГПа; K = 167 ГПа и σ_y = 15 ГПа. В экспериментах по наноиндентированию обычно используются алмазные пирамиды Виккерса. Модуль упругости алмаза (1141 ГПа), что приблизительно в пять раз больше чем модуль упругости для TiCCaPON (200-250 ГПа), поэтому при компьютерном моделировании материал индентора принимался абсолютно жестким.

Была построена клеточно - автоматная модель в виде ГЦК - упаковки сферических частиц. Процесс нагружения имитировался путем задания одинаковой скорости движения всем автоматам индентора. Для исключения динамических эффектов эта скорость плавно менялась от 0 до −1 м/с, после чего оставалась постоянной до заданного времени погружения. Затем скорость движения индентора плавно менялась на противоположную (+1 м/с), после чего индентор с постоянной скоростью двигался вверх. Для того чтобы предотвратить смещение нагружаемого материала как целого, нижний слой автоматов подложки задавался жестко закрепленным.

При разработке модели наноструктурного биосовместимого покрытия на титановой подложке, а так же ее тестирования были использованы результаты натурных экспериментов, опубликованные в работах [1-4]. Так, геометрические характеристики модельной системы «покрытие-переходный слой-подложка» определялись по фотографии поперечного среза реального образца [10]. Исходя из того, что при малых нагрузках (до250 мН) в экспериментах не наблюдается разрушение материала покрытия [10], механическое поведение материалов и подложки, и покрытия описывалось в рамках упругопластического приближения. Полученные по результатам наноиндентирования значения модуля Юнга и предела текучести, учитывались при задании параметров модельных материалов.

Результаты численного моделирования сравнивались с экспериментальными данными для нагрузок 30 мН и 100 мН, при этом глубина погружения составляла 600 нм и 1450 нм, соответственно. В данном исследовании использовались образцы, имеющие общую толщину 2,5 мкм и 5 мкм, и размеры автоматов 70 нм и 140 нм, соответственно. Толщина покрытия составляла 1000 нм. *P-h* диаграммы, полученные в результате численного моделирования, показаны на рис. 1. Видно

очень хорошее качественное и количественное соответствие между численными и экспериментальными данными [10].

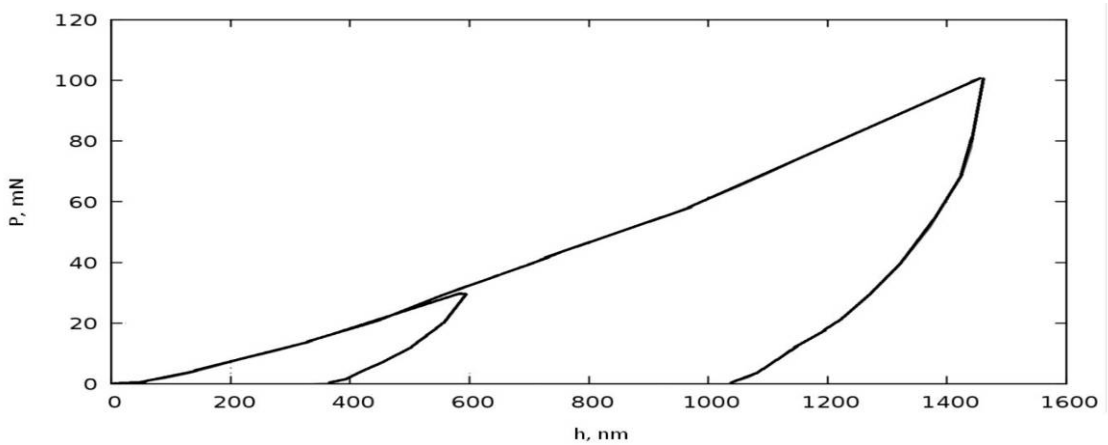


Рис. 1. Расчетные *P-h* диаграммы процесса наноиндентирования образцов материала покрытия (TiCCaPON) для двух значений силы вдавливания (30 мН, 100 мН)

Другой важной характеристикой процесса наноиндентирования является размер и форма отпечатка индентора на изучаемой поверхности материала. На рисунке 15 показана исходная модель для проникновения на глубину 950 нм (соответствующий эксперимент имеет нагрузку 100 мН) и поперечное сечение образца в конце индентирования. На рис. 2 показано, что на моделируемой поверхности по контуру отпечатка индентора не образуется характерных навалов (pile-up), что согласуется с данными, полученными в работе [10] для небольших нагрузок. Качественное согласие между результатами моделирования и экспериментальными данными свидетельствуют о том, что построенная модель адекватно описывает механическое поведение материалов, как покрытия, так и подложки.

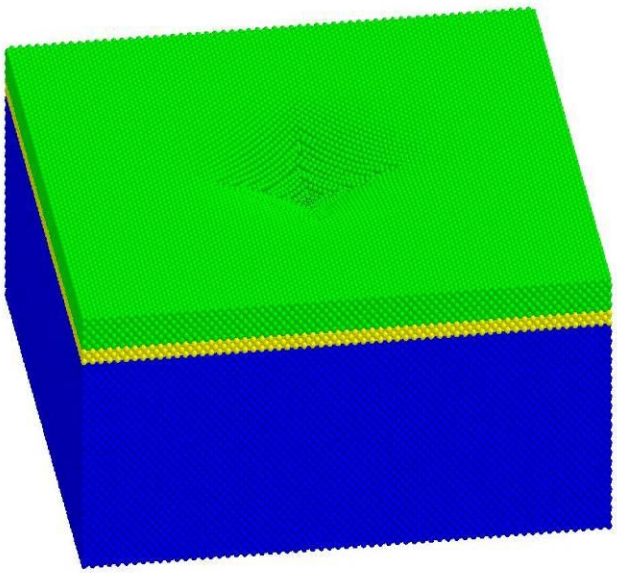


Рис. 2. Отпечаток индентора после снятия нагрузки на поверхности упругопластического покрытия.

В данной работе моделировался процесс наноиндентирования упругопластического покрытия на титановой подложке методом подвижных клеточных автоматов. Хорошее количественное и качественное соответствие результатов численного моделирования с экспериментальными данными свидетельствуют о том, что использованная модель достаточно точно описывает механическое поведение наноструктурного покрытия на титановой подложке под воздействием жесткого индентора. Дальнейшие развитие модели для решения данной задачи может включать в себя использование более сложных моделей упругопластического основания и покрытия (Johnson-Cook-для подложки, Джонсона Холмквиста для покрытия), образование трещин и с учетом внутренней структуры материалов.

Список литературы

1. D.V. Shtansky, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, I.A. Bashkova, A.N. Sheveiko, E.A. Levashov, Multicomponent nanostructured films for various tribological applications, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 28 (2010) 32–39.
2. D.V. Shtansky, N.A. Gloushankova, I.A. Bashkova, M.I. Petrzhik, A.N. Sheveiko, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, I.V. Reshetov, A.S. Grigoryan, E.A. Levashov, Multifunctional biocompatible nanostructured coatings for load-bearing implants, Surface and Coatings Technology. 201 (2006) 4111–4118.
3. D.V. Shtansky, E.A. Levashov, N.A. Glushankova, N.B. D'yakonova, S.A. Kulinich, M.I. Petrzhik, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, F. Rossi, Structure and properties of CaO- and ZrO2-doped TiCxNy coatings for biomedical applications, Surface and Coatings Technology 182 (2004) 101–111.
4. E.A. Levashov, M.I. Petrzhik, M.Ya. Tyurina, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, P.A. Tsygankov, and A. S. Rogachev, Multilayer nanostructured heat-generating coatings. Preparation and certification of mechanical and tribological properties, Metallurgist 54(9–10) (2011) 623–634.
5. Головин И. Ю. Наноиндентирование и его возможности. М.:Машиностроение, 2009. 316 с.
6. W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res., 7 (1992) 1564–1583.
7. Шугуров А.Р., Панин А.В., Оскомов К.В. Особенности определения механических характеристик тонких плёнок методом наноиндентирования // Физика твёрдого тела. 2008. Т.50, вып. 6. С. 1007–1012
8. T.A Venkatesh, K.J Van Vliet, A.E Giannakopoulos, S Suresh, Determination of elasto-plastic properties by instrumented sharp indentation: guidelines for property extraction, Scripta Materialia. 42(9) (2000) 833–839.
9. S.G. Psakhie, G.P. Ostermeyer, A.I. Dmitriev, E.V. Shilko, A.Yu. Smolin and S.Yu. Korostelev, Method of movable cellular automata as a new trend of discrete computational mechanics. I. Theoretical description, Phys. Mesomech., 3, No. 2 (2000) 5.
10. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509313000750

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ КИСЛОРОДНУЮ РЕЗКУ МЕТАЛЛОВ

Анисимова М. А., магистр гр.4АМ21
Научный руководитель Князева А.Г., д.ф-м.н., проф.
Томский политехнический университет,634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: anmari@tpu.ru

Введение

В результате кислородной резки происходит изменение формы и размеров металлических деталей в результате сжигания металла в месте реза кислородной струей.[1] Кислородная резка основана на способности многих металлов воспламеняться при температуре ниже температуры его плавления и интенсивно сгорать с выделением значительного тепла. Для нормального протекания процесса обычной кислородной резки необходимо, чтобы температура плавления образующихся при резке окислов была ниже температуры плавления основного металла. Различают разделительную и поверхностную кислородную резку. Различие этих процессов состоит в том, что от разделительной резки требуется как можно более узкий и глубокий рез, от поверхностной резки – канавка с шириной, значительно превышающей ее глубину. В обоих случаях кислородная струя, встречаясь с поверхностью металла, окисляет его в некоторой локализованной области. Важными параметрами процесса резки являются скорость перемещения струи по поверхности детали, скорость газа в струе, ее ширина, определяющая характерный размер области прогрева разрезаемого материала. Для металлов важной особенностью является зависимость поглощательной способности (или коэффициента отражения) от температуры, что может привести к нелинейным кинетическим эффектам, не описываемым в рамках чисто теплофизических моделей. При кислородной резке протекают сложные физико-химические, тепловые и механические процессы, определяющие форму и фазовый и химический состав края реза. Все эти процессы взаимосвязаны и зависят от многих факторов, что чрезвычайно затрудняет управление процессом резки и делает актуальным построение математической модели процесса с целью выяснения основных закономерностей.

Математическая модель

Математическая модель процесса основана на следующих предположениях [2,3].

Предположим, что разрезаемая металлическая пластина является достаточно тонкой, поэтому распределением температуры по ее толщине можно пренебречь. Тогда уравнение теплопроводности для пластины, по поверхности которой движется источник тепла с заданным распределением энергии, можно записать в форме

$$h \cdot c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = h \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) \right] - \alpha_{eff}\left(T - T_e \right) + q_e + q_h - \varepsilon_{eff}\sigma_0 \left[T^4 - T_w{}^4 \right],$$

где T — температура; c — теплоемкость, ρ — плотность, λ — теплопроводность разрезаемого материала, в общем случае зависящие от температуры; h — толщина пластины, T_e — температура окружающей среды, hq_i — суммарная плотность

внутренних источников тепла вследствие объемных реакций; $q_h = Q_h \dfrac{dh}{dt}$ — источник или сток вследствие гетерогенной реакции окисления, α_{eff} — эффективный коэффициент теплоотдачи с поверхностей пластины; t — время, x,y — пространственные координаты; σ_0 – постоянная Стефна-Больцмана; ε_{eff} - степень черноты.

Пусть энергия в источнике тепла, движущемся вдоль оси (Ox), распределена по закону Гаусса

$$q_e = q(t)\varphi(x,y,t),$$
$$\varphi(x,y,t) = \exp\left[-a^2\left(y^2 + (x - Vt)^2\right)\right]$$

где $q(t)$ — максимальная плотность мощности источника, V— скорость движения струи вдоль разрезаемой пластины, a^{-1} – эффективный радиус кислородной струи (a – «коэффициент сосредоточенности»).

В случае кислородной резки металлических пластин можно пренебречь процессами в объеме (объемными реакциями и перераспределением элементов), зависимостью теплопроводности и теплоемкости от температуры:

$$c\rho = \text{const},\ \lambda = const$$

Изменение толщины пластины в зоне реза описывается кинетическим законом [4,5]

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{k\beta_0}{k+\beta_0} = -\Phi(T)\ ,\ h \neq 0\ \text{и}\ \frac{dh}{dt} = 0,\ \text{если}\ h = 0,$$

Скорость гетерогенной реакции в кинетическом режиме k зависит от температуры и концентраций продукта первой реакции окислителя, поэтому может быть представлена в виде

$$k = \varphi(x,y,t)k_0 \exp(-E/RT),$$

где k_0 - предэкспонент или константа скорости, E - энергия активации реакции, R - универсальная газовая постоянная. Скорость гетерогенной реакции в диффузионном режиме β_0 определяется скоростью подвода окислителя, а в рассматриваемом процессе кислородной резки – скоростью газа в струе.

На торцах пластины источники и стоки тепла отсутствуют:

$$x = 0, h_x:\ \lambda\frac{\partial T}{\partial x} = 0;\quad y = 0, h_y:\ \lambda\frac{\partial T}{\partial y} = 0$$

В начальный момент времени имеем

$$t = 0:\quad T(x,y,0) = T_0;\ \ h(x,y,0) = h_0.$$

В общем случае требуется определить условия, необходимые для начала процесса резки, и исследовать возможные режимы процесса после его выхода на квазистационарный режим.

Рассматриваемая математическая задача является многопараметрической и содержит множество характерных пространственных масштабов и времен протекания различных процессов. Удачный выбор безразмерных переменных позволяет существенно сократить число параметров, варьируемых при численном исследовании и выделить безразмерные комплексы, удобные для обработки результатов расчетов и эксперимента.

Задача решалась численно по неявной разностной схеме с использованием расщепления по координатам и линейной прогонки.

Список литературы

1. Антонов И. А. Газопламенная обработка металлов. М., «Машиностроение», 1976.264 с. с ил.
2. Киль И.Е., Князева А.Г. Тепловая модель процесса кислородной резки металлической пластины. – в сб. «Механика летательных аппаратов», Труды Всероссийской конференции молодых ученых, ФТФ, ТГУ, апрель 2002 // Томск: Изд – во ТГУ, 2002. С.32-34
3. Киль И.Е., Князева А.Г. Численное исследование тепловой модели процесса кислородной резки металлической пластины. - в сб. Моделирование процессов в синергетических системах. Труды Международной конференции «Байкальские чтения по моделированию процессов в синергетических системах», Максимиха, оз. Байкал, 18-23 июля 2002 / Улан-Удэ – Томск, изд-во ТГУ, 2002. – С. 45-47
4. Князева А.Г., Дик И.Г. Зажигание лучистой энергией тонкой пленки с меняющимися в ходе реакции оптическими свойствами / Физ. гор. и взр., 1990, т. 26, № 3. - С.3-7
5. Князева А.Г., Дик И.Г. Поджигание тонкой пленки пучком лучистой энергии // Физ. гор. и взр., 1991, т. 27, № 6. - С.3-1

ГЕНЕРАЦИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ВОРОНОГО

Е.Е. Батухтина [1], студент, В.А. Романова [2], д.ф.-м.н., внс.
[1]Томский государственный университет,634050, г. Томск, пр. Ленина 36
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, г. Томск, пр. Академический 2/4,
тел. (3822)-286-937
E-mail: batuhtina10902@mail.ru

С точки зрения современной механики и физики конденсированных сред, внутренняя структура материала существенно влияет на его поведение под нагрузкой. Экспериментальные и теоретические исследования свидетельствуют о ключевой роли внутренней структуры в процессах концентрации напряжений, локализации пластической деформации, зарождения и развития трещин. Информация о поведении материалов на разных масштабных уровнях является крайне важной для оценки надежности, долговечности и эксплуатационной способности деталей и различных элементов конструкций, а также для создания новых материалов и технологий. Особое значение приобретает исследование неоднородного напряженно-деформированного состояния, возникающего вблизи внутренних границ раздела – межзеренных границ, интерфейсов между матрицей и упрочняющими частицами, границ раздела «покрытие-подложка», границ пор и микротрещин и т.д.

Для исследования деформационных процессов в материалах с внутренней структурой наряду с экспериментальными методами получили широкое развитие

методы численного моделирования. Одним из перспективных методов современного вычислительного материаловедения является введение внутренней структуры в расчеты напряженно-деформированного состояния в явном виде. Учет внутренней неоднородности в этом случае осуществляется через зависимость свойств материала (плотности, предела текучести, модулей упругости, коэффициентов теплопроводности и т.д.) от координат. Определение зависимости параметров материала от координат является не тривиальной задачей в случае плоской геометрии и еще более сложной проблемой в случае трех пространственных переменных. Если в двумерной постановке информацию о распределении структурных элементов в плоском сечении можно получить путем обработки экспериментальных металлографических изображений, то в пространственном случае введение реальной структуры предполагает наличие информации о структурном строении каждого слоя образца. Существующие методы послойного сканирования образцов различными методами, позволяющие получить информацию о распределении структурных элементов в объеме, как правило, сложны и дорогостоящи. Одним из способов решения данной проблемы является создание модельных структур, соответствующих строению реальных материалов по геометрическим характеристикам структурных элементов.

Задача генерации двумерных и трехмерных структур, заполняющих конечный объем элементами определенной формы без зазоров и пересечений является актуальной проблемой современной вычислительной механики и физики твердого тела. В литературе описывается целый ряд методов компьютерного моделирования неоднородных структур, включая метод Монте-Карло, метод отслеживания вершин, метод Вороного-Делоне, метод клеточных автоматов, метод фазового поля и др.

В [1] для создания трехмерных поликристаллических моделей был предложен метод пошагового заполнения, основанный на генерации микроструктур различного типа на заданной сетке в соответствии с определенными геометрическими законами. Преимуществом предложенного метода является простота реализации, умеренные требования к вычислительным ресурсам, возможность получения широкого спектра структур с различной формой структурных элементов. Недостатком является наличие ступенчатых интерфейсов, что является результатом предварительной дискретизации расчетной области регулярной сеткой.

Применительно к задачам исследования структур поликристаллического типа широкое распространение получил метод многоугольников Вороного (мозаика Вороного). Преимуществом данного метода является аналитическое представление модельной поликристаллической структуры, позволяющее в дальнейшем использовать в сеточных методах расчета дискретные сетки с элементами любого типа.

В настоящей работе методом обхода граней Вороного были построены двумерные и трехмерные поликристаллы с периодической структурой. В рамках данного алгоритма построение многогранников Вороного осуществляется последовательным нахождением вершин путём обхода вокруг каждой грани. В качестве начальных условий задавался набор точек – центров зерен, координаты которых определялись случайным образом с помощью генератора случайных чисел. Для получения периодической структуры начальный набор атомов транслировался на полпериода по всем направлениям. Пример двумерной периодической структуры

приведен на рис. 1а. Периодичность предполагает возможность трансляции структуры в соответствующих направлениях. При решении задачи механики это позволит задать на границах периодические граничные условия, моделирующие стесненные условия деформации в объеме материала.

Для полученных структур были построены распределения зерен по размеру и количеству граней. Результаты сравнивались с аналогичными распределениями для структур, сгенерированных методом пошагового заполнения, и с экспериментальными данными. На рисунке 1б приведено распределение зерен по размеру для структуры из 1350 зерен (рис. 1а) в сравнении с экспериментальными данными для стали [2]. Получено качественное и количественное согласие с экспериментальными данными.

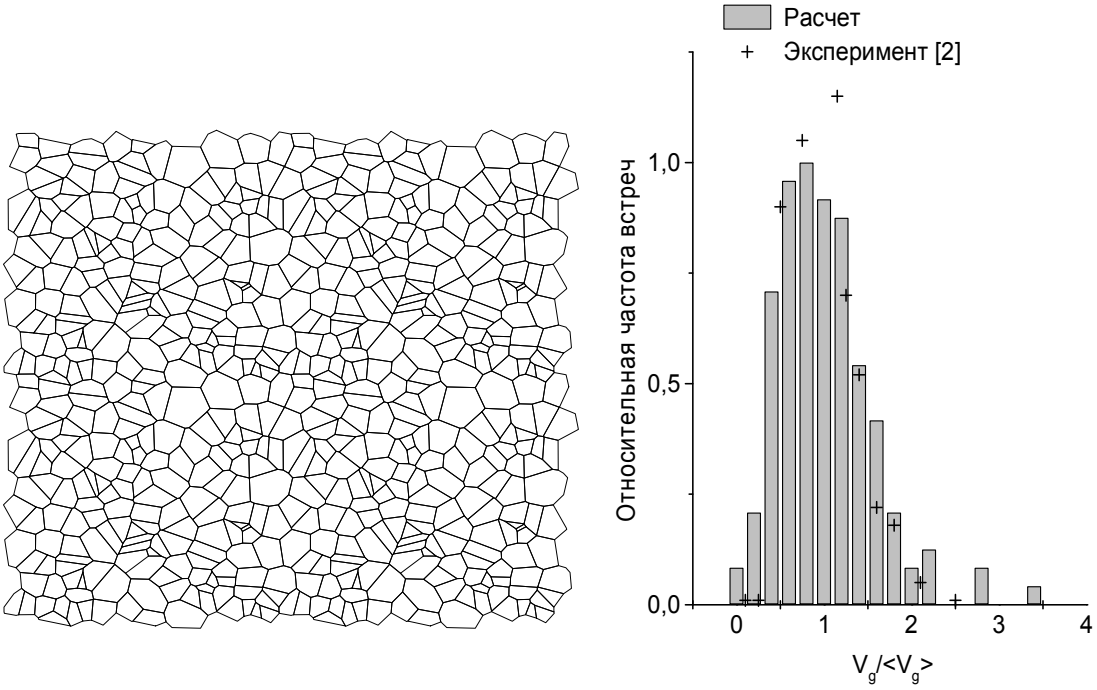


Рис.1 Двумерная периодическая структура, сгенерированная методом Вороного, (а) и распределение зерен по размеру, в сравнении с экспериментальными данными для стали [2] (б)

Список литературы

1. Романова В.А., Балохонов Р.Р., Карпенко Н.И. (2004): Моделирование механического поведения материалов с учетом трехмерной внутренней структуры. Физическая мезомеханика 7, 71-79.
2. Matsuura K., Itoh Y., Ohmi T., Ishii K. // Mater. Trans JIM. – 1994. – V. 35 – P. 247-253.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ В ЗАМКНУТОЙ ОБЛАСТИ

[1]Н.С.Бондарева, [1,2] М.А. Шеремет,
[1]Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина 36
[2]Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина 30
E-mail: R0dniki@mail.ru

Влияние магнитного поля на движение нагретых сред находит своё применение во многих отраслях производства, например, при выращивании объемных монокристаллов, с целью управления режимами теплопереноса. Известно, что такой подход к термодинамике металла позволяет снизить колебания температуры, тепловую асимметрию и вибрацию расплава [1].

В настоящей работе проведено исследование плоской задачи естественной конвекции при наличии постоянного магнитного поля в замкнутой квадратной полости.

Замкнутая область квадратной формы содержит вязкую теплопроводную магнитную несжимаемую жидкость. На левой боковой стенке поддерживается постоянная максимальная температура, на правой – постоянная минимальная температура, две противоположные горизонтальные стенки являются адиабатическими (рис. 1).

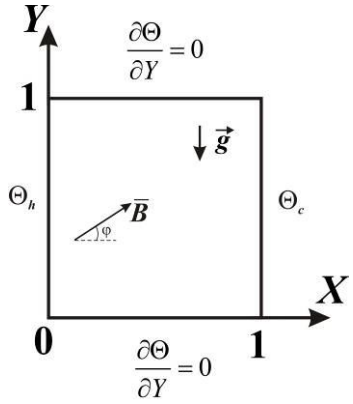


Рис. 1. Область решения задачи

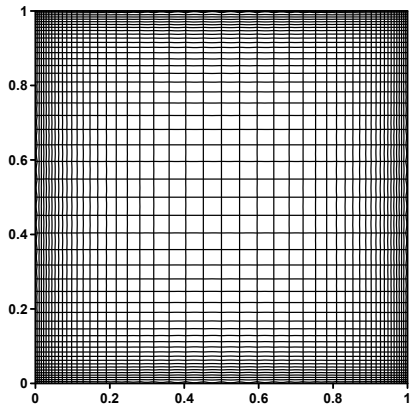


Рис. 2. Разностная сетка

Для описания нестационарных режимов естественной конвекции в замкнутой области используются нестационарные уравнения Навье–Стокса, содержащие силу Лоренца, а также уравнение энергии, сформулированные в безразмерных преобразованных переменных «функция тока – завихренность» [2]. Для более детального исследования профилей температуры и скорости вблизи ограничивающих стенок была введена неравномерная разностная сетка с использованием следующего алгебраического преобразования координат:

$$\xi = \frac{1}{2}\left\{1 + \mathrm{tg}\left[\frac{\pi}{2}(2x-1)\varepsilon\right] \Big/ \mathrm{tg}\left[\frac{\pi}{2}\varepsilon\right]\right\},$$

$$\eta = \frac{1}{2}\left\{1 + \mathrm{tg}\left[\frac{\pi}{2}(2y-1)\varepsilon\right] \Big/ \mathrm{tg}\left[\frac{\pi}{2}\varepsilon\right]\right\}.$$

В результате уравнения Обербека–Буссинеска при наличии однородного магнитного поля в безразмерных переменных «функция тока – завихренность» с учетом отмеченного выше преобразования координат (рис. 2) приняли вид:

$$\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial Y}\right)^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial\eta^2} + \frac{\partial^2\eta}{\partial Y^2}\frac{\partial\Psi}{\partial\eta} = -\Omega, \tag{1}$$

$$\frac{\partial\Omega}{\partial\tau} + \frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\eta}{\partial Y}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\eta}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi} - \frac{\partial\Psi}{\partial\xi}\frac{\partial\Omega}{\partial\eta}\right) = \sqrt{\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Ra}}}\left(\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2\frac{\partial^2\Omega}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\Omega}{\partial\xi} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial Y}\right)^2\frac{\partial^2\Omega}{\partial\eta^2} + \frac{\partial^2\eta}{\partial Y^2}\frac{\partial\Omega}{\partial\eta}\right) +$$

$$+ \frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\Theta}{\partial\xi} + \mathrm{Ha}^2\sqrt{\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Ra}}}\left[2\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\eta}{\partial Y}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\xi\partial\eta}\sin(\varphi)\cos(\varphi) + \left(\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}\right)\cos^2(\varphi) + \right. \tag{2}$$

$$\left. + \left(\left(\frac{\partial\eta}{\partial Y}\right)^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial\eta^2} + \frac{\partial^2\eta}{\partial Y^2}\frac{\partial\Psi}{\partial\eta}\right)\sin^2(\varphi)\right],$$

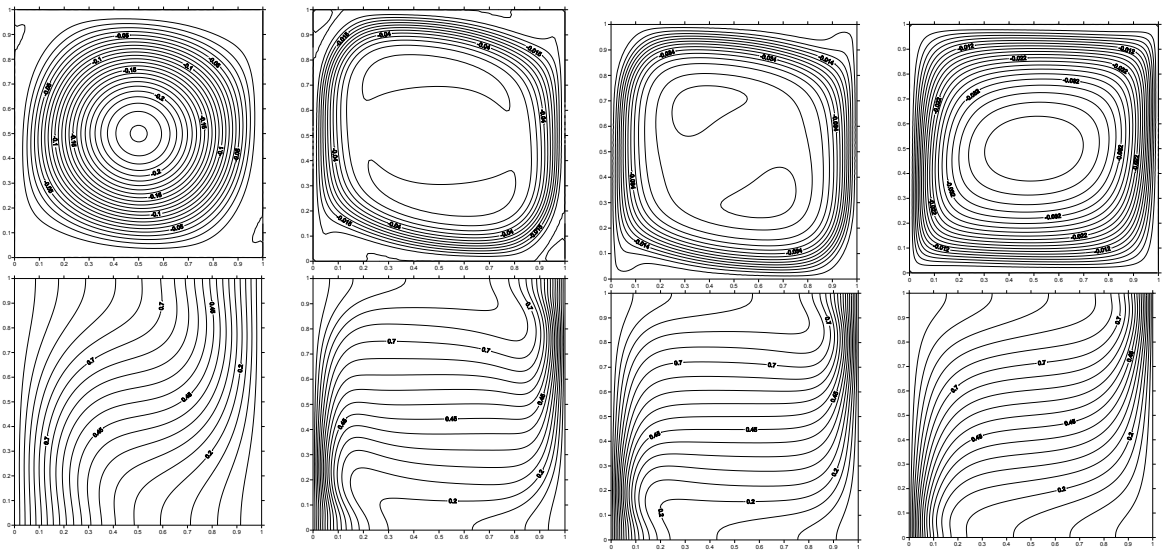
$$\frac{\partial\Theta}{\partial\tau} + U\frac{\partial\xi}{\partial X}\frac{\partial\Theta}{\partial\xi} + V\frac{\partial\eta}{\partial Y}\frac{\partial\Theta}{\partial\eta} = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{Ra}\cdot\mathrm{Pr}}}\left(\left(\frac{\partial\xi}{\partial X}\right)^2\frac{\partial^2\Theta}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2\xi}{\partial X^2}\frac{\partial\Theta}{\partial\xi} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial Y}\right)^2\frac{\partial^2\Theta}{\partial\eta^2} + \frac{\partial^2\eta}{\partial Y^2}\frac{\partial\Theta}{\partial\eta}\right). \tag{3}$$

Начальные условия: $\Psi(\xi,\eta,0) = \Omega(\xi,\eta,0) = \Theta(\xi,\eta,0) = 0$.

$\eta = 0,\ \ 0 \le \xi \le 1,\ \ \partial\Psi/\partial\eta = 0,\ \ \Psi = 0,\ \ \Theta = 1;$

Граничные условия**:** $\eta = 1,\ \ 0 \le \xi \le 1,\ \ \partial\Psi/\partial\eta = 0,\ \ \Psi = 0,\ \ \partial\Theta/\partial\eta = 0;$

$\xi = 0,\ \ \xi = 1,\ \ 0 \le \eta \le 1,\ \ \Psi = 0,\ \ \partial\Psi/\partial\xi = 0,\ \ \Theta = 0.$



а б в г

Рис. 3. Изолинии функции тока (сверху) и поля температуры (снизу):
а) Ra=10^4, Ha=0; *б*) Ra=10^6, Ha=0; *в*) Ra = 10^6, Ha = 50; *г*) Ra = 10^6, Ha=100

Сформулированная краевая задача (1)–(3) с соответствующими краевыми условиями решена методом конечных разностей [3]. Используемый метод решения

был протестирован на следующих модельных задачах: естественная конвекция в квадратной полости без учета [4] и с учетом влияния силы Лоренца [5]. Сопоставление результатов с работами других авторов показало, что используемый метод приводит к достаточно хорошему согласованию.

В результате расчетов на неравномерной сетке (рис. 2) были получены распределения изолиний функции тока и температуры в диапазоне изменения чисел Рэлея $10^4 \le \mathrm{Ra} \le 10^7$ и Гартмана $0 \le \mathrm{Ha} \le 100$, а также угла наклона вектора магнитной индукции $0 \le \varphi \le \pi$.

На рис. 3 отражено влияние величины магнитного поля. Здесь представлены изолинии функции тока (сверху) и температуры (снизу), отражающие влияние силы Лоренца на структуру течения и теплоперенос в случае установившегося режима движения, для различных чисел Рэлея и Гартмана при Pr = 0.02.

Ниже представлена таблица, отражающая зависимость среднего числа Нуссельта на нагреваемой стенке от числа Гартмана при горизонтальном направлении вектора магнитной индукции.

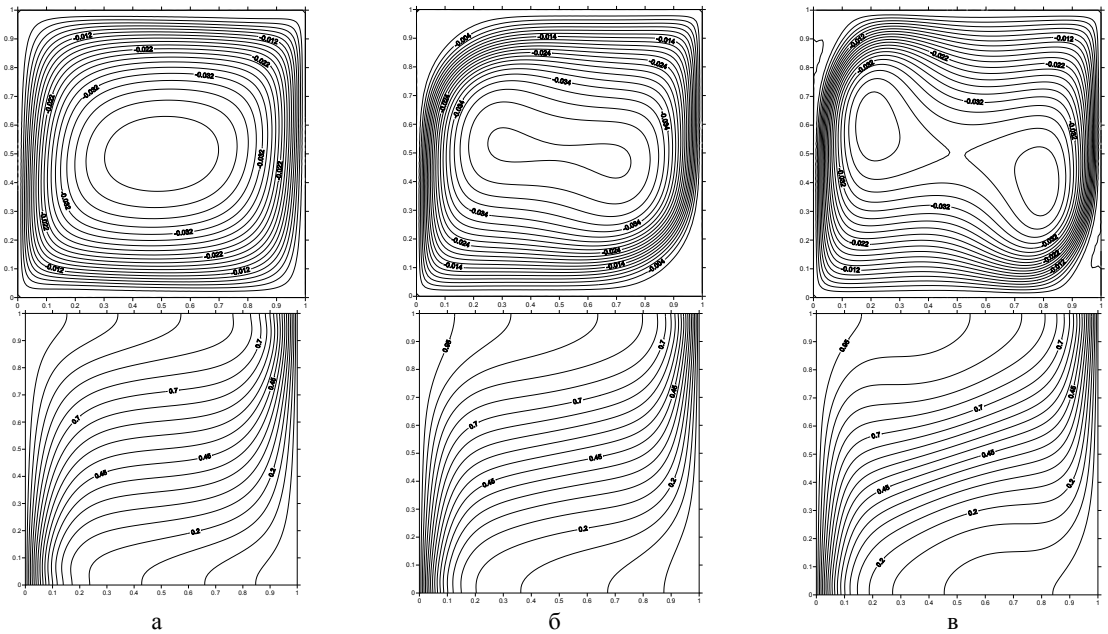
Таблица 1

Зависимость среднего числа Нуссельта и максимального значения функции тока от числа и Гартмана при $\mathrm{Ra} = 10^6$

Ha	0	50	100
Nu_s	5.2011	4.8787	3.6699
Ψ_{max}	0.0617	0.0525	0.0417

Анализ таблицы 1 позволяет установить снижение среднего числа Нуссельта с ростом величины магнитного поля.

Влияние угла наклона вектора магнитной индукции отражено на рисунке 4.



а б в

Рис. 4. Изолинии функции тока и температуры при $\mathrm{Ra}=10^6$, Ha=100:
а) φ = 0; *б*) φ = π/4; *в*) φ = π/2

Таблица 2

Зависимость среднего числа Нуссельта и максимального значения функции тока от ориентации вектора магнитного индукции при $Ra = 10^6$, $Ha = 100$

φ	0	$\pi/4$	$\pi/2$
Nu_s	3.66986	3.9565	4.0311
Ψ_{max}	0.0417	0.0424	0.0414

Изотермы при разных углах наклона вектора магнитной индукции меняются незначительно, но при этом заметно меняется структура течения. При вертикальном направлении вектора число Нуссельта максимально.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых российских ученых (грант МК-5652.2012.8).

Список литературы

1. Кирко И.М., Кирко Г.Е. Магнитная гидродинамика. Современное видение проблем. – Ижевск: РХД, 2009. – 632 с.

2. Бондарева Н.С., Шеремет М.А. Влияние однородного магнитного поля на режимы естественной конвекции в замкнутой квадратной полости // Современные проблемы математики и механики: Материалы III Всероссийской молодежной научной конференции – Томск: Изд-во Томского ун-та, 2012. – С. 83–88.

3. Шеремет М.А. Сопряженные задачи естественной конвекции. Замкнутые области с локальными источниками тепловыделения. – Берлин: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 176 с.

4. Vahl Davis G. Natural convection of air in a square cavity: a bench mark numerical solution // International Journal for Numerical Methods in Fluids. – 1983. – Vol. 3. – Pp. 249–264.

5. Pirmohammadi M., Ghassemi M. Effect of magnetic field on convection heat transfer inside a tilted square enclosure // International Communications in Heat and Mass Transfer. – 2009. – Vol. 36. – Pp. 776–780.

МНОГОУРОВНЕВЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ МЕЗОНАПРЯЖЕНИЙ

П.С. Волегов, к.ф.-м.н., доц., П.В. Трусов, д.ф.-м.н., проф., А.Ю. Янц, аспирант
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский пр-кт, 29,
тел. (342)-237-12-97
E-mail: crocinc@mail.ru

Остаточные напряжения (ОН) возникают почти при всех технологических процессах термической и механической обработки: обработки металлов давлением (прокатке, волочении), закалке, сварке, литье, физико-термической обработке, многих видах обработки резанием и т.д. Остаточными напряжениями принято называть такие напряжения, которые существуют и уравновешены внутри тела

после устранения воздействий, вызвавших их появление (поверхностные и массовые силы, температурные воздействия, фазовые превращения и т.д.). Они связаны с анизотропией кристаллов, ориентацией кристаллографических плоскостей, наличием различных фаз и т.д. В конечном счете, остаточные напряжения любого масштабного уровня оказывают значительное влияние на прочностные характеристики изделия; в зависимости от знака и роли детали в конструкции, остаточные напряжения могут оказывать как позитивное, так и негативное влияние, поэтому определение остаточных напряжений является крайне важным. Как было сказано выше, остаточные напряжения возникают при различных технологических процессах, но, в конечном счете, их появление связано с несовместностью упругих деформаций, которые вызваны различными факторами (в том числе – различной ориентацией кристаллических решеток зерен). Отметим, что исследуемые в настоящей работе ОН не попадают под общепринятую классификацию, так как они уравновешены на масштабе представительного объема материала, поэтому их уровень (по приведенной классификации) выше 2-го, то есть они сосредоточены на масштабах больших размера зерна, но ниже 1-го – локализованы на масштабе ниже масштаба изделия, заготовки. В связи с вышесказанным для их обозначения в дальнейшем будет использоваться термин «остаточные мезонапряжения» (ОМН).

В данной работе используется модель, основанная на разработанной авторским коллективом кафедры математического моделирования систем и процессов Пермского национального исследовательского университета двухуровневом подходе к рассмотрению неупругого деформирования поликристаллических металлов. В качестве верхнего уровня используется уровень представительного макрообъема материала, а под нижним уровнем подразумевается уровень отдельного кристаллита. Далее для упрощения верхний уровень (представительного макрообъема) будем называть макроуровнем, а нижний (отдельные монокристаллы с почти идеальной решеткой) – мезоуровнем. На макроуровне рассматривается представительный объем поликристаллического металла, состоящий из совокупности кристаллитов – элементов мезоуровня.

Конститутивная модель макроуровня представляется следующей совокупностью соотношений (здесь и далее параметры макроуровня обозначаются заглавными буквами, соответствующие параметры мезоуровня - аналогичными строчными):

$$\begin{cases} \mathbf{У}^{\mathrm{r}} \equiv \dot{\mathbf{У}} + \mathbf{Щ}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{У} + \mathbf{У} \cdot \mathbf{Щ} = \mathbf{Р} : \mathbf{D}^{\mathrm{e}} = \mathbf{Р} : (\mathbf{D} - \mathbf{D}^{\mathrm{in}}), \\ \mathbf{Щ} = \mathbf{Щ}\left(\mathbf{щ}_{(i)}, \mathbf{р}_{(i)}, \mathbf{у}_{(i)}\right), i = 1,...,N, \\ \mathbf{Р} = \mathbf{Р}(\mathbf{р}_{(i)}, \mathbf{о}_{(i)}), i = 1,...,N, \\ \mathbf{D}^{\mathrm{in}} = \mathbf{D}^{\mathrm{in}}(\mathbf{d}^{\mathrm{in}}_{(i)}, \mathbf{р}_{(i)}, \mathbf{щ}_{(i)}), i = 1,...,N, \end{cases} \quad (1)$$

где $\mathbf{У}$ – тензор напряжений Коши, $\mathbf{П}$ – тензор модулей упругости, $\mathbf{D}$, $\mathbf{D}^{\mathrm{e}}$, $\mathbf{D}^{\mathrm{in}}$ – тензор деформации скорости, его упругая и неупругая составляющая, индекс «r» означает независящую от выбора системы отсчета производную, $\mathbf{Щ}$ – тензор, описывающий движение подвижной системы координат, относительно которой определяется собственно деформационное движение на макроуровне; $\mathbf{р}_{(i)}, \mathbf{у}_{(i)}, \mathbf{d}^{\mathrm{in}}_{(i)}, \mathbf{щ}_{(i)}, \mathbf{о}_{(i)}$ – тензоры модулей упругости, напряжений, неупругой составляющей деформации

скорости, спина и ориентации i-го кристаллита, N – число кристаллитов, образующих представительный макрообъем.

На мезоуровне (уровне кристаллита) в двухуровневой модели используется следующая система соотношений (номер кристаллита опущен):

$$\begin{cases} \mathbf{y}^{\mathrm{r}} \equiv \dot{\mathbf{y}} - \mathbf{щ}\cdot\mathbf{y} + \mathbf{y}\cdot\mathbf{щ} = \mathbf{p} : \mathbf{d}^{\mathrm{e}} = \mathbf{p} : (\mathbf{d} - \mathbf{d}^{\mathrm{in}}), \\ \mathbf{d}^{\mathrm{in}} = \sum\limits_{i=1}^{K} \dot{\mathrm{r}}^{(i)} \mathbf{m}_{(S)}^{(i)}, \\ \dot{\mathrm{r}}^{(i)} = \dot{\mathrm{r}}_0 \left| \dfrac{\phi^{(i)}}{\phi_c^{(i)}} \right|^{1/n} H(\phi^{(i)} - \phi_c^{(i)}),\ i = 1,\ldots,K, \\ \phi_c^{(i)} = f(\mathrm{r}^{(j)}, \dot{\mathrm{r}}^{(j)}),\ i, j = 1,\ldots,K, \\ \textit{соотношения для определения спина } \mathbf{щ}, \\ \textit{по которому из уравнения } \dot{\mathbf{o}}\cdot\mathbf{o}^{\mathrm{T}} = \mathbf{щ} \\ \textit{определяется тензор ориентации } \mathbf{o}, \\ \nabla\mathbf{v} = \nabla\mathbf{V}, \end{cases} \tag{2}$$

где $\mathbf{y}$ – тензор напряжений Коши, $\boldsymbol{\pi}$ – тензор четвертого ранга упругих свойств кристаллита, $\mathbf{d}, \mathbf{d}^{\mathrm{e}}, \mathbf{d}^{in}$ – тензор деформации скорости, его упругая и неупругая составляющие на мезоуровне, $\mathrm{r}^{(i)}, \phi_c^{(i)}$ – накопленный сдвиг и критическое напряжение сдвига по i-й системе скольжения, $\mathbf{m}_{(S)}^{(i)}$ – симметричная часть ориентационного тензора i-й системы скольжения, $\mathbf{m}_{(S)}^{(i)} = 1/2(\mathbf{b}^{(i)}\mathbf{n}^{(i)} + \mathbf{n}^{(i)}\mathbf{b}^{(i)})$, $\mathbf{b}^{(i)}, \mathbf{n}^{(i)}$ – единичные векторы в направлении вектора Бюргерса и нормали к плоскости скольжения; $\dot{\mathrm{r}}_0, n$ – константы материала: характерная скорость сдвигов при равенстве касательных напряжений на СС критическим и константа скоростной чувствительности материала, $\tau^{(i)}$ – действующее в i-й системе скольжения касательное напряжение, $\tau^{(i)} = \mathbf{b}^{(i)}\mathbf{n}^{(i)} : \mathbf{y}$, $H(\cdot)$ – функция Хэвисайда, K – число систем скольжения для рассматриваемого типа решетки, $\mathbf{o}$ – тензор текущей ориентации кристаллографической системы координат кристаллита относительно фиксированной лабораторной системы координат.

В качестве определяющего соотношения (уравнения состояния) на мезоуровне выступает закон Гука в скоростной форме (2_1), при этом учитывается геометрическая нелинейность: квазитвердое движение на мезоуровне связывается с поворотом решетки (кристаллографической системы координат); в коротационной производной тензора напряжений Коши $\mathbf{y}^{\mathrm{r}}$ фигурирует тензор спина $\mathbf{щ}$, характеризующий скорость вращения кристаллической решетки.

Для передачи воздействия, осуществляемого на макроуровне, на низшие масштабные уровни в модели применяется обобщенная гипотеза Фойгта, согласно которой градиент скорости перемещений для каждого кристаллита совпадает с градиентом скорости перемещений макроуровня $\nabla\mathbf{v} = \nabla\mathbf{V}$.

Рассмотрена задача согласования определяющих соотношений различных масштабных уровней в двухуровневых моделях неупругого деформирования, одним из результатов решения которой явилось определение квазитвердого движения на

макроуровне **Ш** и неупругой составляющей тензора скорости деформации на макроуровне $\mathbf{D}^{in}$, обеспечивающих выполнение условий согласования:

$$\mathbf{P} = <\mathbf{p}>, \quad \mathbf{У} = <\mathbf{y}>, \quad \mathbf{D} = \langle \mathbf{d} \rangle . \tag{3}$$

Показано, что для выполнения условий (3) в совокупности с системами уравнений (1), (2), тензоры спина **Ш** и неупругой составляющей тензора деформации скорости $\mathbf{D}^{in}$ следует определить соотношениями:

$$\mathbf{Щ} = <\mathbf{щ}>, \tag{4}$$

$$\mathbf{D}^{in} = <\mathbf{d}^{in}> + \mathbf{P}^{-1} : <\mathbf{p}' : \mathbf{d}^{in\prime}> - \mathbf{P}^{-1} : (<\mathbf{щ}' \cdot \mathbf{y}'> - <\mathbf{y}' \cdot \mathbf{щ}'>), \tag{5}$$

где штрихами обозначены отклонения соответствующих величин от их средних значений по представительному макрообъему.

При численной реализации математической модели (1) – (5) предлагается использовать схему Адамса-Моултона (схему «предиктор-корректор»), позволяющую значительно повысить точность вычислений без существенного увеличения вычислительного времени.

При оценке уровня ОМН, возникающих в процессах нагрузки-разгрузки, необходимо разработать численную процедуру снятия напряжений на макроуровне. Отметим особенность, которая возникает при численной реализации разгрузки представительного объема при использовании гипотезы Фойгта. На практике разгрузка реализуется устранением всех распределенных нагрузок на границах образца. В силу использования гипотезы Фойгта, прямая численная реализация вышеприведенного способа не представляется возможной. В связи с этим разгрузка реализуется с применением пошаговой процедуры, описанной ниже, на каждом шаге которой определяется тензор деформации скорости, в таком случае условие завершения процесса разгрузки выглядит следующим образом: $\mathbf{У} = \mathbf{0}$ (осредненные по представительному макрообъему напряжения равны нулевым). Стоит отметить, что вопрос о траектории, по которой макронапряжения могут быть приведены к нулю, остается открытым, поэтому в рассматриваемой процедуре реализуется простейший способ – лучевая траектория в пространстве напряжений.

Остановимся подробней на итерационной процедуре. Допустим, при произвольном предшествующем этапе нагружения были достигнуты макронапряжения **У** в представительном макрообъеме, тогда для реализации очередной итерации разгрузки необходимо выполнение следующего условия:

$$\mathbf{D} : \left\{ \dot{\mathbf{У}} = \mathbf{C} : (\mathbf{D} - \mathbf{D}^{in}) - \mathbf{У} \cdot \mathbf{Щ} + \mathbf{Щ}\, \mathbf{У} = -\lambda \mathbf{У}, \lambda > 0 \right\}, \tag{6}$$

то есть необходимо подобрать такое **D** (в силу того, что при использовании гипотезы Фойгта нет возможности варьировать непосредственно напряжения), чтобы тензор скорости напряжений $\dot{\mathbf{У}}$ был пропорционален с обратным знаком текущим напряжениям **У**. Найденная из (6) скорость деформирования **D** используется в соотношениях мезоуровня (модель мезоуровня) для определения неупругих деформаций, по которым восстанавливается тензор спина для текущего кристаллита, далее из условий согласования уровней определятся спин квазитвердого движения на макроуровне. Зная текущий тензор макронапряжений, спин системы координат, связанной с представительным объемом, находим скорость макронапряжений и, окончательно, проводится интегрирование для определения напряжений на новой итерации:

$$\mathbf{У}^{(k+1)} = \mathbf{У}^{(k)} + \dot{\mathbf{У}}^{(k)} \Delta t = \left(1 - \lambda \Delta t\right) \mathbf{У}^{(k)}. \tag{7}$$

Процедура (7) позволяет итерационно привести все компоненты напряжений на макроуровне к значению машинного ноля. Коэффициент пропорциональности λ имеет размерность $с^{-1}$ и определяет скорость изменения напряжений. С помощью описанной итерационной процедуры на каждом шаге интегрирования находится тензор скорости деформаций, определяющий тензор скорости напряжений, являющийся касательным к траектории напряжений в пространстве напряжений. Таким образом, по данной процедуре восстанавливается траектория напряжений из любой достигнутой точки в предыдущих этапах нагружения в точку **0** пространства напряжений. Тем самым представленный алгоритм применим после траектории нагружения произвольной сложности.

На рис.1, слева представлено распределение интенсивностей напряжений в кристаллитах непосредственно после упругой разгрузки представительного объема по алгоритму (6) – (7). Заметно, что в кристаллитах присутствуют напряжения при полной упругой разгрузке ПО, таким образом, можно говорить о формировании остаточных мезонапряжений.

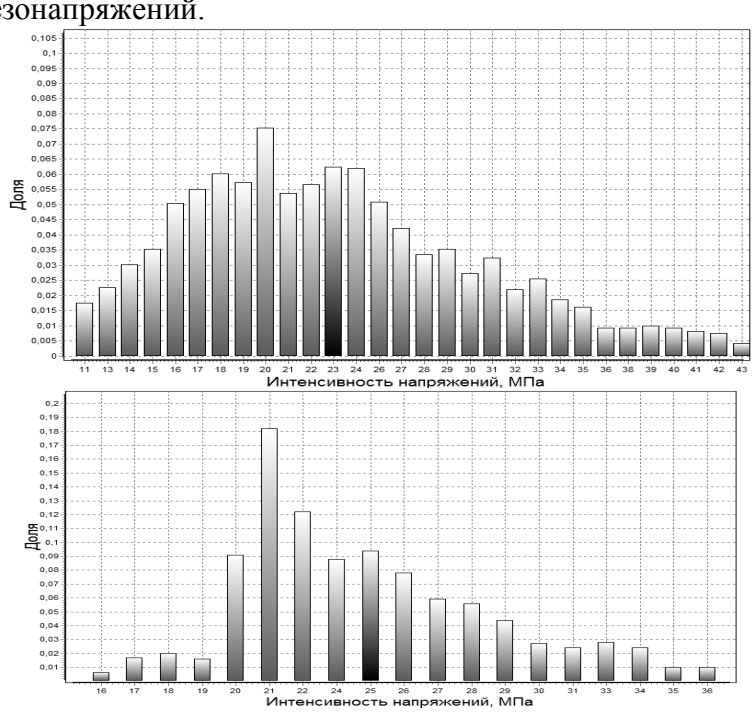


Рис. 1. *Гистограмма распределения интенсивности напряжений в кристаллитах после разгрузки, слева – без учета ротаций, справа – с учетом ротаций зерен (черным обозначено среднее значение)*

На рис. 1, справа изображена гистограмма распределения интенсивностей напряжений в кристаллитах после упругой разгрузки ПО при учете ротации. В этом случае распределение становится более гладким с выраженным пиком, при этом интервал распределения сужается относительно случая без ротации (ширина без учета ротации – 32МПа, с учетом – 20МПа). Стоит отметить, что среднее значение интенсивности остаточных напряжений ниже на ~15%, несмотря на то, что интенсивности напряжений в ходе нагружения постепенно стягиваются к максимальному значению в 74 МПа. Также было замечено, что пик распределения интенсивности остаточных напряжений смещается в область меньших значений.

Таким образом, в работе рассмотрено применение многоуровневых моделей, основанных на использовании физических теорий пластичности, при оценке

эффектов макроскопического нагружения представительного объема ГЦК-поликристалла, разработан алгоритм численной разгрузки представительного объема при использовании гипотезы Фойгта, выполнено сравнение интенсивностей остаточных мезонапряжений в случае учета или неучета ротаций кристаллических решеток зерен.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №12-08-01052-а, №12-08-33082-мол_а_вед, №12-01-31094-мол_а, №13-01-00242-а, №13-01-96005-р_урал_а), гранта Президента РФ №МК-390.2013.1, ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы" (мероприятие 1.2.2, Соглашение 14.B37.21.0382).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ ИНДУЦИРОВАННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯМИ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

М.В. Гранкин, аспирант, А.И. Бажин**, д.ф.-м.н., проф.*
** Приазовский государственный технический университет,*
87500, Украина, г. Мариуполь, ул. Университетская 7
*** Донецкий национальный университет,*
83001, Украина, г. Донецк, ул. Университетская 24
E-mail: theflint@gmail.com

В последнее время для решения ряда задач в химических и биотехнологиях все чаще стали использоваться нанокатализаторы. В ряде случаев нанокатализаторы увеличивают скорость и, что более важно, селективность реакции. На нанотехнологии в последнее время надеется не только микроэлектронная индустрия и биотехнологии, но и энергетическая отрасль. Последние достижения в области нанокатализа позволяют надеяться на усовершенствование топливных элементов. Материалы, содержащие биметаллические наночастицы, очень привлекательны для использования в различных технологических отраслях из-за их уникальных каталитических свойств. Наиболее перспективные биметаллические сплавы палладия и золота, которые участвуют в реакциях окисления двуокиси углерода, что очень востребовано в топливных элементах и других отраслях альтернативной энергетики. Вместе с тем механизмы работы гетерогенных нанокатализаторов до конца не ясны. В существующих моделях не учитываются процессы релаксации возбужденных продуктов реакции.

Реакционные столкновения атомных частиц с поверхностью твердых тел сопровождаются выделением энергии до нескольких электрон-вольт на элементарный акт. Следствием аккомодации энергии по электронному каналу является люминесценция поверхности (гетерогенная хемилюминесценция). При рассмотрении физико-химических процессов на поверхности катализатора предполагается, что реакция на различных удаленных друг от друга активных участках протекает синхронно и адсорбционный слой случайно перемешан и содержит бесконечно много частиц. Приближенный характер такого рассмотрения не всегда оправдан. Возможны флуктуации в концентрации реагентов и скорости реакции на отдельных участках поверхности, особенно если это наноразмерные участки, что наблюдается в случае, если на поверхности создана, например, система

наноточек, осуществляющих катализ отдельных стадий реакции. Детальное изучение таких процессов требует привлечения стохастического моделирования, в основу которого может быть положен метод Монте-Карло.

Разработана модель для численного моделирования процессов гетерогенной рекомбинации атомов на поверхности широкозонных материалов с системой наноточек из металла и квантовых центров с локализованными электронами, учитывающая пространственную неоднородность поверхности, связанную с тем, что процессы адсорбции и рекомбинации реагентов протекают на подложке, а процессы релаксации возбужденных продуктов реакции происходят на наноточках или квантовых центрах вследствие пробега возбужденных частиц от их места образования до центров релаксации.

Разработан кинетический механизм, алгоритм и программа для численного моделирования процессов на нанокатализаторе, основанная на методе Монте-Карло. Модель включает в себя следующие стадии: адсорбцию и десорбцию атомов R; молекул R_2; ударную и диффузионную рекомбинацию атомов на поверхности, сопровождающуюся образованием колебательно-возбужденных (горячих) молекул R_2^vL; стадии, учитывающие релаксацию R_2^vL в результате аккомодации энергии по фононному и электронному каналам. В модели учитывается неравновесная диссоциация молекул R_2^vL до исходного состояния, аккомодация энергии R_2^vL на наноточках из металла и движение горячих молекул по поверхности на длину пробега L до момента их релаксации, либо неравновесной диссоциации. А также введены стадии генерации электронно-дырочных пар УФ светом, энергией реакции, захват электронов и опустошение ловушек и процессы излучательной рекомбинации.

$$R + RL \xrightarrow{\nu_2} R_2^V L, \qquad RL + RL \xrightarrow{k_1} R_2^{V-k} L + L,$$

$$R_2^V L + L_0 \xrightarrow{\Gamma_e} R_2 L + eL + pL + L_0, \qquad R_2^V L + Te \xrightarrow{k_2} R_2 L + eL + T,$$

$$R_2^V L + L_0 \xrightarrow{\Gamma_1} R_2 L + ph + L_0, \qquad R_2^V L \xrightarrow{\mu_2} R + RL,$$

$$R_2^{V-k} L + L \xrightarrow{\mu_1} RL + RL, R_2^V L + Me \xrightarrow{k_{21}} R_2 L + Me, R_2^V L + L \xrightarrow{\Gamma_6} R_2^v L + L,$$

$$RL + L \xrightarrow{\Gamma_7} RL + L,$$

а также электронные процессы:

$$h\nu_1 + L_0 \xrightarrow{\nu_4} L_0 + eL + pL,\ eL + T \xrightarrow{\Gamma_5} Te,\ eL + pL \xrightarrow{\Gamma_0} \left| \begin{array}{l} \xrightarrow{\beta} h\nu \\ \xrightarrow{1-\beta} ph \end{array} \right. .$$

Здесь обозначено: RL, R_2L – адсорбированные атом и молекула на поверхности; T, Te – пустая и заселенная электроном ловушка; eL и pL – электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне соответственно; Me – наноточка из металла. Над стрелками проставлены вероятности ν_i и μ_i и константы скоростей Γ_i и k_i соответствующих процессов.

Согласно предложенной модели, скорость реакции равна:

$$\begin{aligned} v_R(t) = &\left(\Gamma_1 \cdot N_0 + \Gamma_e \cdot N_0 + k_2 \cdot n_e(t) + k_{21} \cdot M\right) \cdot N_2^V(t) + \\ &+ \left(\Gamma_1' \cdot N_0 + \Gamma_e' \cdot N_0 + k_2' \cdot n_e(t) + k_{21}' \cdot M\right) \cdot N_2^{V-k}(t) \end{aligned}, \qquad (1)$$

и определяется ВЭГА на ловушках и на наноточках из металла, и фононным каналом аккомодации. Интенсивность люминесценции нанокатализатора равна:

$$I(t) = \beta \cdot \Gamma_0 \cdot n_{eL}(t) \cdot m_p(t). \quad (2)$$

Здесь введены обозначения: $RL \rightarrow N_1(t)$, $R_2L \rightarrow N_2(t)$, $R_2^vL \rightarrow N_2^v(t)$, $eL \rightarrow n_{eL}(t)$, $pL \rightarrow m(t)$, $T \rightarrow n(t)$, $Te \rightarrow n_e(t)$, $L_0 \rightarrow N_0$, $L \rightarrow N$, $Me \rightarrow M$.

Метод Монте-Карло позволяет определять не только скорость реакции в зависимости от параметров, но и определять длину пробега возбужденных продуктов реакции для разных поверхностей и условий протекания процессов.

Получены зависимости скорости реакции гетерогенной рекомбинации радикалов на нанокатализаторе от диаметра наноточек. Найдено, что в области, где катализ реакции определяется релаксационными процессами, скорость реакции монотонно возрастает с увеличением диаметра наноточки и определяется высокоэффективной электронной аккомодацией (ВЭА) энергии колебательно-возбужденных молекул, сталкивающихся с наноточкой. Исследована зависимость скорости реакции от диаметра наноточек, от различных длин пробега колебательно-возбужденных молекул по поверхности. Определено, что увеличение диаметра наноточек приводит к уменьшению длины пробега горячих молекул по поверхности. При заданном диаметре наноточки увеличение расстояния между ними приводило к уменьшению общей скорости реакции и вкладу электронного канала. Уменьшение вклада электронного канала аккомодации сопровождалось увеличением L. Исследована зависимость скорости реакции и длины пробега от константы скорости аккомодации по фононному каналу. Найдено, что зависимость имеет два участка: в области $\Gamma_1 < \mu_1$ имеет место релаксационный катализ, а в области $\Gamma_1 > \mu_1$ проявляется активационный катализ реакции, когда скорость реакции не зависит от скорости аккомодации энергии горячих продуктов реакции.

Стохастический метод Монте-Карло позволяет учесть пространственную неоднородность нанокатализаторов, движение горячих продуктов реакции в прекурсоре и аккомодацию их на наноточках и квантовых центрах с локализованными электронами и исследовать влияние различных факторов, конфигураций расположения наноточек на эффективность нанокатализатора.

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК 2-МЕТИЛАЛКАНОВ С ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Дезорцев С.В., Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Подъячева К.И.
Уфимская государственная академия сервиса,
450077, г. Уфа, ул. Чернышевского, 145;
E-mail: dezortsev@rambler.ru; dolomatov@gmail.com

В химической технологии все большее распространение получают методы математического моделирования, которые постепенно вытесняют физический или химический эксперимент. К настоящему моменту накопилось значительное количество экспериментальных данных о физико-химических свойствах (ФХС) индивидуальных углеводородов, которые позволяют с достаточной эффективностью моделировать различные технологические процессы в нефтепереработке и нефтехимии с применением современных программных продуктов, таких как Hysys или Pro II. Основными недостатками этого распространенного подхода являются:

- возможности расчета ФХС только достаточно простых смесей,
- отсутствие обоснованной связи между различными ФХС как индивидуальных химических соединений, так и сложных многокомпонентных систем с неизвестным составом.

Проблемы оценки ФХС веществ на сегодняшний день решаются следующими основными способами:

- методом групповых инкрементов [1],
- полуэмпирическими методами с использованием в качестве основного критерия молекулярной массы [2],
- через оценку топологических индексов (например, индексы Винера), учитывающих строение молекул [3],
- путем оценки электронной структуры [4].

Ранее была обнаружена закономерность зависимости ФХС веществ от интегральной силы осциллятора (ИСО) в видимой и УФ области, определяемой по абсорбционным спектрам. С другой стороны, ИСО связана с энергией ионизации [5-7]. В работе [8] установлено наличие связи ФХС н-алканов C_1-C_{10} с их ПИ, определенными методом фотоэлектронной спектроскопии. Это дает основания предполагать прямую зависимость ФХС органических соединений от их первого адиабатического потенциала ионизации (ПИ), что позволит использовать методы квантовой химии и спектроскопии для определения ФХС.

Как известно, первый адиабатический ПИ молекул связан с энергией высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). В соответствии с теорией молекулярных орбиталей, значениями энергий высшей занятой МО ($E_{ВЗМО}$), низшей свободной МО ($E_{НСМО}$) и шириной зоны проводимости (расстоянием между ВЗМО и НСМО) определяется электронная структура вещества [9].

Целью настоящей работы является поиск связи между основными физико-химическими свойствами изо-алканов и их электронной структурой. В задачи работы входит изучение связи между $E_{ВЗМО}$ и молекулярной массой, нормальными значениями температуры кипения, относительной плотности, показателя преломления и кинематической вязкости. Данные по ФХС изо-алканов взяты из [2, 10]. Расчет значений $E_{ВЗМО}$ проводился с применением ЭВМ методом PM3 с оптимизацией геометрии [4]. Все сравниваемые величины приведены в абсолютных единицах. Краткая характеристика объектов исследования представлена в таблице 1.

Таблица 1

Основные физико-химические свойства 2-метилалканов C_4-C_{10}

Углеводороды	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, К	Относительная плотность при 20^0С, г/см^3	Показатель преломления при 20^0С	Динамическая вязкость при 20^0С, сПз
2-метилпропан	58,12	261,43	0,5573	-	-
2-метилбутан	72,15	301	0,61963	1,35369	0,224
2-метилпентан	86,18	333,42	0,65315	1,37145	0,285
2-метилгексан	100,2	363,2	0,67859	1,38485	0,378
2-метилгептан	114,23	390,8	0,69792	1,39494	0,498
2-метилоктан	128,26	416,41	0,71346	1,40307	-
2-метилнонан	142,28	440,15	0,7264	1,41	0,869

При анализе данных (таблица 1) исходили из того, что для н-алканов C_1-C_{10} связи $E_{ВЗМО}$ с ФХС аппроксимируются экспоненциальной зависимостью от соответствующих характеристик электронной структуры вида [11]:

$$Z = \alpha_1 \cdot e^{\beta_1 \cdot E_{ВЗМО}}, \quad (1)$$

где α_i и β_i – соответствующие эмпирические коэффициенты; Z – физико-химическое свойство из таблицы 1; $E_{ВЗМО}$ – расчетные значения энергий высшей занятой МО, эВ.

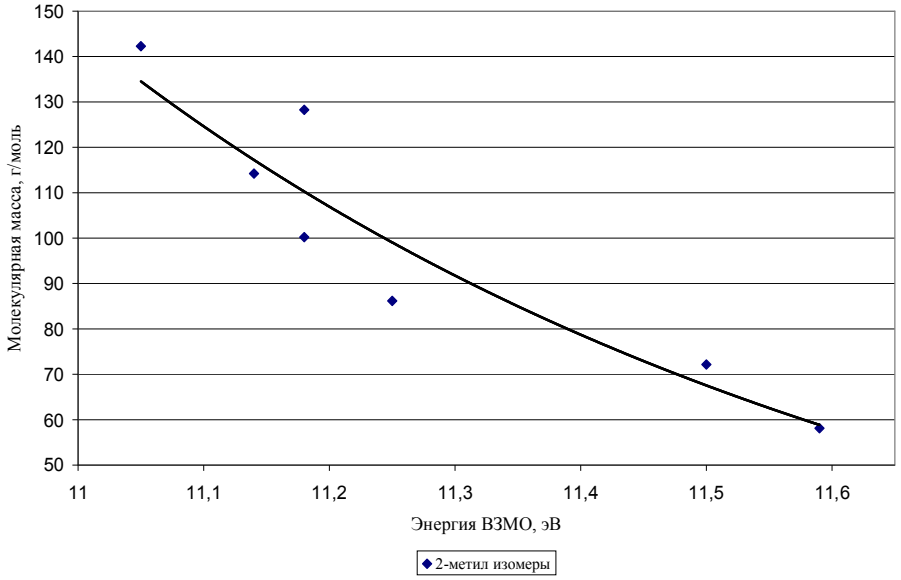


Рис. 1. Связь между энергией ВЗМО и молекулярной массой

Связь между $E_{ВЗМО}$ и молекулярными массами 2-метилалканов описывается эмпирической экспоненциальной зависимостью вида $MM = 3 \cdot 10^9 \cdot e^{-1{,}5312 \cdot E_{ВЗМО}}$ с коэффициентом корреляции R=0,95.

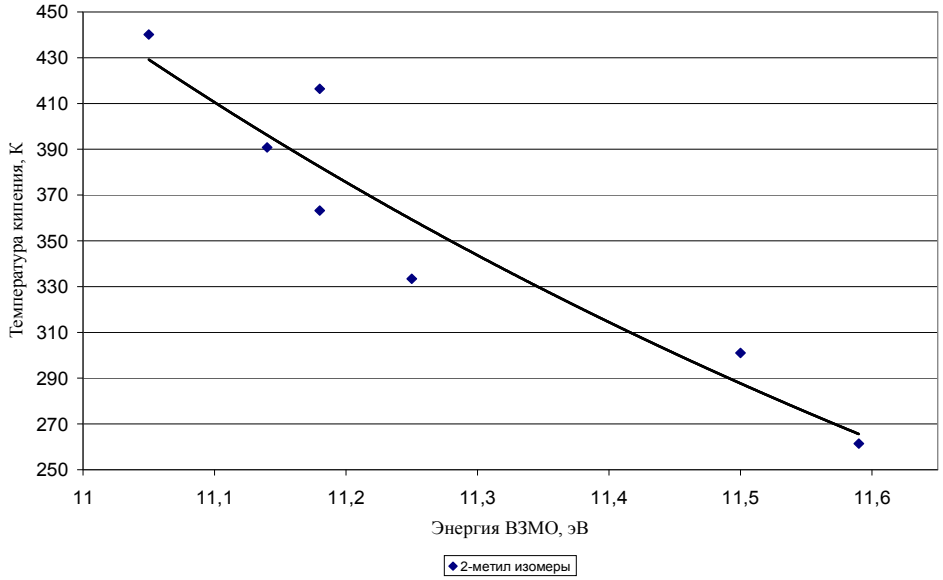


Рис. 2. Связь между энергией ВЗМО и нормальной температурой кипения

Связь между $E_{ВЗМО}$ и нормальными температурами 2-метилалканов описывается эмпирической экспоненциальной зависимостью вида $T_{КИП} = 8 \cdot 10^6 \cdot e^{-0,8887 \cdot E_{ВЗМО}}$ с коэффициентом корреляции R=0,95.

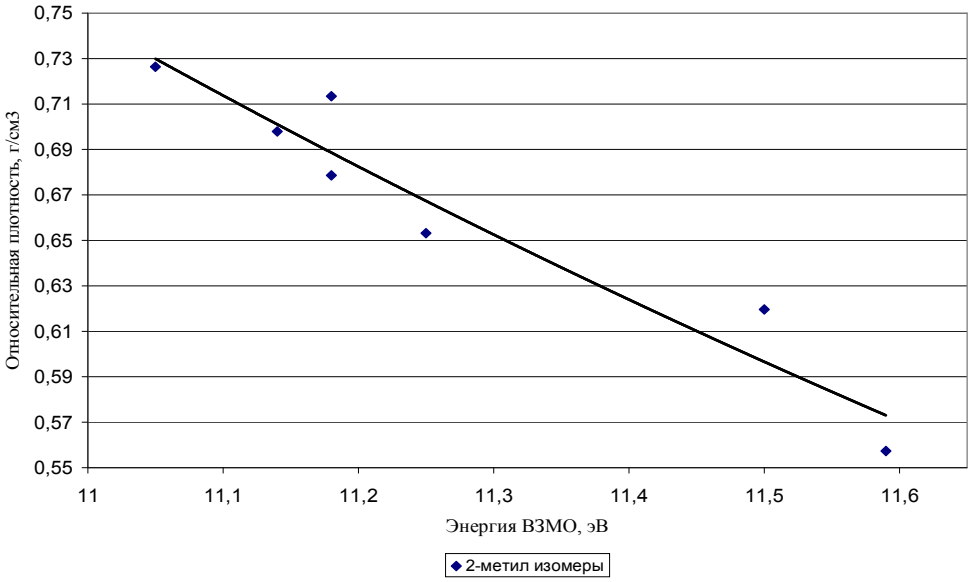


Рис. 3. Связь между энергией ВЗМО и относительной плотностью

Связь между $E_{ВЗМО}$ и относительными плотностями 2-метилалканов при температуре 20^0С описывается эмпирической экспоненциальной зависимостью вида $\rho_4^{20} = 103,22 \cdot e^{-0,4481 \cdot E_{ВЗМО}}$ с коэффициентом корреляции R=0,96.

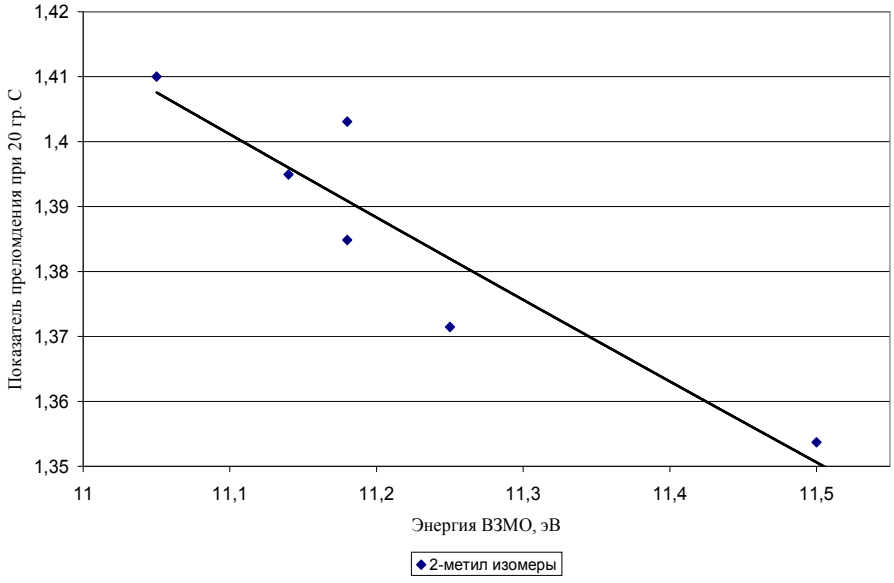


Рис. 4. Связь между энергией ВЗМО и показателем преломления

Связь между $E_{ВЗМО}$ и показателями преломления 2-метилалканов при температуре 20^0С описывается эмпирической экспоненциальной зависимостью вида $n_D^{20} = 3,8815 \cdot e^{-0,0918 \cdot E_{ВЗМО}}$ с коэффициентом корреляции R=0,93.

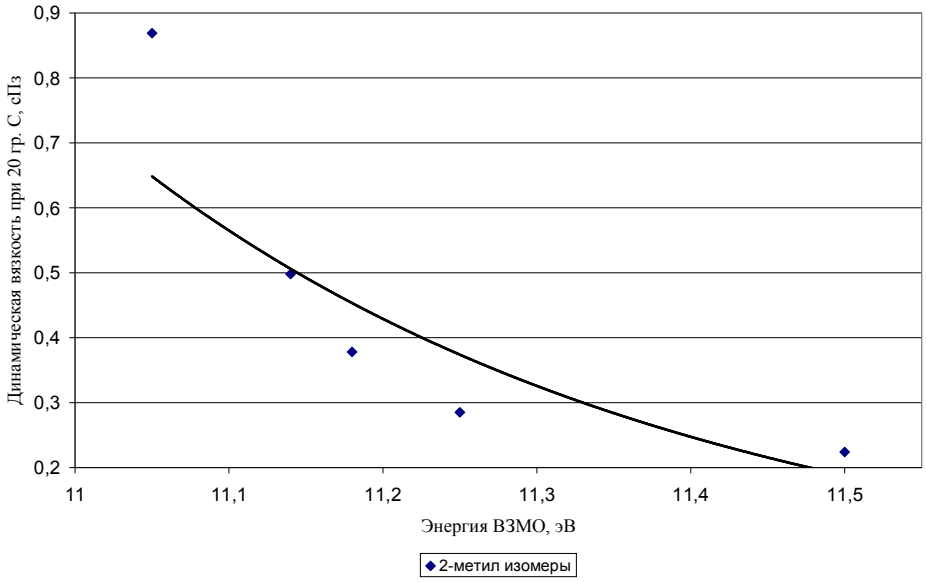


Рис. 5. Связь между энергией ВЗМО и динамической вязкостью

Связь между $E_{ВЗМО}$ и динамической вязкостью 2-метилалканов при температуре 20^0C описывается эмпирической экспоненциальной зависимостью вида $\eta^{20} = 10^{13} \cdot e^{-2,7537 \cdot E_{ВЗМО}}$ с коэффициентом корреляции R=0,89. Значительные отклонения прямых измерений от экспоненциальной зависимости (рис. 5) могут быть объяснимы взаимным зацеплением боковых метильных групп молекул, т.е. влиянием их строения.

Основным отличием полученных результатов от аналогичных, сделанных для н-алканов [11], является больший разброс значений вокруг корреляционной кривой (значения коэффициентов корреляции ниже, чем для н-алканов). Видимо, строение углеводородного скелета также имеет значение. Но вклад электронной составляющей существенно больше.

Таким образом, физико-химические свойства углеводородов связаны с их электронной структурой. Данный факт позволяет в рамках моделирования физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем решать как прямую задачу расчета ФХС через определение средних электронных характеристик, например, методами электронной феноменологической спектроскопии [12], так и обратную задачу определения средней электронной структуры по ФХС. Второе направление может быть эффективно использовано в области нанотехнологий при создании материалов с заданными ФХС.

Список литературы

1. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л: Химия, 1971. – 704 с.

2. Ахметов С.А., Гайсина А.Р. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем: учеб. пособие. – СПб.: Недра, 2010. – 128 с.

3. Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н. Взаимосвязь динамической вязкости углеводородов с топологическим индексом Винера // Журнал физической химии. – 2007. – Т.81, №4. – с. 746-749.

4. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. 2007. N-Y.: John Wiley&Sons. - 599 p.

5. Мукаева Г.Р., Доломатов М.Ю. Спектроскопический контроль свойств, органических веществ и материалов по корреляциям свойство - коэффициент поглощения // Журнал прикл. спектроскопии. - 1998. - т. 65, №3. - С. 438-440.

6. Доломатов М.Ю., Мукаева Г.Р. Способ определения потенциала ионизации и сродства к электрону атомов и молекул методом электронной спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. – 1992. – Т. 56, №4. – С. 570-574.

7. Доломатов М.Ю. Применение электронной спектроскопии в физико-химии многокомпонентных стохастических и сложных молекулярных систем. - Уфа: ЦНТИ, 1989. - 47с.

8. Дезорцев С.В., Доломатов М.Ю., Хабирова А.Р. О связи первых потенциалов ионизации н-алканов с их физико-химическими свойствами //Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18, №1. – С. 83-85.

9. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. – М.: Химия. – 1989. – 384 с.

10. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов /Под ред. проф. В.М. Татевского/ – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 412 с.

11. Dezortsev S.V., Dolomatov M.Yu., Shutkova S.A., Shuyakovskaya D.V. The Connection Between Electronic Structure and Physical-Chemical Properties of n-alkanes (Report I) // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Samara, Russian Federation, October 3-7, 2011, Vol. 1, p. 71-73.

12. Доломатов М.Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем. Часть 1. Физико-химическая теория сложных органических и нефтехимических систем. – Уфа: ИПНХП АН РБ, УТИС, 2000. – 124 с.

ИНЖЕКЦИЯ ГОРЯЧЕГО ГАЗА КАК ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ДОБЫЧИ ГАЗА ИЗ ГАЗОГИДРАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Дмитриев В.Л., к.ф.-м.н., доц.,Потапов А.А., к.ф.-м.н., доц.
Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
453103, г. Стерлитамак, пр. Ленина, 49, тел. (83473)-434-567
E-mail: admwell@yandex.ru

Проблеме разработки газогидратных месторождений посвящено множество работ, в которых предлагаются самые разнообразные способы добычи газа из столь уникального источника. Один из таких способов – закачка аналогичного теплого газа в гидратосодержащий пласт. Этот способ также полезен и при удалении газогидратных пробок и отложений, возникающих в скважинах и коллекторах, что делает его универсальным. Кроме того, с точки зрения энергетического баланса, этот способ также очень эффективен.

Оценим эффективность процесса с точки зрения энергетического баланса. Энергия закачиваемого в пласт теплоносителя расходуется на нагрев среды до температуры разложения газогидрата и непосредственно сам процесс разложения: $W^{-} = \rho c\left(T_e - T_0\right) + mvl\rho_h^0$. Здесь ρc и T_0 – объемная теплоемкость, и исходная температура системы «пористая среда – газогидрат – газ», T_e – температура

закачиваемого газа, m – пористость, ν – гидратонасыщенность пласта, l и ρ_h^0 – удельная теплота разложения и плотность газогидрата. Энергия, которую можно получить при сжигании газа, выделившегося в результате диссоциации газогидрата, определяется как $W^+ = m\nu g\rho_h^0 q$ (здесь g – массовая концентрация газа в газогидрате, q – удельная теплота сгорания газа). Таким образом, оценочная энергетическая выгода будет равна

$$\frac{W^+}{W^-} = \frac{m\nu g\rho_h^0 q}{\rho c\left(T_e - T_0\right) + m\nu l\rho_h^0} = \frac{q \cdot g}{\dfrac{\rho c\left(T_e - T_0\right)}{m\nu\rho_h^0} - l} \approx 10 .$$

В данной работе предложена математическая модель процесса разложения газогидрата на основе закачки теплого газа в условиях радиальной симметрии. Рассмотрим однородный, горизонтальный пласт постоянной толщины и неограниченной протяженности, представляющий собой пористую среду, заполненную газогидратом и газом. В пласте пробурена скважина, вскрывшая пласт на всю толщину. Через границу области пористой среды, заполненной в исходном состоянии частично газом, а частично газогидратом, происходит закачка горячего газа с постоянным массовым расходом Q_m. При этом могут быть реализованы два режима: закачка горячего газа и отбор газа, образовавшегося в результате разложения газогидрата.

При закачке газа в пористой среде образуются две характерные зоны. В первой зоне в поровых каналах содержатся продукты разложения газогидрата (газ и вода), а твердый газогидрат отсутствует. Во второй зоне в поровых каналах присутствуют газогидрат и газ. Объемная доля газогидрата в поровых каналах для этой зоны составляет ν. Таким образом, разложение газогидрата полностью происходит на фронтальной границе между этими зонами. Параметры, соответствующие первой и второй зонам, будем снабжать нижними индексами $i = 1, 2$.

При математическом описании процессов фильтрации и теплопереноса примем следующие допущения: скелет, газогидрат, вода несжимаемы; газ – калорически совершенный, газовая фаза является подвижной, вода – неподвижной ($\upsilon_l = 0$). В данной модели температура газа, жидкости, гидрата и пористой среды в каждой точке совпадают. Гидрат является двухкомпонентной системой с массовой концентрацией газа g (массовая концентрация жидкости $1 - g$). Кроме того, будем пренебрегать переменностью объемной теплоемкости и коэффициента теплопроводности системы «пористая среда – газогидрат – продукты разложения»: $\rho c = const$, $\rho_{g(i)} c_{g(i)} = \rho_g c_g = const$, $\lambda_i = \lambda = const$, где c и c_g – теплоемкость всей системы и газа при постоянном давлении.

Система уравнений, описывающих рассматриваемый в работе процесс, запишется следующим образом:

$$m_i \upsilon_{g(i)} = -\frac{k_i}{\mu_{g(i)}}\frac{\partial p_i}{\partial r}, \quad m_i \frac{\partial \rho_{g(i)}}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho_{g(i)} m_i \upsilon_{g(i)}\right) = 0, \quad p_i = \rho_{g(i)} R_g T_i,$$

$$m\left[(1-\nu)\rho_{g(s)}^0\left(\upsilon_{g(2)} - \dot{r}_s\right) - \nu\rho_h^0 g\dot{r}_s\right] = mS_{g(1)}\rho_{g(s)}^0\left(\upsilon_{g(1)} - \dot{r}_s\right),$$

$$m\nu\rho_h^0(1-g)\dot{r}_s = mS_{l(1)}\rho_l^0\dot{r}_s,\ \rho c\frac{\partial T_i}{\partial t}+\rho_g c_g m_i \upsilon_{g(i)}\frac{\partial T_i}{\partial r}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda r\frac{\partial T_i}{\partial r}\right),$$

$$T_s(p_s)=T_0+T_* ln\left(\frac{p_s}{p_{s(0)}}\right),\ \lambda\frac{\partial T_2}{\partial r}-\lambda\frac{\partial T_1}{\partial r}=m\nu\rho_h^0 l\dot{r}_s,\ S_g+S_l=1,$$

$$k_g=k_0\frac{m'^3}{(1-m')^2}\approx k_{g0}S_g^3(1-\nu)^3 \qquad \left(m_1'=mS_g,\ k_{g0}=k_0m^3\right),$$

$k_1=k_0m^3S_g^3$, $k_2=k_0m^3S_g^3(1-\nu)^3$, $\aleph_i^{(p)}=\dfrac{k_i p_0}{\mu_{g(i)}m_i}$, $\aleph^{(T)}=\dfrac{\lambda}{\rho c}$, $\eta_i=\dfrac{\aleph_i^{(p)}}{\aleph^{(T)}}$, $\beta=\dfrac{\rho_g c_g}{\rho c}$.

Здесь S_g и S_l – газонасыщенность и водонасыщенность, k_0 – абсолютная проницаемость скелета породы, T_* – эмпирический параметр, $p_{s(0)}$ – равновесное давление.

Будем полагать, что в начальный момент времени в пористой среде, частично заполненной газогидратом, давление p_0 и температура T_0 однородны (причем $p_0 \ge p_{s(0)}$), а на границе разложения потребуем непрерывность давления и температуры газа:

$$p_2 = p_0,\quad T_2 = T_0 \qquad (t=0,\ r\ge 0),$$
$$p_1 = p_2 = p_s,\ T_1 = T_2 = T_s \qquad (r = r_s).$$

В момент времени $t=0$ начинается нагнетание газа с постоянным массовым расходом Q_m, причем

$$T_1 = T_e,\ t>0,\ (r=r_e\to 0)$$
$$2\pi r_e\left(\rho_{g(1)}m_1\upsilon_{g(1)}\right)_{r_e}=Q_{(m)},\quad (t>0,\ r_e\to 0)$$

Сформулированная выше задача является автомодельной. Перейдем к автомодельной переменной: $\xi=\dfrac{r}{2\sqrt{\aleph^{(T)}t}}$. Тогда для распределения давлений и температур в первой и второй зонах, с учетом начальных и граничных условий, получим следующие выражения:

$$p_1^2 = p_s^2+\frac{Q_m\mu_{g(1)}R_gT_e}{\pi k_1}\int_{\xi}^{\xi_s}\frac{1}{\xi'}\exp\left(-\frac{\xi'^2}{\eta_1}\right)d\xi',\quad \left(0<\xi<\xi_s\right)$$

$$p_2^2 = p_s^2+\left(p_0^2-p_s^2\right)\frac{\int_{\xi_s}^{\xi}\frac{1}{\xi'}\exp\left(-\frac{\xi'^2}{\eta_2}\right)d\xi'}{\int_{\xi_s}^{\infty}\frac{1}{\xi'}\exp\left(-\frac{\xi'^2}{\eta_2}\right)d\xi'} \qquad \left(\xi_s<\xi<\infty\right).$$

$$T_1 = T_e + (T_s - T_e)\frac{\int_0^{\xi} \frac{1}{\xi'} \exp\left(-\xi'^2 - \frac{\beta k_1 p_1}{\mu_{g(1)} \aleph^{(T)}}\right) d\xi'}{\int_0^{\xi_s} \frac{1}{\xi'} \exp\left(-\xi'^2 - \frac{\beta k_1 p_1}{\mu_{g(1)} \aleph^{(T)}}\right) d\xi'}, \qquad (0 < \xi < \xi_s)$$

$$T_2 = T_s + (T_0 - T_s)\frac{\int_{\xi_s}^{\xi} \frac{1}{\xi'} \exp\left(-\xi'^2 - \frac{\beta k_2 p_2}{\mu_{g(2)} \aleph^{(T)}}\right) d\xi'}{\int_{\xi_s}^{\infty} \frac{1}{\xi'} \exp\left(-\xi'^2 - \frac{\beta k_2 p_2}{\mu_{g(2)} \aleph^{(T)}}\right) d\xi'} \qquad (\xi_s < \xi < \infty).$$

Уравнения для определения координаты границы разложения ξ_s получаем на основе уравнений баланса массы газа и тепла на границе (в автомодельных переменных) и записанных выше выражений для распределения давлений и температур.

На основе проведенных расчетов можно сделать следующие выводы. С ростом гидратонасыщенности уменьшается ширина фильтрационной зоны, что связано с увеличением количества гидрата. При этом спад давления во второй зоне более резкий. Изменение гидратонасыщенности практически не влияет на скорость выравнивания температуры с исходной пластовой.

При увеличении массового расхода закачиваемого газа (даже в несколько раз) координаты границы разложения газогидрата меняется незначительно. Это объясняется тем, что при высоких давлениях температура разложения газогидрата значительно возрастает. С увеличением массовых расходов растет доля конвективной составляющей, что ведет к заметному уменьшению относительного интервала зоны падения температуры. Под относительным интервалом здесь понимается отношение протяженности зоны, в которой реализуется перепад температур, к протяженности прогретой зоны.

Большие массовые расходы приводят к тому, что горячий газ проникает вглубь гидратонасыщенного пласта, не успев охладиться до температуры, обеспечивающей стабильность газогидрата – как следствие, газогидрат при этом окажется перегретым. В результате, для корректного описания процесса необходимо вводить объемную зону фазовых переходов.

Список литературы

1. Нигматулин Р.И., Сыртланов В.Р., Шагапов В.Ш. Автомодельная задача о разложении газогидратов в пористой среде при депрессии и нагреве.// ПМТФ. – 1998. Т.39. №3. – С.111-118.

2. Шагапов В.Ш., Сыртланов В. Р. Диссоциация гидратов в пористой среде при депрессионном воздействии.// ПМТФ. – 1995. Т.36. №4. – С.120-130.

3. Шагапов В.Ш., Насырова Л.А., Потапов А.А., Дмитриев В.Л. Тепловой удар под воздействием энергии излучения на пористую среду, частично заполненную газогидратом.// Инженерно-физический журнал. – 2003. Т.76. №5. – С. 47-53.

4. Шагапов В.Ш., Нурисламов О.Р., Хабибуллина А.Р. Отбор газа из гидратосодержащего пласта депрессионным воздействием // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2012. № 4 (20). – С. 119-130.

СТРУКТУРА ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ГРАНИЦ НАКЛОНА И ГРАНИЦ СМЕШАННОГО ТИПА В НИКЕЛЕ

Дмитриенко Д.В., асп., Полетаев Г.М., д.ф.-м.н., проф.,Дябденков В.В., асп., Старостенков М.Д., д.ф.-м.н., проф.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, тел. (3852)290852
E-mail: gmpoletaev@mail.ru

Тройной стык зерен представляет собой линейный дефект, вдоль которого сопрягаются три различно ориентированных зерна или три зернограничных поверхности. Взаимные углы, под которыми располагаются границы зерен, определяются, как правило, энергией границ и их относительным натяжением [1]. В большинстве случаев углы между границами в стыках близки к 120°. Несмотря на то, что тройные стыки наряду с границами зерен являются основными дефектами поликристаллов, интерес к их изучению возник сравнительно недавно. В некоторых работах указывается на различие свойств тройных стыков и составляющих их границ зерен. Принято считать, что диффузия в области тройных стыков протекает более интенсивно, чем вдоль границ зерен [2, 3]. Однако в сравнительно недавних работах [4, 5], выполненных с помощью компьютерного моделирования, говорится, что диффузионные проницаемости границ зерен и тройных стыков могут иметь один и тот же порядок. Остается открытым также вопрос относительно эффективной ширины границ зерен и радиуса тройных стыков, знание которых дало бы представление о проницаемости «диффузионных каналов» в поликристаллах. Для границ зерен ширина обычно принимается 5 Å [4, 6], для тройных стыков сведений существенно меньше.

В настоящей работе была поставлена задача провести сравнительное исследование с помощью метода молекулярной динамики структуры тройных стыков большеугловых границ наклона и границ смешанного типа на примере никеля.

Тройной стык границ наклона создавался в центре расчетного блока путем сопряжения трех зерен, разориентированных относительно друг друга с помощью поворота вокруг оси параллельной линии тройного стыка. Рассматривались две оси разориентации: <111> и <100>. Таким образом, границы зерен, сходящиеся в тройном стыке, являлись границами наклона. В настоящей работе углы между границами в стыке задавались 120°. Расчетный блок имел форму цилиндра, вдоль оси которого (ось Z) был ориентирован тройной стык. Количество атомов в расчетном блоке составляло около 40000. На границы расчетного блока вдоль оси наклона всех зерен, то есть вдоль линии тройного стыка, налагались периодические граничные условия (имитировалось бесконечное повторение цилиндрического расчетного блока вдоль оси Z). На боковую поверхность цилиндра были наложены жесткие условия, - атомам вблизи боковой поверхности в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться. В работе рассматривались два тройных стыка границ наклона: с разориетацией зерен на углы 15°,15°,30° относительно оси <111> и на углы 18°, 18°, 36° относительно оси <100>.

При построении тройного стыка границ смешанного типа создавались три различно ориентированных кристалла таким образом, что плоскость XY первого кристалла соответствовала плоскости (111), второго - (100), третьего - (110). Затем

они дополнительно поворачивались на углы 5°, 15°, 35° соответственно вокруг оси Z, после чего из них, как и при создании стыков границ наклона, вырезались сегменты по 120° каждый, и производилось их сопряжение. В этом случае граничные условия на всех поверхностях полученного цилиндра задавались жесткими.

Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводилась динамическая релаксация структуры в два этапа. На первом этапе начальная температура была равна 0 К – производилось первичное сопряжение структуры зерен, в результате которого температура расчетного блока повышалась. На втором этапе расчетный блок выдерживался в течение 100 пс при постоянной температуре 1500 К. В заключении расчетный блок охлаждался до 0 К. Полученные таким образом расчетные блоки являлись стартовыми при моделировании самодиффузии. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики варьировался от 5 до 10 фс. Взаимодействия атомов никеля друг с другом описывались многочастичным потенциалом Клери-Розато [7]. Радиус действия потенциалов ограничивался пятью координационными сферами.

Визуализация структуры тройных стыков проводилась с помощью оценки распределения свободного объема в расчетном блоке, которая наглядно дает представление о наличии и характере нарушения кристаллической структуры и структурных особенностях диффузионных каналов. Визуализация свободного объема осуществлялась путем расчета среднего расстояния от каждого атома до ближайших атомов. Если среднее расстояние незначительно отличалось от расстояния, соответствующего идеальному кристаллу, атом не изображался. В противном случае атом закрашивался в тот или иной оттенок серого цвета. Черный цвет соответствует наличию вблизи данного атома свободного объема, примерно равного объему вакансии, то есть, как если бы вблизи рассматриваемого атома находилась вакансия.

На рис.1 изображены распределения свободного объема в расчетном блоке, содержащем тройной стык границ наклона <111> с углами разориентации 15°, 15° и 30° (рис.1а) и тройной стык границ смешанного типа (рис.1б). Во всех случаях, в том числе и для стыков границ смешанного типа, не наблюдалось каких-либо структурных особенностей, выделяющих тройной стык как особый дефект. Другими словами, равновесные тройные стыки любой конфигурации (образованные границами наклона или границами смешанного типа) не содержали каких-либо избыточных дефектов по сравнению с образующими их границами зерен, и являлись, по сути, продолжением этих границ.

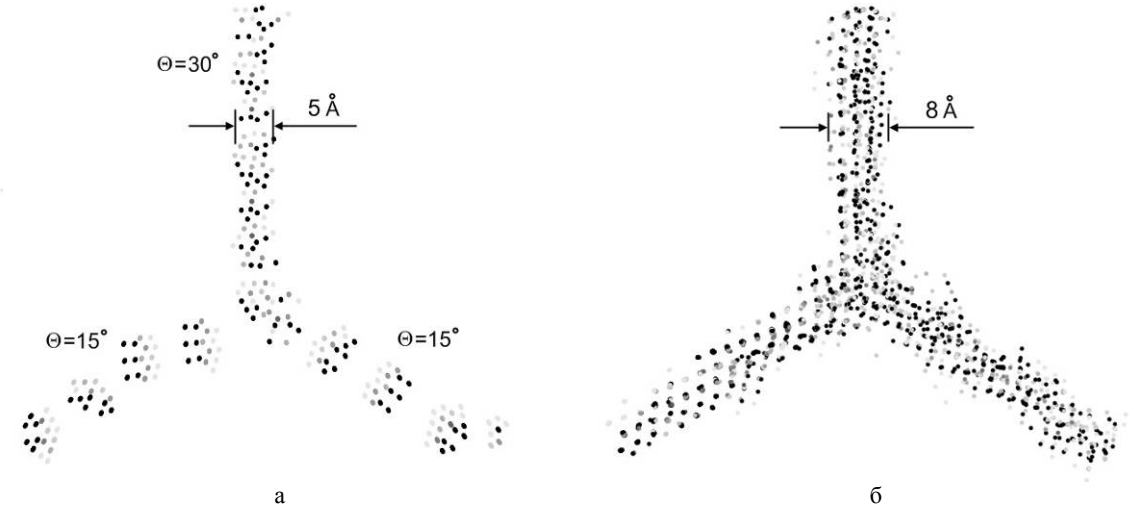
Для рассмотренных тройных стыков с помощью визуализатора свободного объема были измерены ширина границ и радиус тройного стыка (рис.1). Для большеугловых границ наклона <111> и <100> ширина примерно равна 5 Å, что совпадает с общепринятой шириной, используемой, например, при оценке зернограничной диффузии [4, 6]. Эффективный радиус тройного стыка, если считать, что он образован соединяющимися границами зерен в виде линий шириной δ, можно оценить по формуле $R_0 = \delta/\sqrt{3}$. Тогда радиус тройного стыка границ наклона равен примерно 2,9 Å. Для границ смешанного типа, судя по рис.1 (б), ширина заметно больше – 8 Å, а радиус тройного стыка – примерно 4,6 Å.

В работе [8] ранее было получено, что равновесные тройные стыки границ наклона не обладают избыточной энергией образования по сравнению с

образующими их границами зерен. Для того чтобы определить имеет ли тройной стык дополнительную энергию образования, как особый дефект, в работе [8] использовался следующий прием. Для всех рассмотренных стыков были получены значения энергии образования заданной структуры в расчетном блоке ΔE:

$$\Delta E = E - NE_S\,, \tag{1}$$

где E – потенциальная энергия расчетного блока после структурной релаксации и охлаждения; N – число атомов в расчетном блоке (в расчете не участвовали атомы, которым в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться, и соседние с ними); E_S – энергия атома в идеальном кристалле (энергия сублимации).



а б

Рис.1. Распределение свободного объема (проекция на плоскость XY) вблизи тройного стыка границ наклона <111> с углами разориентации 15°, 15° и 30° (а) и тройного стыка границ смешанного типа (б). В черный или серый цвет окрашены атомы, вблизи которых имеется избыточный свободный объем

Величина $\Delta E/l$, где l – длина расчетного блока вдоль оси Z, теоретически должна быть равна сумме произведений энергий границ E_{bi} на их длины r_i и энергии тройного стыка E_{tj} (если она имеется):

$$\frac{\Delta E}{l} = E_{b1}r_1 + E_{b2}r_2 + E_{b3}r_3 + E_{tj}\ . \tag{2}$$

Если допустить, что $r_1=r_2=r_3=R$, где R – радиус цилиндрической расчетной области при определении величины ΔE (ось цилиндра расчетной области совпадает с осью цилиндра расчетного блока и приблизительно совпадает с линией тройного стыка) и $E_{tj}>0$, то отношение

$$\frac{\Delta E}{lR} = E_{b1} + E_{b2} + E_{b3} + \frac{E_{tj}}{R} \tag{3}$$

должно с ростом R асимптотически уменьшаться, стремясь к постоянной величине – сумме энергий границ зерен. Однако, как видно из рис.2, при уменьшении R, наоборот, наблюдается снижение отношения (3), что свидетельствует, в частности, об отсутствии существенной энергии образования тройного стыка как особого дефекта.

Снижение величины $\Delta E/(lR)$ при малых R, происходит, в первую очередь, потому, что в формулах (2) и (3) не учтена ширина границ и радиус тройного стыка. В связи с этим, наклон зависимости для стыка границ смешанного типа, которые шире, чем границы наклона, больше. Для более «узких» границ наклона величина $\Delta E/(lR)$ почти не меняется при изменении радиуса расчетной области R. При

уменьшении радиуса R, при некотором его значении, расчетная область начинает лишь частично охватывать дефектную область стыка, что приводит к еще более интенсивному снижению отношения $\Delta E/(lR)$. Это интенсивное снижение начинается при радиусах расчетной области, превышающих полученные выше с помощью визуализатора свободного объема радиусы тройного стыка. Последнее связано с тем, что в процессе структурной релаксации тройной стык немного смещался из центра расчетного блока.

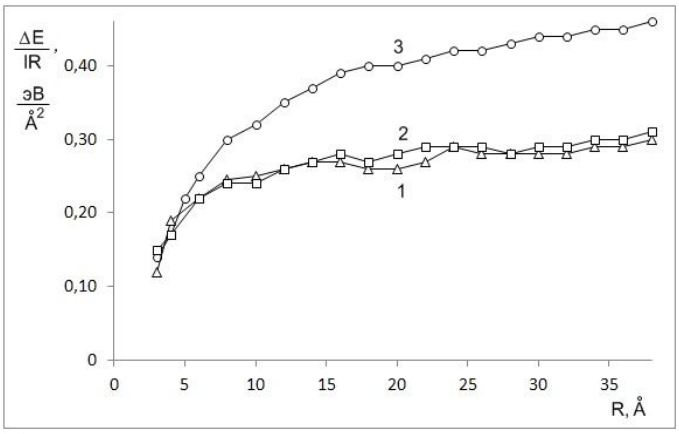


Рис.2. Отношение $\Delta E/(lR)$ в зависимости от R, где R – радиус расчетной области при определении величины ΔE: 1 – для тройного стыка границ наклона <111> с углами разориентации 15°, 15°, 30°; 2 – для тройного стыка границ наклона <100> с углами разориентации 18°, 18°, 36°; 3 – для тройного стыка границ смешанного типа.

Графики, приведенные на рис.2, содержат еще один интересный результат. Зависимости, полученные для тройных стыков большеугловых границ наклона <111> и <100> практически совпадают, кроме того для всех трех рассмотренных стыков совпадают значения отношения $\Delta E/(lR)$ для малых радиусов расчетной области. Это означает, что структура внутри рассмотренных тройных стыков и внутри границ содержит примерно равную избыточную энергию на единицу объема (избыточную по сравнению с идеальным кристаллом).

Следует заметить, что сделанные в настоящей работе выводы относятся к равновесным тройным стыкам при низких температурах. Стыки границ в реальных металлах в результате зернограничных скольжений, захвата решеточных дислокаций, деформации и т.д., как известно, могут служить местом накопления дислокаций и иных дефектов, впрочем, как и сами границы зерен. В этом случае, по-видимому, тройные стыки уже могут иметь структурно-энергетические особенности, отличающие их от образующих эти стыки границ зерен.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №12-08-98046-р_сибирь_а и №12-02-98000-р_сибирь_а.

Список литературы

1. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч 1. Дефекты решетки. - М.: Металлургия, 1982. - 280 с.

2. Palumbo G. and Aust K.T. A coincident axial direction (CAD) approach to the structure of triple junctions in polycrystalline materials // Scripta Metallurgica et Materialia. 1990. V.24. P. 1771-1776.

3. Протасова С.Г., Сурсаева В.Г., Швиндлерман Л.С. Исследование движения индивидуальных тройных стыков в алюминии // Физика твердого тела. 2003. Т.45, №8. С. 1402-1405.
4. Frolov T., Mishin Y. Molecular dynamics modeling of self-diffusion along a triple junction // Physical Review B. 2009. V.79. P. 174110 (5).
5. Lipnitskii A.G., Nelasov I.V., Kolobov Yu.R. Self-Diffusion Parameters of Grain Boundaries and Triple Junctions in Nanocrystalline Materials // Defect and Diffusion Forum. 2011. V. 309-310. P. 45-50.
6. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Диффузия в металлах и сплавах. - Киев: Наукова думка, 1987. - 511 с.
7. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. 1993. V.48., №1. P. 22-33.
8. Полетаев Г.М., Дмитриенко Д.В., Старостенков М.Д. Атомная структура тройных стыков границ наклона в никеле // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т.9, №3. С. 344-348.

РАСЧЕТ ДВИЖЕНИЯ И ПРОГРЕВА ВЯЗКОЙ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ В ТРЕХМЕРНОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ КАНАЛЕ.

Д.А. Желнерович, аспирант каф. вычислительной математики
Кемеровский государственный университет, 650036, г.Кемерово, ул.Терешковой,40, тел.(3842)-542-770
E-mail: den05@list.ru

В данной работе исследуется течение и прогрев вязкой несжимаемой жидкости в цилиндрическом канале. Рассматриваемые задачи являются одним из этапов создания программного комплекса для расчета топочных котлов с закрученным теплоносителем. Такого рода котлы состоят из системы труб, соединенных специальным образом, что обеспечивает закрутку теплоносителя – жидкости. Основной целью работы является наиболее точное моделирование процессов, происходящих в топочных котлах с закрученным теплоносителем, а также доказательство того, что закрученный теплоноситель положительно влияет на КПД системы.

За расчетную область берется цилиндрическая труба с непроницаемыми стенками, имеющая отверстия, через которые втекает и вытекает жидкость (Рис. 1).

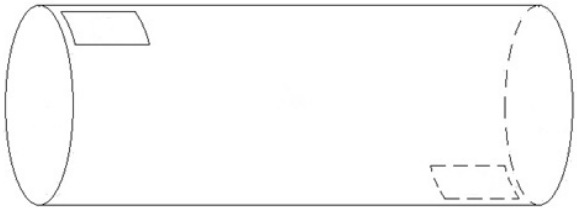


Рис. 1. Расчетная область

Движение жидкости в цилиндре происходит за счет разности давлений, которые задаются на участках втекания и вытекания. Область дискретизируется путём задания прямоугольной неравномерной сетки. Для стационарной системы уравнений Навье-Стокса, описывающей движение вязкой несжимаемой жидкости,

строится разностная схема, аппроксимирующая эту систему. Методом минимальных невязок неполной аппроксимации решается получившаяся дискретная задача. В результате расчетов, в каждом узле сетки имеем данные о скорости и направлении движения потока жидкости, проходящего через этот узел. На рисунке (Рис. 2) приведен пример одного из расчетов.

Показаны поперечные сечения цилиндра. Заливкой от светлого к темному показан спад величины давления в области, а также изображены линии тока. На рисунке видно, что линии тока образуют вихревую структуру, которая «вытягивается» по ходу течения.

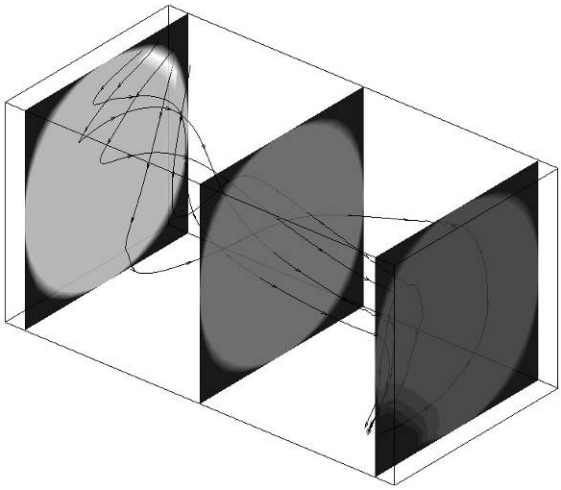


Рис. 2. Пример расчета

Далее рассматривается задача о прогреве жидкости. Тепло передается жидкости от твердых нагретых стенок цилиндра, т.е. в задаче задается некоторая начальная температура жидкости и постоянная, более высокая температура на стенках. На основе рассчитанных данных о скорости и характере движения жидкости решается нестационарная задача теплопереноса, представляющая собой уравнение переноса энергии с конвективным и диффузионным членами. Для численного решения дифференциального уравнения используется схема стабилизирующей поправки. При проведении расчетов, мы получаем данные о температуре в каждом узле расчетной области на некоторый момент времени с начала прогрева. На рисунке (Рис. 3) приведен пример одного из таких расчетов.

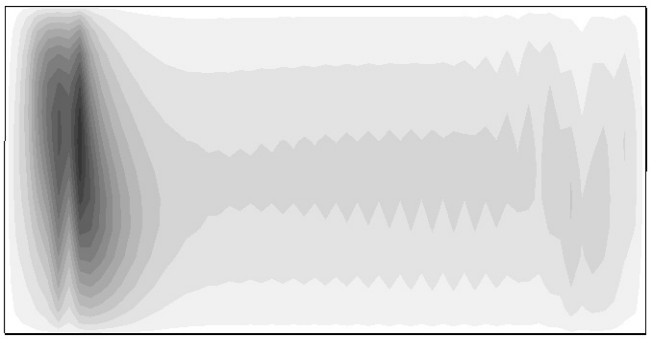


Рис. 3. Пример расчета.

На рисунке изображен продольный срез по оси цилиндра. Заливкой от светлого к темному показана величина температуры от большей к меньшей

соответственно. Видно, что ближе к выходному участку (правый край), температура выше чем на входном участке (левый край).

В итоге, построив математическую модель системы, аппроксимировав её и использовав численные методы для её решения, удалось получить некоторые результаты, подтверждающие ниже описанные процессы происходящие в системе.

Тепло передается от прогретых стенок цилиндра жидкости, которая, за счет закрученных линий тока, частично уносит полученную энергию от стенок к осевой части цилиндра. Также, вследствие оттока тепла от стенок, сохраняется некоторый перепад температур между стенками и прилегающими к ним слоями жидкости, что обеспечивает более интенсивный прогрев.

На данный момент ведется дальнейшая работа над теоретической и практической частями этого исследования. Происходит корректировка модели и численных алгоритмов, для более точного сопоставления с реальной задачей, проводятся численные эксперименты.

Список литературы

1. Седов, Л. И. Механика сплошной среды. Том 1 / Л. И. Седов. – М.: Наука, 1980. – 492 с.
2. Роуч, П. Вычислительная гидродинамика / П. Роуч. – М.: Мир, 1980. – 616 с.
3. Захаров, Ю. Н. Градиентные итерационные методы решения задач гидродинамики / Ю. Н. Захаров. – Новосибирск: Наука, 2004. – 239 с.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗВИТИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДЛИТЕЛЬНОСТИ УДАРНО-ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

О.В. Иванова, к.ф.-м.н., снс., С.А. Зелепугин, д.ф.-м.н. проф.
Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, 634021, г.Томск, пр.Академический,10/3, тел.(3822)-492-294
E-mail: bliz3@yandex.ru

Фундаментальные исследования в данной области проводятся с целью получения необходимой и наиболее полной информации о поведении реагирующих твердофазных сред, включая механизмы и кинетику физико-химических превращений, а также пути формирования новых состояний веществ [1]. Численное моделирование таких процессов позволит в широком диапазоне управлять структурообразованием и создавать принципиально новые материалы с ультрамелкозернистой структурой, градиентные, слоистые и другие материалы, обладающие уникальными свойствами и повышенными эксплуатационными характеристиками.

На основе развитой математической модели многокомпонентной среды и модифицированного программного комплекса было проведено численное исследование взрывного нагружения твердофазно реагирующей системы при вариации времени ударно-волного воздействия [2].

Цель исследования заключалась в изучении влияния длительности взрывного нагружения реагирующей смеси алюминий-сера (Al-S) на инициирование и развитие синтеза сульфида алюминия (продукта реакции).

В осесимметричной постановке была рассмотрена задача взрывного нагружения стальной цилиндрической ампулы, содержащей пористую смесь Al-S, с учетом варьирования времени взрывного нагружения. Продолжительность воздействия на систему изменялась в зависимости от диаметра заряда ВВ. Химическая реакция твердофазного синтеза в реагирующей пористой многокомпонентной смеси описывалась с помощью феноменологической модели химических превращений, основанной на кинетике нулевого порядка без обратных превращений.

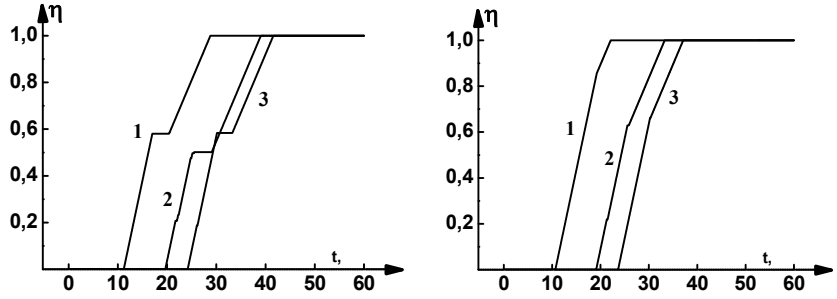


Рис. 1. Изменение массовых долей сульфида алюминия. Кривые 1, 2, 3 – соответственно верхняя, центральная и нижняя части ампулы при нагружении смеси зарядом ВВ с диаметром (а) 50 мм и (б) 60 мм.

Исходя из анализа численных результатов установлено, что реакция в верхней, центральной и нижней части ампулы инициируется в проходящей ударной волне. За фронтом ударной волны в случае с менее длительным временем воздействия ударной волны (рис. 1а) реакция останавливается, так как критерий по давлению перестает выполняться, а критерий инициирования реакции по температуре еще не достигнут. В данном случае амплитуды и длительности ударной волны не достаточно для полного завершения химического превращения в непрерывном режиме. Химическая реакция вновь инициируется ввиду выполнения критерия по температуре и завершается полностью во всех рассмотренных частях ампулы (рис.1а, кривые 1, 2, 3).

В случае с более длительным временем воздействия ударной волны (рис. 1б) реакция инициируется в проходящей ударной волне ввиду выполнения критерия по давлению, и за время действия ударной волны массовая доля продукта реакции сульфида алюминия в верхней части ампулы достигает около 90% (рис. 1б, кривая 1), а в центральной и нижней части ампулы около 70% (рис. 1б, кривые – 2, 3). Далее реакция протекает за фронтом проходящей ударной волны ввиду достижения критерия по температуре. В данном случае амплитуды и длительности проходящей ударной волны достаточно для полного завершения химической реакции в смеси Al-S без промежуточной стадии остановки реакции.

Список литературы

1. Гордополов Ю.А. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / Под ред. акад. А.Г. Мержанова. - Черноголовка: Территория, 2003. - С. 61-73.

2. Иванова О.В., Зелепугин С.А. Многокомпонетная модель среды для численного моделирования ударно-волнового воздействия на реагирующие пористые смеси // Изв. ВУЗов. Физика. – 2008. - № 8/2. - С. 180-189.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

А.С. Кованцев, аспирант, А.П. Клишин, аспирант, С.В. Руднев, к.г.-м.н., А.Н. Закутаев, к.ф.-м.н.
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, Тел. (3822) 70-17-77
E-mail: Alex.Kovancev@gmail.com

Интерес к алюмооксидным материалам с целью изучения и объяснения их физико-химических свойств и эффектов воздействия внешних полей и сред различной природы с позиции изменения реальной структуры вещества постоянно возрастает, как для дальнейшего прогнозирования их возможного изменения и протекания во времени, так и совершенствования технологий обработки в разнообразных технических приложениях. В этом направлении также выделяются исследования кристаллических структур оксидов и моделирования их физических свойств, тесно связанные с детальным изучением микроструктур на молекулярном уровне: разделении поверхностных и объемных эффектов, обусловленных размерами зерен и границами раздела; определении условий эволюции и стабилизации кристаллической структуры на разных масштабных уровнях структурной организации. Многие из этих микроструктур играют важную роль в композиционных материалах, керамике, сплавах и растворах в качестве красящих композитов, легирующих компонентов и т.д. В настоящее время в большинстве случаев указанные выше проблемы в теоретической и практической кристаллографии разработаны недостаточно. Таким образом, необходимо теоретическое прогнозирование кристаллогеометрических характеристик оксида алюминия и его модификаций, которое является одним из основных аспектов создания точной структурной информации, пригодной не только для теории, но и для решения задач практической технологии.

Целью данной работы являлось моделирование кристаллических комплексов алюмооксидных материалов для совершенствования технологии их получения.

1. Моделированию кристаллических структур

В настоящей работе предлагается другой, альтернативный, подход к описанию, как строения, так и создания материалов с особыми или уникальными свойствами с помощью интерпретации пространства опыта.

Для построения геометрических моделей алюмооксидных кристаллических структур был использован подход, применяемый в работе [1].

В пространстве интерпретации R_E складывается иная ситуация. Идеальный кристалл в пространстве интерпретации ограничен в размерах, имеет определенную форму и симметрию, зонален и секториален, а также обладает центром – то есть обладает практически полным набором структурно-симметрийных характеристик, которые имеет реальный кристалл минерала.

В основе предлагаемого теоретического подхода к моделированию кристаллических структур в условиях геометрии Римана лежат исследования различных неевклидовых способов описания элементов кристаллической решетки [1]. Для достижения результатов используется интерпретация геометрических

объектов (S_K, F-групп, симметрий) в геометрии Римана. В трехмерном евклидовом пространстве поверхности Клиффорда (S_K) соответствует 2D тор T_2, на котором рассматриваются основные геометрические преобразования (решетки, элементы федоровских групп).

Основное отличие от существующих подходов к моделированию заключается в утверждении, согласно которому организация решетчатой структуры происходит в соответствии с определенной F-группой ($I_E^R(F) = \Phi$), действующей в пространстве Римана V_4.

2. Расчет парных потенциалов межатомного взаимодействия

В пространстве R_E построены модели электростатических компонент параметров ионов в случае парных взаимодействий с учетом распределения заряда на поверхности для следующих ионов, представленных в табл. 1. Предлагаемый подход использует схему, I_E^R, что позволяет изучать особенности и характер взаимодействия элементов в моделируемой кристаллической структуре, исследовать закономерности ее формирования [2]. Атомные и ионные радиусы, использованные при моделировании, по Н.Белову.

Таблица 1

Расчет радиусов электростатических полей ионов

Ион	Атом. рад., Å	Ион. рад., Å	Радиус электростат. поля, Å
Al^{3+}	1,26	0,53	5,70
O^{2-}	0,66	1,36	11,04

Параметры парного потенциала межъядерного взаимодействия для Al_2O_3, рассчитанные с помощью предлагаемого подхода приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчет параметров потенциальных кривых межатомного взаимодействия

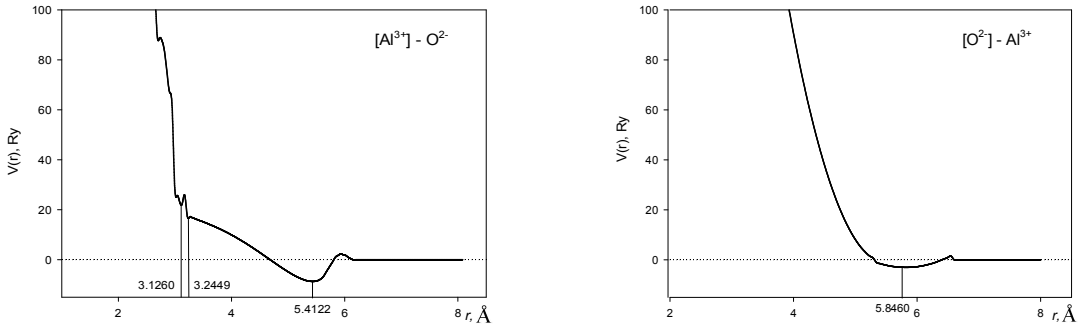
Тип связи	R_0, Å	R_{min}, Å	ε, Ry	Радиус электростат. поля, Å
$[Al^{3+}] – O^{2-}$	4,66	5,41	-8,73	5,70
$[O^{2-}] – Al^{3+}$	5,31	5,84	-2,95	11,04

Примечание: R_0 радиус жесткой компоненты электромагнитного поля, где силы отталкивания имеют преобладающий характер; R_{min} – координата минимума потенциала V(r); ε – величина потенциальной ямы V(r).

Согласно принципам моделирования изложенных в работах [1-4], проводился расчет параметров компонент электростатических полей ионов для Al^{3+}, O^{2-} (рис. 1, 2) участвовавших в формировании кристаллических подрешеток кристаллов. В пространстве R_E модель электростатического поля ионов характеризуется: ограниченным размером, замкнутостью и непрерывностью. Структура модельного электростатического поля имеет отчетливый зональный характер. Форма распределения энергетических зон, группа симметрий, энергетические параметры определяют тип конфигурации ионов, участвующих в организации подрешеток.

Проведенные вычисления параметров потенциальных кривых (табл. 2) дали возможность провести расчеты геометрических параметров кластерной организации нано- и микро- структур оксида Al_2O_3 (табл.3). Необходимо отметить, что предлагаемая методика может использоваться для других оксидов в практических

приложениях связанных с совершенствованием структурных характеристик кристаллических материалов.



а *б*

Рис. 1. Модельные кривые потенциалов межатомного взаимодействия, построенные в пространстве R_E

3. Моделирование размеров кристаллических комплексов Al_2O_3

Объем кристалла Al_2O_3 моделировался с использованием электронейтрального кластера Al_4O_6 диаметром d=37,7 Å. Геометрическая структура кластера оптимизировалась по внутренним степеням свободы с использованием компьютерного моделирования на ПЭВМ. Положение ионов в кластере Al_4O_6 при различных фиксированных расстояниях R_i определятся его кристаллической энергией и удовлетворяет условию минимума энергетической поверхности [3].

Таблица 3

Расчет размеров кристаллических комплексов Al_2O_3

Диапазон	R_1	R_2	R_3	R_4
$5–15\cdot10^{-9}$м	5,89	6,12	10,20	11,02
	10,60	11,01	18,36	19,84
	17.67	18,35	30,61	33,06
	24,74	25,69	42,85	46,28
	31,81	33,03	55,09	59,51
	38,88	40,37	67,33	72,73
	45,95	47,71	79,58	85,95
	53,02	55,05	91,82	99,18
	60,08	62,39	104,06	112,40
	67,15	69,73	116,30	125,62
	74,22	77,07	128,55	138,85
	78,93	81,96	136,71	147,66
$50–150\cdot10^{-6}$м	50,66	52,60	87,74	94,77
	53,02	55,05	91,82	99,18
	55,37	57,50	95,90	103,59
	57,73	59,94	99,98	107,99
	60,08	62,39	104,06	112,40
	64,80	67,28	112,22	121,22
	67,15	69,73	116,30	125,62
	69,51	72,18	120,38	130,03
	71,87	74,62	124,46	134,44
	74,22	77,07	128,55	138,85
	76,58	79,52	132,63	143,26

Список литературы

1. Rudnev S.V. Application of elliptic Riemannian geometry to problems crystallography // Computers and mathematics with applications. – 1988. – V. 16, – N. 5-8, – P. 597-616.
2. Rudnev S.V., Semukhin B.S., Klishin A.P. Geometrical modeling of crystal structures with use of space of elliptic Riemannian geometry // Materials sciences and applications. – 2011. – V.2. – №6. – P.526-536.
3. Клишин А.П., Закутаев А. Н., Руднев С. В., Ермолаев В. А., Хабас Т. А. Моделирование процесса структурных превращений Al2O3 при термомагнитной обработке // Конструкции из композиционных материалов. – 2008. Вып.1, – С.12-17.
4. Семухин Б.С., Руднев С.В., Галиулин Р.В. Применение аппарата римановой геометрии к структурам нано- и макрокристаллов // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, N 4.– С. 581-584.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕУПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ДВУХФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЧЕТОМ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО УПРОЧНЕНИЯ

Н.С. Кондратьев, аспирант каф. ММСП, П.В. Трусов, д.ф.-м.н., зав. каф. ММСП,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, тел.(3422)- 239-12-97
E-mail: tpv@matmod.pstu.ac.ru

Большие упругопластические деформации приводят к существенной перестройке мезо– и микроструктуры материала, которая в значительной мере определяет поведение материала на макроуровне. В настоящее время актуальной задачей является построение моделей неупругого деформирования моно- и поликристаллов, в основе формулировок определяющих соотношений, гипотез и основных положений которых лежит рассмотрение в явной форме механизмов деформирования на мезо– и микромасштабах [1].

В кристаллитах преобладающим механизмом пластического деформирования является движение краевых решеточных дислокаций (РД) по определенным плоскостям и направлениям в зависимости от типа решетки кристалла [2, 3]. Для математического описания этого механизма в рассмотрение вводятся плоскость скольжения, определяемая нормалью $\mathbf{n}^{(k)}$, и направление сдвига – (нормированный) вектор Бюргерса $\mathbf{b}^{(k)}$. Векторы $\mathbf{n}^{(k)}$ и $\mathbf{b}^{(k)}$ задают k-ю систему скольжения (СС) в кристаллите и являются ортогональными. Напряжения, действующие на площадке с нормалью $\mathbf{n}^{(k)}$ в направлении $\mathbf{b}^{(k)}$, при которых дислокации начинают двигаться, называются критическими напряжениями сдвига. При деформировании тела в результате эволюции мезо– и микроструктуры кристаллита эти напряжения претерпевают существенные изменения. Соотношения, которые связывают эволюцию критических сдвиговых напряжений на СС и набор некоторых параметров, в качестве которых могут выступать сдвиги, скорости сдвигов, температура, энергия дефекта упаковки и т.д., будем называть законами упрочения [4].

В предлагаемой работе основное внимание уделяется описанию упрочнения систем скольжения поликристаллических материалов за счет границ кристаллитов в

физических многоуровневых моделях неупругого деформирования, основанных на явном введении внутренних переменных [5].

Граница представляет собой двумерную специфическую область, отделяющую различные однородные части кристалла (зерна, фазы, двойники). Данный дефект поликристалла является труднопреодолимым препятствием для мобильных РД, что обусловлено в первую очередь резкой сменой ориентаций СС при переходе через границу [2, 3]. Существуют различные физические механизмы взаимодействия подвижных дислокаций и границы. В данной работе принимается следующий: РД рассматриваемого кристаллита переходит в энергетически более выгодную СС соседнего [6], оставляя в границе дислокацию ориентационного несоответствия (ДОН). Следующая решеточная дислокация, скользящая по той же СС кристаллита, будет испытывать дополнительное сопротивление за счет поля упругих напряжений ранее образовавшейся ДОН.

Предлагается способ описания упрочения СС за счет границ кристаллитов. Граница кристаллита аппроксимируется плоскими участками (фасетками), k-я фасетка границы обозначается S_k и определяется нормалью $\mathbf{N}_k$. Рассмотрению подлежат СС, решеточные дислокации которых выходят на данную фасетку границы. Далее определяется СС в соседнем кристаллите, в которую перейдет дислокация из рассматриваемой. Для этого предлагается энергетический критерий, в основу которого закладывается минимум «несовместности поверхностных деформаций», обусловленных пластическими сдвигами в соседних кристаллитах [6]. Вектор Бюргерса ДОН определяется разностью векторов Бюргерса решеточных дислокаций, однако вклад в сопротивление вносит составляющая, лежащая в плоскости границы, поэтому рассматривается краевая составляющая этой дислокации. В предположении, что ДОН можно отнести к рассматриваемому кристаллиту, получены качественные зависимости скорости изменения критических напряжений на СС [7].

При выводе эволюционного уравнения для критических напряжений сдвига, обусловленных влияния границы на подвижные дислокации, использовались гипотезы, приведенные ниже. Согласно соотношению Орована скорость поступления мобильных дислокаций к границе пропорциональна скорости сдвига $\dot{\gamma}^{(j)}$ для рассматриваемой СС с учетом геометрии фасеток кристаллита, а скорость образования ДОН пропорциональна $\dot{\gamma}^{(j)}$. Принимается, что указанная геометрическая зависимость характеризуется отношением площади части границы S_k (фасетки границы), пересекаемой рассматриваемой СС, ко всей площади границы S текущего кристаллита и мерой разориентации СС текущего и соседнего кристаллита $\omega_{(i,m)}^{(j,k)}$ [6]. Скорость изменения добавочного критического напряжения сдвига $\tau_{(i,m)}^{(j,k)}$, обусловленная ДОН, для данной j-й СС рассматриваемого i-го кристаллита, дислокации которой взаимодействуют с m-ым кристаллитом через k-ую фасетку границы, запишется в виде:

$$\tau_{(i,m)}^{(j,k)} = \frac{S_k}{S} \sum_{s=1}^{K_s} \omega_{(i,m)}^{(s,k)} \dot{\gamma}^{(s)} a^{(j,s)} \tau_b^{*(s)} \quad , \qquad (1)$$

где $\dot{\gamma}^{(s)}$ – скорость сдвига по s-й СС; $a^{(j,s)}$ – матрица параметров зернограничного упрочнения; $\tau_b^{*(j)}$ – напряжения зернограничного упрочнения [7]. Касательные напряжения от текущей ДОН суммируются по всем СС (по отношению к которым

напряжения ДОН являются барьерными), скорость барьерных напряжений ДОН по всем фасеткам границы $k=\overline{1,K_f}$ (одновременно по соседним кристаллитам m); опуская в левой части (1) индекс текущего кристаллита i, получим:

$$\dot{\tau}_d^{(j)} = \eta \sum_{k=1}^{K_f} \frac{S_k}{S} \sum_{s=1}^{K_s} \omega_{(i,m)}^{(s,k)} \dot{\gamma}^{(s)} a^{(j,s)} \tau_b^{*(s)}, \tag{2}$$

где η – безразмерный параметр, определяемый в ходе процедуры идентификации модели; K_f – число фасеток рассматриваемого кристаллита.

Физические механизмы упрочнения кристаллов весьма разнообразны и различны по своей природе, поэтому принимается гипотеза об аддитивности скоростей критических напряжений сдвига [4]. Тогда, ограничиваясь только двумя механизмами упрочнения, скорость критических напряжений $\dot{\tau}_c^{(k)}$ определяется суммой скоростей упрочнения за счет барьеров дислокационной природы $\dot{\tau}_{cs}^{(k)}$ и границ кристаллитов $\dot{\tau}_d^{(k)}$:

$$\dot{\tau}_c^{(k)} = \dot{\tau}_{cs}^{(k)} + \dot{\tau}_d^{(k)}. \tag{2}$$

В предлагаемом подходе каждый кристаллит является отдельной фазой, обладающей тем или иным типом решетки, упругими модулями, набором СС и другими параметрами, характеризующими свойства кристаллита. Поскольку основной модой неупругого деформирования является скольжение краевых дислокаций, то особое внимание при построении модели уделяется взаимодействию дислокаций с дислокациями и с границами кристаллита, что находит отражение в законах упрочнения. Поведение каждого кристаллита описывается анизотропным законом Гука в скоростной релаксационной форме. Ниже приведена математическая постановка задачи мезоуровня в скоростях:

$$\begin{cases} \dot{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{H} : \left(\mathbf{d} - \mathbf{d}^{in} \right) + \boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\omega}, \\ \dot{\tau}_c^{(k)} = \dot{\tau}_{st}^{(k)} + \dot{\tau}_d^{(k)}, \quad \dot{\tau}_{st}^{(k)} = E \sum_{i=1}^{N} h_i^{(k)} \dot{\gamma}^{(i)}, \; \dot{\tau}_d^{(j)} = \eta \sum_{k=1}^{K_f} \frac{S_k}{S} \sum_{s=1}^{K_s} \omega_{(i,m)}^{(s,k)} \dot{\gamma}^{(s)} a^{(j,s)} \tau_b^{*(s)}, \\ \dot{\gamma}^{(k)} = H\left(\tau^{(k)} - \tau_c^{(k)} \right) \dot{\gamma}_0 \left| \frac{\tau^{(k)}}{\tau_c^{(k)}} \right|^{1/m}, \\ \mathbf{d}^{in} = \sum_{k=1}^{N^s} \dot{\gamma}^{(k)} \mathbf{m}^{(k)}, \\ \nabla \mathbf{v} = \nabla \mathbf{V}, \\ \boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \left(\nabla \mathbf{v}^T - \nabla \mathbf{v} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k}^{N^s} \dot{\gamma}_s^k \left(\mathbf{n}^{(k)} \mathbf{b}^{(k)} - \mathbf{b}^{(k)} \mathbf{n}^{(k)} \right). \end{cases} \tag{3}$$

Здесь $(3)_1$ – закон Гука в скоростной релаксационной форме с учетом геометрической нелинейности; $(3)_2$ – соотношения для скоростей критических напряжений сопротивления сдвигу, связанных с торможением дислокаций дислокационными барьерами и границами соседних кристаллитов; $(3)_3$ – соотношение вязкопластичности для скоростей сдвига; $(3)_4$ – кинематическое соотношение для неупругой составляющей тензора деформации скорости; $(3)_5$ – гипотеза Фойгта ($\nabla \mathbf{v}$, $\nabla \mathbf{V}$ – градиенты скорости перемещений мезо- и макроуровня);

$(3)_6$ – соотношение модели поворота Тейлора. Выше введены обозначения: **σ** – тензор напряжений Коши мезоуровня; **п** – тензор четвертого ранга упругих модулей мезоуровня; **ω** – тензор спина кристаллической решетки.

На рис. 1, 2 изображены результаты моделирования простого сдвига бикристалла, имеющего с ГЦК и ОЦК решеткой. В недеформированном состоянии форма кристаллитов полагалась кубической, кристаллографические оси кристаллитов совмещались до их совпадения с внешней неподвижной системой координат $Ox^1x^2x^3$, а нормаль фасетки границы между кристаллитами направлялась вдоль Ox^2. Простой сдвиг задавался в направлении Ox^2.

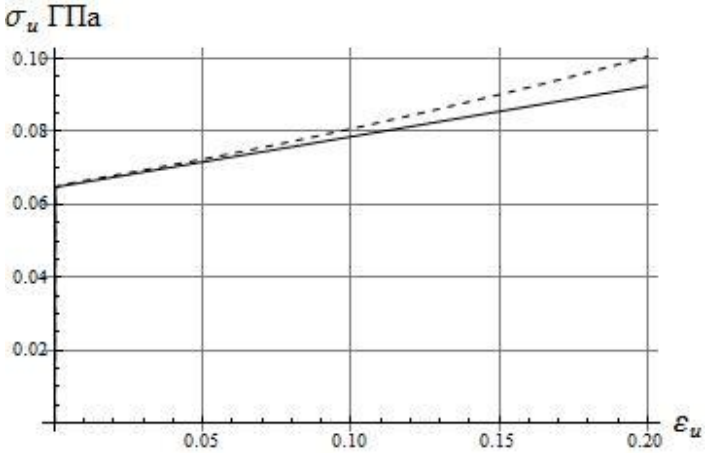


Рис. 1. Диаграмма нагружения ГЦК-кристаллита (пунктирная линия с упрочнением за счет границ кристаллитов, сплошная – без него)

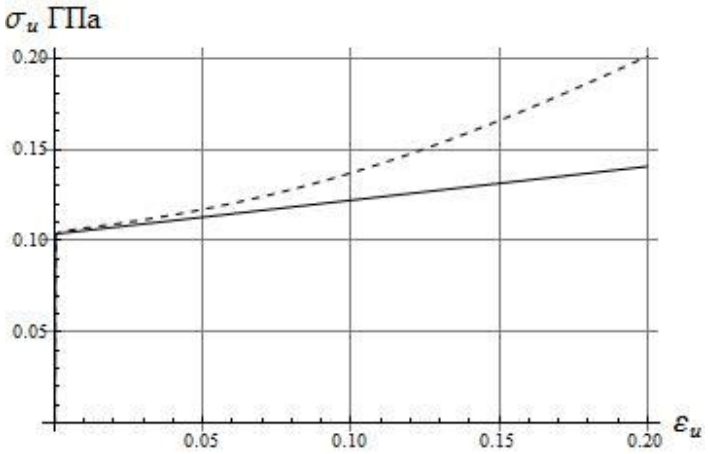


Рис. 2. Диаграмма нагружения ОЦК кристаллита (пунктирная линия с упрочнением за счет границ кристаллитов, сплошная – без него)

Анализируя полученные результаты необходимо отметить, что, несмотря на исходное совпадение кристаллографических направлений кристаллов зернограничное упрочнение вносит значительный вклад в напряженное состояние материала, поскольку на границе фаз существует резкая смена набора кристаллографических систем скольжения кристаллитов различных типов, имеющих отличные начальные критические напряжения. Следует отметить, что не все активные СС монокристаллов испытывают упрочнение за счет границы между ними, часть из них не взаимодействует с границей. Неупругая мода деформирования в большей степени реализуется по этим системам, увеличивая

накопленный сдвиг на них. Описание зернограничного упрочнения является важной задачей в моделях физических теорий пластичности, поскольку ее влияние на развитие мезо- и микроструктуры носит ключевой характер в поликристаллических материалах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гран-ты №12-08-01052-а, 12-01-31094 мол_а, №12-08-33082 мол_а_вед), ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы" (мероприятие 1.2.2, Соглашение 14.B37.21.0382).

Список литературы:

1. Трусов П.В., Швейкин А.И. Теория пластичности. – Пермь: Изд-во Перм. национ. исслед. политехн. ун-та, 2011. – 419 с.

2. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – М.: Изд-во Металлургия, 1975. – 208 с.

3. Орлов А.Н., Перезвенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. – М.: Ме-таллургия. – 1980. – 156 с.

4. Трусов П.В., Волегов П.С. Определяющие соотношения с внутренними переменными и их применение для описания упрочнения в монокристаллах // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т.12, № 5. – С. 65-72.

5. Trusov P.V., Ashikhmin V.N., Volegov P.S., Shveykin A.I. Constitutive relations and their application to the description of microstructure evolution// Physical Mesomechanics. – Volume 13, Issues 1-2, January-April 2010. – Pp. 38-46.

6. Кондратьев Н.С., Трусов П.В. О мере разориентации систем скольжения соседних кристаллитов в поликристаллическом агрегате // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2012. – № 2. – С. 112- 127.

7. Кондратьев Н.С., Трусов П.В. Описание упрочнения систем дислокационного скольжения за счет границ кристаллитов в поликристаллическом агрегате // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2012. – № 3. – С. 79-98.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ КАНАЛЬНОМ ПРЕССОВАНИИ

В.А. Красновейкин, аспирант, А.А. Козулин, к.ф.-м.н., доц., В.А. Скрипняк, д.ф.-м.н., профессор

Томский государственный университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 36, тел.(3822)-529-845

E-mail: volodia74ms@gmail.com

Использование компьютерных технологий при моделировании процессов деформации материала с учетом структурных превращений в процессе прессования сокращает сроки и затраты на определение рациональных режимов ИПД при разработке схем прессования.

Методом компьютерного моделирования исследованы процессы деформирования блоков альфа-титана при движении по каналам пресс-форм для

двух схем нагружения: равноканального углового прессования (РКУП) и канального прессования через канал переменной формы (КППФ), см. рис. 1 и рис. 2 соответственно. Проведен анализ схем динамического прессования, когда блок продавливается с высокой скоростью по каналу пресс-формы за счет давления пуансона или давления пороховых газов.

Процесс интенсивной пластической деформации и эволюции повреждений структуры материала моделировался в рамках лагранжевого подхода (включающего в себя кинематические соотношения, законы сохранения массы, импульса и энергии, нелинейное определяющее уравнение) с использованием метода сглаженных частиц (SPH).

Учитывается изменение сопротивления пластическому течению в результате накопления дефектов и изменения средних размеров зерна в объеме материальных частиц, возможного роста поврежденности вследствие возникновения пор и микротрещин. Появление повреждений в материале описывается в рамках подхода механики сред с повреждениями.

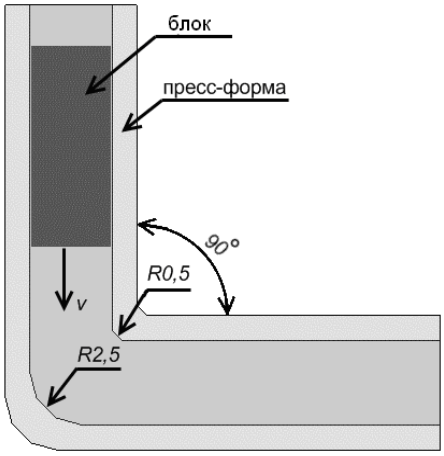


Рис. 1. Общий вид пресс-формы и образца схемы РКУП

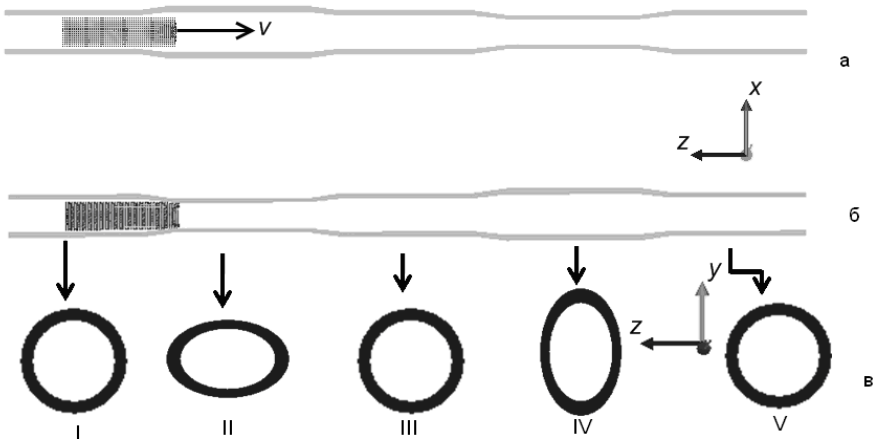


Рис. 2 Схема прессования через канал переменной формы

При определении степени поврежденности материала учитывается предельная эквивалентная пластическая деформация в условиях растяжения до макроскопического разрушения, а также величина пластической деформации, при которой начинается зарождение повреждений при нулевом давлении. Зависимость

напряжения течения от среднего размера субзерна, скорости деформации, степени пластической деформации, температуры описывается моделью, учитывающей температуру деформации, средний размер зерна, скорость эквивалентной пластической деформации.

Рассматривается задача о деформации блока с размерами 4х4х10 мм из титана ВТ1-0 при его движении по пересекающимся под прямым углом каналам матрицы одинакового сечения 4х4 мм. Исследованы процессы деформации блоков при движении со скоростями в диапазоне от 25 до 100 м/с.

Полученные при численном моделировании результаты свидетельствуют о том, что распределение кумулятивной пластической деформации в образце после прохождения через зону сопряжения каналов неоднородно. Это обусловлено развитием локализованных на макроскопическом уровне пластических сдвигов в зоне сопряжения каналов. Наибольшая степень пластической деформации достигается в средней части блока, в то время как передняя и концевая части практически испытывают существенно меньшие пластические деформации.

Для получения более однородного развития в объеме блока пластических деформаций и, связанных с ней структурных превращений, могут быть использованы схемы прессования с противодавлением, а также прессование через канал переменной формы. Моделирование ДКУП через каналы эллиптического сечения с изменяющейся ориентацией осей вдоль канала показало, что в отличие от улучшенной схемы ДКУП с противодавлением, деформация образца происходит во всем объеме. Применение указанной схемы ДКУП позволяет избежать необходимости проектирования, создания и настройки сложной системы противодавления. В указанной схеме за счет более равномерного в объеме развития пластических деформаций измельчение зеренной структуры происходит более однородно в объеме тела. Результаты моделирования свидетельствуют о том, что пластическая деформация развивается неоднородно в объеме тела. Можно в локальном сечении тела, проходящем через эллиптическую область канала прессования выделить две крестообразно пересекающиеся макроскопических полосы сдвига в образце, в которых материал деформировался наиболее интенсивно. В остальном объеме материала развиваются существенно меньшие пластические деформации. Для повышения эффективности схемы прессования с каналом переменной эллиптической формы целесообразно изменение вдоль оси канала не только значений длин полуосей эллиптического сечения, но и ориентации этих осей. Целесообразно применение канала с последовательным поворотом главных осей эллиптического сечения на 45 градусов.

Методом компьютерного моделирования в трехмерной постановке решена задача о динамическом канальном прессовании альфа титана. Обнаружено, что при увеличении скорости прохождения материала через область перпендикулярного сопряжения каналов до 100 м/с, в объеме материала формируются объемы с существенно различной степенью пластической деформации. Для более однородной пластической деформации материала во всем объеме обоснована схема прессования с каналом переменной эллиптической формы. Получены данные о распределении пластической деформации по образцу для схем ДКУП и КППФ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-3066.2012.8, НИР НИ ТГУ по заданию Минобрнауки РФ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА ДИНАМИЧЕСКИЙ ИЗГИБ

Ю.В. Ли, А.А. Козулин, к.ф.-м.н.
Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36
тел: (3822) 529-621,
E-mail: jul2207@mail.ru

В настоящее время актуальна проблема изучения физико-механических свойств оксидной конструкционной керамики. Для полного описания физико-механических свойств этих материалов не достаточно испытаний в статических условиях деформирования, так как эти материалы созданы для работы в более экстремальных условиях. Из наиболее распространенных и информативных методов испытаний материалов при экстремальных условиях нагружений является метод испытания на динамический трехточечный изгиб. Этот вид испытаний позволяет получить достаточно информации о механическом поведении керамических композитов. В совокупности с натурными экспериментами создание математических моделей на основе их результатов позволяют строить прогнозы о прочности элементов и конструкций.

Целью работы было создание на основе экспериментальных данных прогностической физико-математической модели деформирования образцов оксидной конструкционной керамики.

В работе были проведены эксперименты на динамический трехточечный изгиб образцов оксидной конструкционной керамики на основе Al_2O_3 на универсальном сервогидравлическом стенде Instron 40/50-20 с постоянной скоростью нагружения от 1 м/с до 5 м/с. В процессе испытаний регистрировались зависимости деформирующего усилия от времени и прогиба. С помощью полученных зависимостей определялись величины максимальных деформирующих усилия, ударная вязкость разрушения, прочность материала на изгиб при разных скоростях нагружения.

Используя полученные экспериментальные результаты, разработана физико-математическая модель деформирования призматических образцов при испытании на трехточечный изгиб в динамических условиях нагружения.

Геометрическое твердотельное моделирование и создание сеточной модели проводилось с использованием программных средств ANSYS / LS-DYNA. Реализация численного эксперимента осуществлялась явным конечно разностным методом в программном комплексе Autodyn. Для описания механического поведения оксидной керамики был использован континуальный подход механики повреждаемых сред. Механическое поведение конденсированной фазы описано моделью Джонсона-Холмквиста. Кинематика конденсированной фазы описывается компонентами тензоров скоростей деформации $\dot{\varepsilon}_{ij}$ и изгиба-кручения $\dot{\omega}_{ij}$:

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right), \qquad \dot{\omega}_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right),$$

где u_i - компоненты эффективной массовой скорости в конденсированной фазе.

В лагранжевой системе отсчета уравнения сохранения массы, импульса и энергии имеют вид:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{du}{dt}, \ \frac{d\rho}{dt} = \rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i}, \rho \frac{dE}{dt} = \dot{\varepsilon}_{ij} \sigma_{ij}$$

где σ_{ij} - компоненты тензора напряжений в конденсированной фазе среды, ρ - массовая плотность, E – удельная внутренняя энергия на единицу массы. Определяющее уравнение в повреждаемой среде представляется в виде

$$\sigma_{ij} = (1 - D)\left[-P\delta_{ij} + S_{ij} \right],$$

где P – давление, S_{ij} - девиатор тензора напряжения, δ_{ij} - символ Кронекера, $D = \varepsilon^p / \varepsilon_f$ - параметр поврежденности среды, $\varepsilon^p = \int_0^t \dot{\varepsilon}_u^p dt, \varepsilon_f = D_1 \left(P^* + T^* \right) D_2$, $\dot{\varepsilon}_u^p$ - интенсивность скорости пластической деформации, D_1, D_2 - постоянные материала, $T = \left(T - T_r \right) / \left(T_m - T_r \right)$, T_m - температура плавления конденсированной фазы, $T_r = 293K, P = P / P_{HEL}, P_{HEL}$ - давление, соответствующее пределу упругости Гюгонио.

Механическое поведение конденсированной фазы описано моделью Джонсона- Холмквиста. Давление *P* может быть рассчитано с помощью уравнения состояния вида

$$P = K_1\theta + K_2\theta^2 + K_3\theta^3 + \Gamma\rho_0 E, \text{ при сжатии } \theta > 0,$$

$$P = K_1\theta, \text{ при растяжении } \theta < 0,$$

где K_1, K_2, K_3 – постоянные материала, $\theta = \left(\rho / \rho_0 \right) - 1$, Г – коэффициент Грюнайзена.

Девиатор напряжения вычисляется в рамках модели Друккера-Прагера с пластическим потенциалом Джонсона-Холмквиста

$$\frac{dS_{ij}}{dt} = 2\mu \left(\dot{\varepsilon}_{ij}^d - \frac{1}{2} \dot{\varepsilon}_{kk} \delta_{ij} \right),$$

где μ - модуль сдвига конденсированной фазы.

Производная по времени Яумана тензора $\frac{dS_{ij}}{dt}$ вычисляется в соответствии с определением

$$\frac{dS_{ij}}{dt} = \dot{S}_{ij} - S_{ik}\dot{\omega}_{jk} - S_{jk}\dot{\omega}_{ik}, \quad \dot{\varepsilon}_{ij}^d = \dot{\varepsilon}_{ij} - \dot{\varepsilon}_{ij}^p, \ \dot{\varepsilon}_{ij}^p = \dot{\lambda} \frac{dg}{d\sigma_{ij}},$$

$$g = \left[\frac{1}{2} S_{ij} S_{ij} \right]^{1/2} - \sigma_s, \ \sigma_s = A\left(P^* + T^* \right)^m \left(1 + C \ln \dot{\varepsilon} \right),$$

где A, C, m – постоянные материала, $\dot{\varepsilon}$ - нормированная интенсивность тензора скорости деформации, $\dot{\lambda}$ - коэффициент.

Начальные условия соответствуют состоянию с нулевыми полями механических параметров. Граничные условия соответствуют реальным условиям нагружения. Ударник закреплен неподвижно, к опорам на которых расположен образец приложена постоянная скорость, которая движет образец в сторону ударника. Взаимодействие образца и ударника происходит точно по центру образца. Между образцом и ударником, образцом и опорами заданы условия контакта.

При анализе результатов численного моделирования, показано, что данные, полученные с использованием деформационной модели и модели разрушения Джонсона-Холмквиста близки к экспериментальным. Созданная физико-математическая модель позволяет: проследить историю нагружения и разрушения; определить время начала зарождения трещины и момент полного разрушения; определить максимальное деформирующее усилие.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ДОПОЛИАМИДИРОВАНИЯ ПОЛИАМИДА-6

Липин А.А., к.т.н., доц., Базаров Ю.М., д.т.н., доц., Липин А.Г., д.т.н., проф.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, тел.(4932)307346
E-mail: piaxt@isuct.ru

Полиамид-6 (ПА-6) благодаря ценному комплексу потребительских свойств – прочности, эластичности, устойчивости к истиранию – широко применяется в промышленности. Большая часть ПА-6, получаемого промышленным способом, используется при производстве полиамидных волокон, находящих широкое применение в технике и быту.

Основным промышленным способом получения ПА-6 является гидролитическая полимеризация капролактама в расплаве при температуре 250-270 ^{o}C с последующим гранулированием. Полиамид-6, полученный синтезом в расплаве, содержит до 15 % низкомолекулярных соединений. Для обеспечения высокого качества изделий из полиамида необходимо уменьшить содержание НМС в полимере до 0,5-1 %. Наиболее распространенным в промышленности способом удаления НМС является экстрагирование горячей водой с последующей сушкой гранулята. К недостаткам этого способа относятся большой расход умягченной и деминерализованной воды и необходимость значительных производственных площадей. Экстракт (лактамная вода) подвергается регенерации методом упаривания, что является весьма энергоемким процессом. Кроме того данная технология не позволяет получить строго линейный полимер, необходимый для получения сверхпрочных нитей.

На кафедре ХиТВМС ИГХТУ разработана перспективная технология получения полиамида-6. Предлагается заменить стадии экстракции и регенерации лактамных вод дополиамидированием гранулята ПА-6 в твердой фазе. Процесс твердофазного дополиамидирования позволяет увеличить степень превращения капролактама в полимер до 96,5 – 97,0 % и синтезировать высокомолекулярный полимер с преимущественно линейным строением макромолекул, обеспечивающих получение нитей высокой прочности.

Существуют работы [1, 2], посвященные изучению термодинамических и кинетических особенностей процесса твердофазного дополиамидирования ПА-6. В настоящее время все более актуальными являются вопросы совершенствования аппаратурно-технологического оформления этого процесса. Повысить достоверность прогнозирования рациональных конструкционных и режимных параметров оборудования при решении задачи масштабного перехода позволяет метод математического моделирования. При моделировании твердофазной стадии

синтеза следует учитывать процессы тепло-массообмена гранул форполимера с парогазовой фазой и теплообмена со стенками аппарата.

Данная работа посвящена разработке математической модели непрерывного процесса. Принимались допущения о режиме идеального вытеснения для твердой фазы, равномерном распределении температуры по объему гранулы. Каждая гранула рассматривалась как микрореактор с сосредоточенными параметрами. Основные уравнения выводились путем составления материального баланса для выделенного контрольного объёма.

Система уравнений, описывающая изменение концентраций активных групп С, капролактама $C_{кл}$ и воды $C_в$ имеет вид:

$$dC/dz = (1/w_z)\cdot(-k_1\cdot(C - C_p)), \quad (1)$$

$$\frac{dC_{кл}}{dz} = \frac{1}{w_z}\cdot(-k_2\cdot C\cdot(C_{кл} - C_{клр})) + \frac{6000}{M_{кл}}\cdot\frac{\beta_{р,кл}\cdot\varphi\cdot(1-\varepsilon)\cdot S}{G\cdot d_{гр}}\cdot(P_п^{кл} - P_с^{кл}), \quad (2)$$

$$\frac{dC_в}{dz} = \frac{1}{w_z}\cdot k_1\cdot(C - C_p) + \frac{6000}{M_в}\cdot\frac{\beta_{р,в}\cdot\varphi\cdot(1-\varepsilon)\cdot S}{G\cdot d_{гр}}\cdot(P_п^{в} - P_с^{в}), \quad (3)$$

с начальными условиями: $C(0) = C_0$, $C_{кл}(0) = C_{0,кл}$, $C_в(0) = C_{0,в}$,

где *k1, k2* – константы скоростей реакций дополиконденсации и дополимеризации капролактама; C_p, $C_{клр}$ – равновесные концентрации активных групп и капролактама; $P_n^в, P_n^{кл}$ - парциальные давления паров воды и капролактама над поверхностью гранул; $P_c^в, P_c^{кл}$ - парциальные давления паров капролактама и воды в парогазовой среде в свободном объёме аппарата; $M_{кл}$, $M_в$ – молекулярные массы капролактама и воды; w_z – скорость движения гранулята; *z* – продольная координата; $d_{гр}$ – средний диаметр гранул форполимера; $\beta_{р,кл}$, $\beta_{р,в}$ - коэффициенты массоотдачи капролактама и воды; φ - степень заполнения аппарата; ε - порозность слоя; *G* – расход полимера; *S* – площадь поперечного сечения аппарата.

В кинетические уравнения включены члены, учитывающие изменение концентраций капролактама и воды вследствие массообмена с окружающей парогазовой средой. Расчет констант скоростей и равновесных концентраций проводился по формулам, приведенным в работе [1]. Парциальные давления паров компонентов над поверхностью гранул находились из следующих соотношений:

$$P_п^{кл} = \gamma_к C_{кл} 10^{10.23 - 2958.22/(t+273)}, \quad (4)$$

$$P_п^{в} = 617\gamma_в C_в e^{17.25t/(t+238)}, \quad (5)$$

где $\gamma_к, \gamma_в$ – коэффициенты активности капролактама и воды; *t* – температура гранул, °С.

Выражения для расчета объёма парогазовой среды, массы паров капролактама $m_с^{кл}$ и воды $m_с^{в}$ имеют вид:

$$V_с = [1 - \varphi\cdot(1-\varepsilon)]\cdot S\cdot L. \quad (6)$$

$$m_c^{кл} = \int_0^L \frac{6\cdot\beta_{р,кл}\cdot\varphi\cdot(1-\varepsilon)\cdot S\cdot(P_n^{кл} - P_c^{кл})L}{w_z\cdot d_{гр}}dz, \quad m_с^{кл}(0) = 0, \quad (7)$$

$$m_c^в = \int_0^L \frac{6 \cdot \beta_{р,в} \cdot \varphi \cdot (1-\varepsilon) \cdot S \cdot (P_п^в - P_c^в) L}{w_z \cdot d_{гр}} dz,\ m_c^в(0) = 0. \quad (8)$$

Здесь: V_c – объём парогазовой среды; L – длина аппарата.

Парциальные давления паров компонентов в парогазовой среде находятся из интегральных соотношений:

$$\frac{P_c^{кл} \cdot T_0 \cdot M_{кл} \cdot V_c}{22.4 \cdot P_0 \cdot T} = \int_0^L \frac{dm_c^{кл}}{dz} dz, \quad (9)$$

$$\frac{P_c^в \cdot T_0 \cdot M_в \cdot V_c}{22.4 \cdot P_0 \cdot T} = \int_0^L \frac{dm_c^в}{dz} dz, \quad (10)$$

где T – температура в аппарате, ^oK, T_0=273 ^oK, P_0 =1,013·10^5 Па – температура и давление при нормальных физических условиях.

Физический смысл этих уравнений следующий. В левой части записано выражение массы паров капролактама или воды через их парциальные давления в газовой фазе. В правой части эта величина находится путём интегрирования уравнения массоотдачи для потока паров капролактама или воды с поверхности гранул. Решение этих интегральных уравнений сведено к задаче минимизации функционалов вида:

$$f_1(P_c^{кл}) = P_c^{кл} - m_c^{кл} \cdot 22.4 \cdot P_0 \cdot T / (T_0 \cdot M_{кл} \cdot V_c),\quad f_1(P_c^{кл}) \xrightarrow[P_c^{кл}]{} \min \quad (11)$$

$$f_2(P_c^в) = P_c^в - m_c^в \cdot 22.4 \cdot P_0 \cdot T / (T_0 \cdot M_в \cdot V_c),\qquad f_2(P_c^в) \xrightarrow[P_c^в]{} \min \quad . \quad (12)$$

Температуру гранул в аппарате находим из уравнения теплового баланса в дифференциальной форме, учитывающего приход теплоты от стенок аппарата и затраты теплоты на испарение летучих компонентов:

$$c_{тв} G\, dt/dz = \alpha \pi D_a (t_{ст} - t) - A r_п^{кл} \beta_{р,кл} (P_п^{кл} - P_c^{кл}) - A r_п^в \beta_{р,в} (P_п^в - P_c^в). \quad (13)$$

с начальным условием: $t(0) = t_0$, где $A = 6\varphi(1-\varepsilon)S/d_{гр}$; $t_{ст}$ – температура стенки аппарата; $r_п^{кл}, r_п^в$ – скрытые теплоты парообразования капролактама и воды, соответственно.

Средняя степень полимеризации P_n прогнозировалась по формуле [3]:

$$P_n = (1000 - 18 \cdot C_в - 113 \cdot C_{кл}) / (113 \cdot C). \quad (14)$$

Уравнения модели решались численным методом с применением математического пакета MathCAD. Был выполнен математический эксперимент для опытного аппарата диаметром 0,25 м и производительностью 100 кг/сутки. Исследовалось влияние диаметра гранул, температуры процесса, начальной температуры гранул, начальных концентраций воды и капролактама на выходные параметры гранулята: конечные значения концентраций воды и капролактама, среднюю степень полимеризации.

На рис. 1, 2 приняты следующие обозначения: 1 – конечная концентрация воды $C_{к,в}$, 2 – конечная концентрация капролактама $C_{к,кл}$, 3 – степень полимеризации P_n. На рис. 1 показано влияние температуры процесса на эти параметры. С повышением температуры наблюдается увеличение степени полимеризации и уменьшение остаточного содержания капролактама и воды в гранулах. На рис. 2 представлена зависимость перечисленных выше параметров гранулята от начального влагосодержания гранул. Варьирование начального влагосодержания от

1 до 4 мас.% не оказывает влияния на конечное содержание капролактама в гранулах, но приводит к изменению конечного влагосодержания (прямая зависимость) и средней степени полимеризации (обратная зависимость).

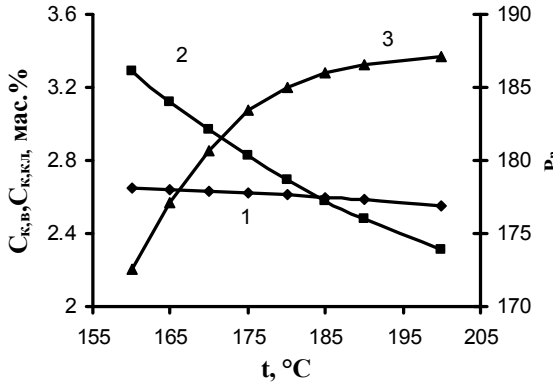


Рис. 1. Зависимость параметров гранулята ПА-6 от температуры процесса.
$C_{0,в}$=2,75 мас.%, $C_{0,кл}$=6,22 мас.%, P_{n0}=130, $d_{гр}$=2,5 мм, $t_н$=20°C

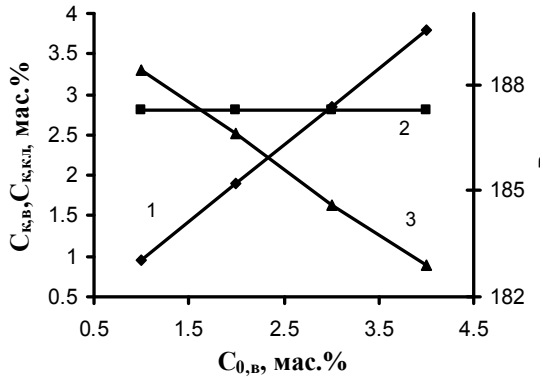


Рис. 2. Зависимость параметров гранулята ПА-6 от начального влагосодержания гранул.
$C_{0,кл}$=6,22 мас.%, P_{n0}=130, $d_{гр}$=2,5 мм, $t_н$=20°C, t=180°C

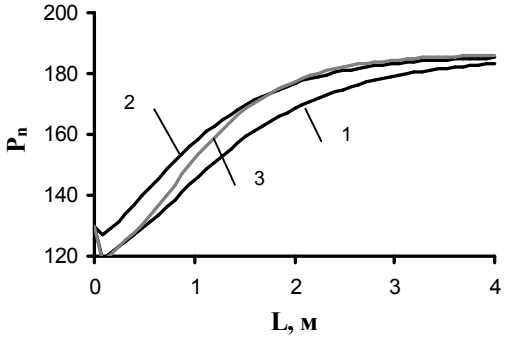


Рис. 3. Изменение средней степени полимеризации по длине аппарата при различных температурах: 1 – 175°C, 2 – 180°C, 3 – 185°C.

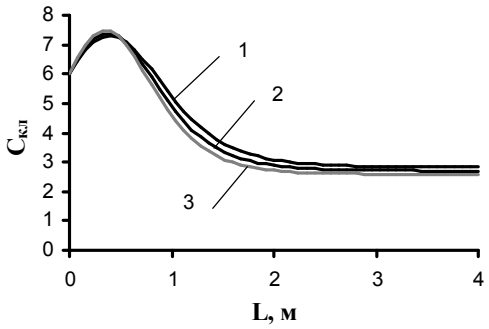


Рис. 4. Изменение концентрации капролактама по длине аппарата при различных температурах: 1 – 175°C, 2 – 180°C, 3 – 185°C.

Кроме того, модель позволяет прогнозировать изменение параметров по длине аппарата. На рис. 3, 4 показано изменение средней степени полимеризации P_n и концентрпции капролактама $C_{кл}$ по длине аппарата при различных температурах процесса. Наиболее быстрый рост P_n наблюдается при температуре 180 °C. Помимо средней степени полимеризации и концентрации капролактама модель позволяет прогнозировать изменение по длине аппарата следующих параметров: влагосодержания гранул, температуры и давления в аппарате.

Список литературы

1. Мизеровский Л. Н., Базаров Ю.М. Твердофазный синтез полиамида-6 // Хим. волокна. – 2006. – № 4. – С. 40-48.

2. Нурмухомедов С.Н. Твердофазная дополиконденсация поликапроамида // Пласт. массы. – 1986. – №8. – С. 6-7.

3. Липин А.А., Базаров Ю.М., Липин А.Г., Кириллов Д.В., Мизеровский Л.Н. Моделирование процесса твердофазного дополиамидирования полиамида-6 в аппарате периодического действия // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – Вып.3. – С.86-88.

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ИЗЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОГРАЖДАЮЩИХ ТВЕРДЫХ СТЕНОК НА РЕЖИМЫ СОПРЯЖЕННОГО ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ С ИСТОЧНИКОМ ЭНЕРГИИ

[1]С.Г.Мартюшев, [1,2] М.А. Шеремет, к.ф.м.н., доц.,
[1]Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36
[2]Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30
E-mail: Naabym@sibmail.com

Создание современных элементов электронной техники неразрывно связано с проработкой технологий поддержания рабочих тепловых режимов в условиях постоянного уменьшения массогабаритных параметров изделий. При этом необходимо учитывать не только механизм конвективного теплопереноса внутри изделия, но также моделировать эффекты кондукции и излучения. Известно [1, 2], что даже в диапазоне температур воздушной среды от 20 до 30°С изменение коэффициента излучения ограждающих поверхностей от 0 до 0.2 приводит к росту как температуры в отдельных зонах анализируемого объекта, так и интенсивности процесса передачи энергии. При этом следует отметить [3], что учет кондуктивного механизма переноса энергии в ограждающих твердых стенках может приводить к существенному изменению среднего числа Нуссельта.

Целью настоящей работы является математическое моделирование пространственных режимов сопряженной естественной конвекции и излучения в замкнутом объеме с изотермическим источником тепловыделения.

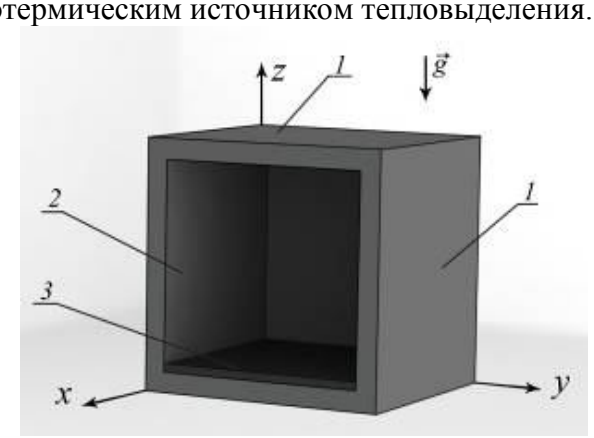


Рис. 1. Область решения: 1 – стенки; 2 –воздушная полость; 3 – источник тепловыделения

Область решения представляет собой кубическую полость, ограниченную твердыми теплопроводными стенками конечной толщины (рис. 1). Источник тепловыделения постоянной температуры расположен в зоне основания полости. Считается, что теплофизические свойства элементов твердого материала и газа не зависят от температуры, а режим течения является ламинарным. Внутри полости находится воздух, который считается вязкой, теплопроводной, диатермичной, ньютоновской жидкостью, удовлетворяющей приближению Буссинеска. Движение жидкости и теплоотдача во внутреннем объеме принимаются пространственными, теплообмен излучением от источника тепловыделения и между стенками моделируется на основе приближения поверхностного излучения [4]. Внутренние поверхности твердых стенок считаются диффузно-серыми. Предполагается, что

отраженное излучение является диффузным и равномерно распределено по каждой поверхности замкнутой области решения.

Процесс переноса массы, импульса и энергии в рассматриваемой области описывается системой нестационарных трехмерных уравнений конвекции Обербека–Буссинеска в воздушной полости [5] в условиях поверхностного излучения [4] в безразмерных переменных «векторный потенциал – вектор завихренности скорости – температура» и уравнением теплопроводности для элементов твердого материала [5]:

$$\nabla^2\Psi_x = -\Omega_x,\ \nabla^2\Psi_y = -\Omega_y,\ \nabla^2\Psi_z = -\Omega_z, \quad (1)$$

$$\frac{\partial\Omega_x}{\partial\tau} + \frac{\partial\left(U\Omega_x\right)}{\partial X} + \frac{\partial\left(V\Omega_x\right)}{\partial Y} + \frac{\partial\left(W\Omega_x\right)}{\partial Z} - \Omega_x\frac{\partial U}{\partial X} - \Omega_y\frac{\partial U}{\partial Y} - \Omega_z\frac{\partial U}{\partial Z} = \sqrt{\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Ra}}}\nabla^2\Omega_x + \frac{\partial\Theta_2}{\partial Y}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial\Omega_y}{\partial\tau} + \frac{\partial\left(U\Omega_y\right)}{\partial X} + \frac{\partial\left(V\Omega_y\right)}{\partial Y} + \frac{\partial\left(W\Omega_y\right)}{\partial Z} - \Omega_x\frac{\partial V}{\partial X} - \Omega_y\frac{\partial V}{\partial Y} - \Omega_z\frac{\partial V}{\partial Z} = \sqrt{\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Ra}}}\nabla^2\Omega_y - \frac{\partial\Theta_2}{\partial X}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial\Omega_z}{\partial\tau} + \frac{\partial\left(U\Omega_z\right)}{\partial X} + \frac{\partial\left(V\Omega_z\right)}{\partial Y} + \frac{\partial\left(W\Omega_z\right)}{\partial Z} - \Omega_x\frac{\partial W}{\partial X} - \Omega_y\frac{\partial W}{\partial Y} - \Omega_z\frac{\partial W}{\partial Z} = \sqrt{\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Ra}}}\nabla^2\Omega_z, \quad (4)$$

$$\frac{\partial\Theta_2}{\partial\tau} + \frac{\partial\left(U\Theta_2\right)}{\partial X} + \frac{\partial\left(V\Theta_2\right)}{\partial Y} + \frac{\partial\left(W\Theta_2\right)}{\partial Z} = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{Ra}\cdot\mathrm{Pr}}}\nabla^2\Theta_2, \quad (5)$$

$$\frac{\partial\Theta_1}{\partial\tau} = \frac{a_{1,2}}{\sqrt{\mathrm{Ra}\cdot\mathrm{Pr}}}\nabla^2\Theta_1. \quad (6)$$

Начальные условия: $\Psi\left(X,Y,Z,0\right) = \Omega\left(X,Y,Z,0\right) = 0,\ \Theta\left(X,Y,Z,0\right) = 0.5$ за исключением источника тепловыделения, на котором в течение всего процесса $\Theta = 1$.

Граничные условия:

- на границе $Z = 0$ моделировалось условие теплоизоляции $\frac{\partial\Theta}{\partial Z} = 0$;
- на остальных внешних границах были реализованы условия конвективного теплообмена с окружающей средой $\frac{\partial\Theta}{\partial\overline{n}} = \mathrm{Bi}\Theta$;
- на внутренних границах твердого материала и газа, параллельных плоскости *XY*:

$$\Psi_x = \Psi_y = \frac{\partial\Psi_z}{\partial Z} = 0,\ \Theta_1 = \Theta_2,\ \lambda_{1,2}\frac{\partial\Theta_1}{\partial Z} = \frac{\partial\Theta_2}{\partial Z} - \mathrm{N}_{\mathrm{rad}}Q_{\mathrm{rad}};$$

- на внутренних границах твердого материала и газа, параллельных плоскости *XZ*:

$$\Psi_x = \frac{\partial\Psi_y}{\partial Y} = \Psi_z = 0,\ \Theta_1 = \Theta_2,\ \lambda_{1,2}\frac{\partial\Theta_1}{\partial Y} = \frac{\partial\Theta_2}{\partial Y} - \mathrm{N}_{\mathrm{rad}}Q_{\mathrm{rad}};$$

- на внутренних границах твердого материала и газа, параллельных плоскости *YZ*:

$$\frac{\partial\Psi_x}{\partial X} = \Psi_y = \Psi_z = 0,\ \Theta_1 = \Theta_2,\ \lambda_{1,2}\frac{\partial\Theta_1}{\partial X} = \frac{\partial\Theta_2}{\partial X} - \mathrm{N}_{\mathrm{rad}}Q_{\mathrm{rad}}.$$

Для определения безразмерной плотности радиационного потока Q_{rad} применялся метод решения с использованием плотности потока эффективного

излучения [4, 6], который основан на реализации следующих двух разностных уравнений с использованием метода последовательной верхней релаксации:

$$Q_{\text{rad},k} = R_k - \sum_{i=1}^{N} F_{k-i} R_i \,, \tag{7}$$

$$R_k = \left(1-\varepsilon_k\right)\sum_{i=1}^{N} F_{k-i} R_i + \varepsilon_k \left(1-\xi\right)^4 \left(\Theta_k + 0.5\frac{1+\xi}{1-\xi}\right)^4 . \tag{8}$$

Угловые коэффициенты вычислялись по определению [4]:

$$F_{1-2} = \frac{1}{A_1}\int_{A_1}\int_{A_2} \frac{\cos\beta_1 \cos\beta_2}{\pi S^2} dA_2 dA_1 \,.$$

Для проверки правильности вычисленных угловых коэффициентов применялось очень важное свойство угловых коэффициентов, вытекающее из закона сохранения энергии. Энергия излучения, исходящая с любой поверхности k в замкнутой системе, обязательно распределяется по остальным поверхностям системы таким образом, чтобы суммарное количество падающей на поверхности энергии равнялось энергии, исходящей от поверхности k. Отсюда следует, что $\sum_{i=1}^{N} F_{k-i} = 1$.

Задача (1)–(8) с соответствующими краевыми условиями решена методом конечных разностей [5, 6]. Используемый метод решения был протестирован на следующих модельных задачах: двумерный конвективно-радиационный теплоперенос в квадратной полости [2] и пространственная термогравитационная конвекция в кубе [5]. Сопоставление результатов с работами других авторов показало, что используемый метод приводит к достаточно хорошему согласованию.

Результаты решения

Численный анализ проведен при следующих значениях безразмерных комплексов, характеризующих режимы конвективно-радиационного теплопереноса: $\mathrm{Ra} = 10^3$; $\mathrm{Sk} = 2.19$; $\xi = 0.82$; $\mathrm{Pr} = 0.7$; $h/L = 0.1$; $a_{1,2} = 0.6$; $0 \le \tau \le 100$; $\varepsilon = 0.0, 0.3, 0.6, 0.9$; $\lambda_{1,2} = 1, 7, 15$.

На рис. 2 представлены траектории движения внутренней среды и поля температуры при $\varepsilon = 0.9$, $\tau = 100$, соответствующие различным значениям относительного коэффициента теплопроводности $\lambda_{1,2}$.

Независимо от значения $\lambda_{1,2}$ в полости формируется пространственная тороидальная конвективная структура, отражающая возникновение восходящих течений в центральной части объема и нисходящих потоков около вертикальных стенок. Увеличение относительного коэффициента теплопроводности отражается на повышении скорости движения среды, а соответственно, на интенсивности конвективного механизма переноса энергии, что более детально представлено в распределениях температуры.

Влияние радиационного механизма переноса энергии представлено на рис. 3. Тепловое излучение воспринимается ограждающими стенками, температура которых вследствие такого контакта изменяется, что в результате отражается на интенсивности движения среды вблизи этих стенок. Последнее, за счет механизма конвективного теплопереноса, приводит к изменению термогидродинамических параметров всего объема среды.

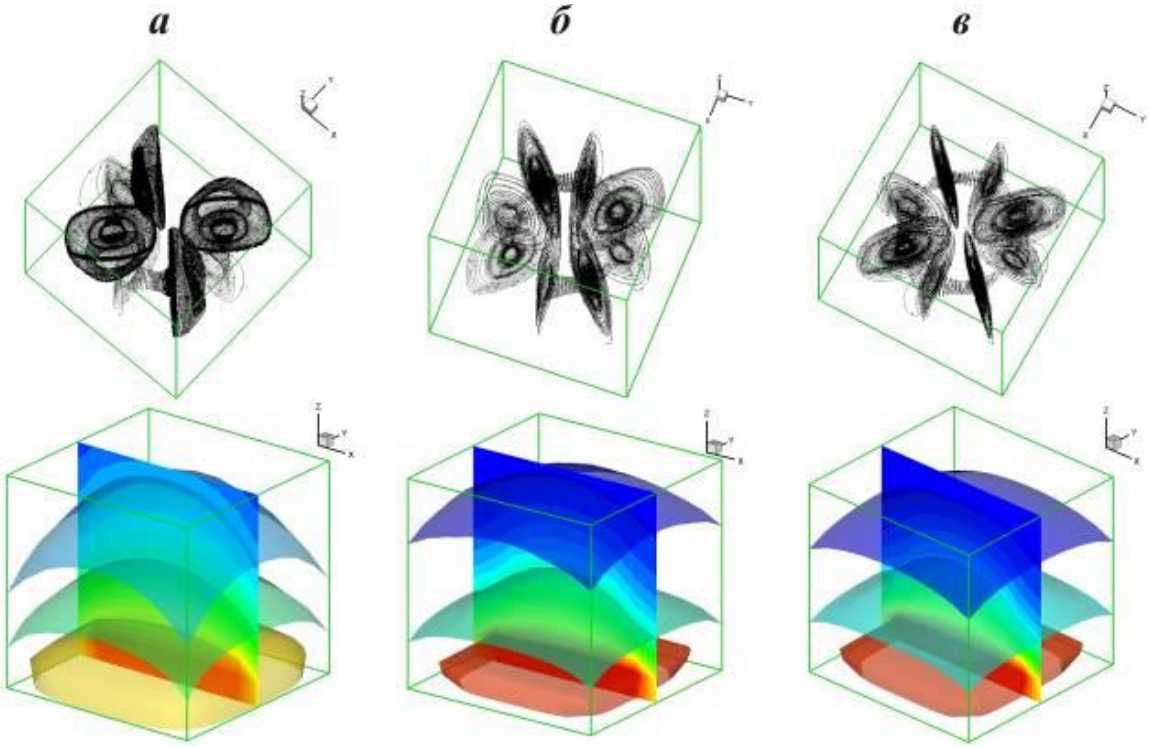


Рис. 2. Траектории движения среды и поля температуры при $\varepsilon = 0.9$, $\tau = 100$:
$\lambda_{1,2} = 1$ – а, $\lambda_{1,2} = 7$ – б, $\lambda_{1,2} = 15$ – в

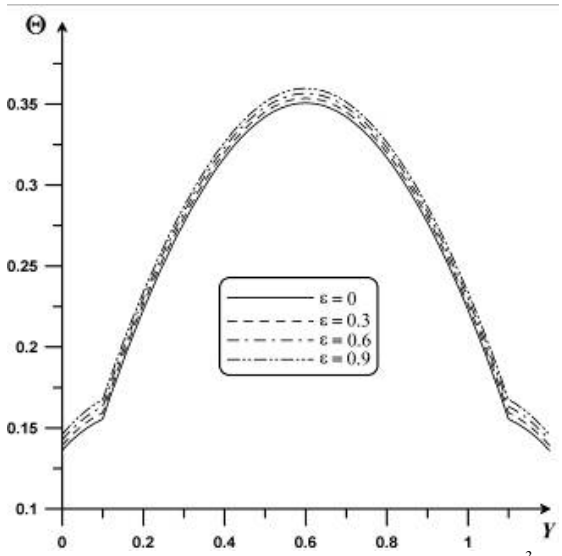


Рис. 3. Профили температуры в сечении $X = Z = 0.6$ при $Ra = 10^3$, $\lambda_{1,2} = 7$
и различных значениях коэффициента излучения

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых российских ученых (грант МК-5652.2012.8).

Список литературы

1. Akiyama M., Chong Q.P. Numerical analysis of natural convection with surface radiation in a square enclosure // Numerical Heat Transfer. Part A. – 1997. – Vol. 31. – Pp. 419–433.

2. Wang H., Xin S., Le Quere P. Numerical study of natural convection-surface radiation coupling in air-filled square cavities // C.R. Mecanique. – 2006. – Vol. 334. – Pp. 48–57.
3. Шеремет М.А. Ламинарные и турбулентные режимы сопряженной естественной конвекции в квадратной области // Вычислительная механика сплошных сред. – 2012. – Т. 5, № 3. – С. 327–338.
4. Siegel R., Howell J.R. Thermal radiation heat transfer. – London: Taylor & Francis, 2002. – 868 p.
5. Шеремет М.А. Сопряженные задачи естественной конвекции. Замкнутые области с локальными источниками тепловыделения. – Берлин: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 176 с.
6. Martyushev S.G., Sheremet M.A. Numerical analysis of conjugate natural convection and surface radiation in an enclosure with local heat source // Computational Thermal Sciences. – 2013. – Vol. 5, Issue 1. – Pp. 11–25.

КОНСТИТУТИВНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ УПРУГОВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ГПУ–ПОЛИКРИСТАЛЛОВ, ИСПОЛЬЗУЮЩАЯ НЕСИММЕТРИЧНЫЕ МЕРЫ НАПРЯЖЕННОГО И ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

П.В. Трусов, д.ф.-м.н., профессор, К. В. Мацюк, ст. гр. ММм–12
Пермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Пермь, просп. Комсомольский, 29, каф. «ММСП»,
тел.: (342) 2-391-297
E-mail: Krissss91@mail.ru

Одним из интенсивно развивающихся направлений нелинейной механики деформируемого твердого тела и физической мезомеханики является создание и модификация физических теорий пластичности (ФТП), в основе которых лежит рассмотрение механизмов деформирования на мезо– и микроуровне. В представленной работе деформирование рассматривается на макро– (уровень представительного макрообъема) и мезоуровнях (уровень кристаллита (зерна, субзерна)). Для описания структуры и механизмов деформирования на мезоуровне используются параметры, называемые внутренними переменными [2, 6].

Предложена и реализована модификация упруговязкопластической модели применительно к кристаллам с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) на примере α – титана. Такая модель позволяет довольно просто учитывать влияние температуры при различных нагружениях металла; при уменьшении скоростной чувствительности она может работать и как упругопластическая модель [3]. Использование именно упруговязкопластической модели позволяет избежать проблемы, существующей при применении упругопластических моделей, а именно – неединственности определения скоростей сдвигов.

Известно, что при интенсивных пластических деформациях на мезоуровне значительную роль играет ротационная мода деформации [1]. При ее описании в уравнении баланса момента количества движения (МКД) появляются моментные напряжения, как следствие, тензор напряжений становится несимметричным. С другой стороны, для описания основных мод неупругой деформации требуется

введение несимметричной меры скорости деформации, определяемой скоростями сдвигов по активным системам скольжения (СС) и системам двойникования (СД).

О необходимости использования несимметричных мер НДС свидетельствует также ряд проблем, возникающих в ФТП, использующих симметричные меры. В частности, применение симметризованных ориентационных тензоров СС и СД приводит к неявному введению в модель систем, отсутствующих в реальном материале [4].

На мезоуровне в модели неупругого деформирования кристаллитов используются предложенные несимметричные меры напряжений и деформаций [5]. При этом на макроуровне для поликристаллических материалов выбор симметричных мер НДС является вполне обоснованным, так как согласуется с балансовыми уравнениями и существующими методиками постановки натурных экспериментов.

При анализе процессов интенсивного пластического деформирования (при больших градиентах перемещений) на мезоуровне применяется коротационная производная со спином кристаллической решетки [5]. На макроуровне выбор независящей от наложенного жесткого движения (коротационной) производной решается на основе согласования определяющих соотношений различных масштабных уровней модели.

Модель учитывает такие механизмы пластического деформирования, как скольжение дислокаций и двойникование; для описания ротации решетки использована модель стесненного поворота Тейлора. Предложенный вариант закона упрочнения позволяет получить результаты, физически соответствующие действительности: в ГПУ–кристаллах двойникование осуществляется быстро, затем приостанавливается, т.к. двойники одних систем препятствуют распространению двойников других систем.

Разработан и реализован алгоритм нахождения напряженно-деформированного состояния представительного макрообъема. Модель была использована при рассмотрении процесса одноосного нагружения и стесненной осадки. Приведены описание и анализ полученных численных результатов с учетом упрочнения и ротации решетки. Исследовано влияние сложности нагружения на характер деформирования (упрочнение и ротация решетки на мезоуровне, объемная доля двойников и т.д.).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №12-08-01052-а, №12-08-33082-мол_а_вед, №12-01-31094-мол_а, №13-01-00242-а, №13-01-96005-р_урал_а).

Список литературы

1. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. – М.: Металлургия. 1986. 224 с.
2. Трусов П.В., Ашихмин В.Н., Швейкин А.И. Двухуровневая модель упругопластического деформирования поликристаллических материалов// Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т.15. – №3. – С.327–344.
3. Трусов П.В., Волегов П.С. Физические теории пластичности: теория и приложения к описанию неупругого деформирования материалов. Ч. 2: вязкопластические и упруговязкопластические модели// Вестник ПНИПУ. Механика. –2011. –№2. – С.101–131.

4. Трусов П.В., Волегов П.С., Янц А.Ю. Несимметричная физическая теория пластичности для описания эволюции микроструктуры поликристаллов // Физическая мезомеханика. 2011. – Т.14. – № 1. – С.19–31.
5. Трусов П.В., Нечаева Е.С., Швейкин А.И. Применение несимметричных мер напряженного и деформированного состояния при построении многоуровневых конститутивных моделей материалов. – Физическая мезомеханика. – 2013 *(в печати)*.
6. Трусов П.В., Швейкин А.И. Теория пластичности: учебное пособие. – Пермь: Изд. Перм. гос. техн. ун – та. 2011. 419 стр.

СХЕМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИНКОНГРУЭНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Н. Моглоева[1], студент гр.13101б, В.И. Луцык[1,2], д.х.н., проф., А.Э. Зеленая[2], к.ф.-м.н., М.Д. Парфенова[3], студент гр.214
[1]Бурятский государственный университет, 670000, г.Улан-Удэ, ул.Смолина,24а, тел.(3012)-216-854
[2]Институт физического материаловедения СО РАН, 670047, г.Улан-Удэ, ул. Сахьяновой,6, тел.(3012)-433-224
[3]Восточно-Сибирская государственная академия культуры и искусств,670031, г.Улан-Удэ, ул. Терешковой,1, тел.(3012)-232-414
E-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

Анализ концентрационных полей, получаемых при проецировании фазовых областей диаграммы на треугольник составов, позволяет проанализировать последовательность фазовых превращений и набор микроструктурных элементов в закристаллизовавшемся в равновесных условиях исходном расплаве. На основе данного исследования выявляются поля с совпадающими наборами схем кристаллизации и микроструктурами и поля с индивидуальными характеристиками [1].

Рассмотрим в качестве примера Т-х-у диаграммы с бинарным и тройным инконгруэнтно плавящимися соединениями и фрагмент фазовой диаграммы системы $CaO\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3$, примыкающий к компоненту SiO_2.

Деление треугольника составов Т-х-у диаграммы с бинарным инконгруэнтно плавящимся соединением R (рис. 1а) было проведено в [2], при этом анализ схем кристаллизации показал, что пять концентрационных полей не обладают индивидуальными наборами фазовых реакций. В. Данек [3] рассмотрел пути кристаллизации в пяти двухмерных полях (1, 3, 5, 8 и 12; рис. 1а). В [4-5] представлен детальный разбор элементов микроструктуры для двумерных, одномерных и нульмерных полей. Т.о. проекция Т-х-у диаграммы делится на 37 полей: 5 нульмерных (Q, E, $Q_e=e_{AB}Q\cap BR$, $Q_A=AQ\cap BR$, $E_R=RE\cap p_{AR}Q$), 18 одномерных ($e_{AB}Q_e$, Q_eQ, $p_{AR}E_R$, E_RQ, QE, $e_{AC}E$, $e_{BC}E$, AQ_A, Q_AQ, BQ_e, BQ, BE, CE, RQ_A, Q_AQ_e, RQ, RE_R, E_RE), 14 двухмерных (1-14). Из них два нульмерных поля (E_R, Q) и три одномерных поля ($p_{AR}E_R$, E_RQ, BQ) не имеют индивидуальных наборов кристаллизационных схем и микроструктуры: $E_R\in E_RE$, $Q\in QE$, $p_{AR}E_R\in 8$, $E_RQ\in 7$, $BQ\in 12$ (табл. 1).

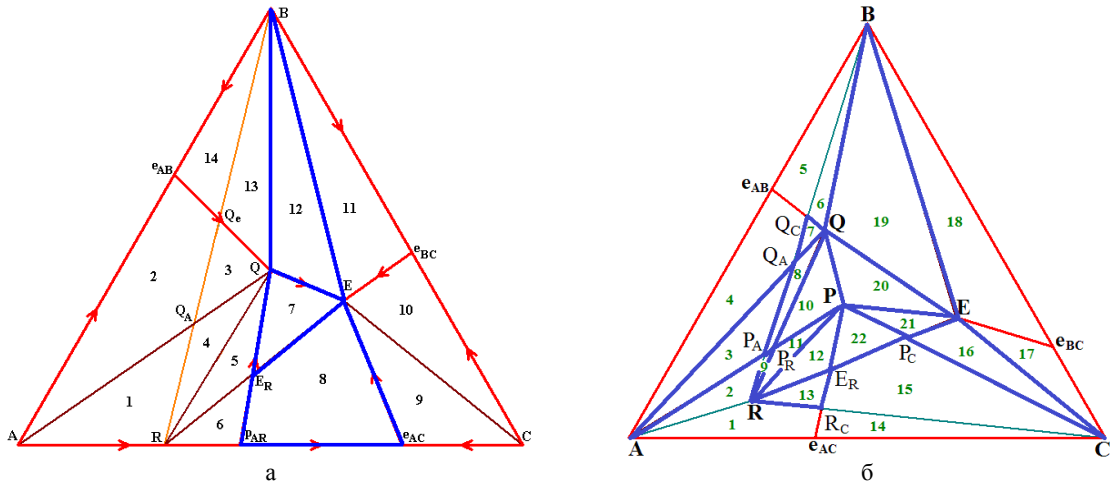


Рис. 1. XY проекции T-x-y диаграмм с бинарным (а) и тройным (б) инконгруэнтно плавящимися соединениями с разбиением на концентрационные поля

Таблица 1.

Схемы кристаллизации и элементы микроструктуры (рис. 1).*

Концентрационные поля	Поверхности	Фазовые области	Реакции	Микроструктура
$E_R \in E_R E$	q_R h_E	L+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^E \rightarrow B^E+R^E+C^E$	R^1, B^E, C^E, R^E
$Q \in QE$	q^r_{BR} h_E	L+B+R B+C+R	$L^e \rightarrow B^e+R^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	B^e, R^e, B^E, C^E, R^E
$p_{AR}E_R \in 8$	q_R q^r_{RC} h_E	L+R L+C+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow C^e+R^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	R^1, C^e, R^e B^E, C^E, R^E
$E_R Q \in 7$	q_R q^r_{BC} h_E	L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow B^e+R^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	R^1, B^e, R^e, B^E, C^E, R^E
$BQ \in 12$	q_B q^r_{BR} h_E	L+B L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow B^1$ $L^e \rightarrow B^e+R^e$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	B^1, B^e, R^e, B^E, C^E, R^E

* ^{1} - первичная кристаллизация $L^1 \rightarrow I^1$; ^{e} - моновариантная эвтектическая реакция $L^e \rightarrow I^e+J^e$; ^{E} – инвариантная эвтектическая кристаллизация $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$.

Для T-x-y диаграммы с тройным иконгруэнтно плавящимся соединением в одном случае - проведено деление на концентрационные поля без анализа кристаллизационных схем [2], в другом [3] - анализ схем кристаллизации оценивается как весьма сложный. XY проекция диаграммы делится на 65 концентрационных полей [1]: 11 нульмерных (Q, E, P, R, Q_A, Q_C, E_R, P_A, P_c, P_R, R_C), 32 одномерных и 22 двухмерных (1-22) поля (рис. 1б). Из них 19 концентрационных поля не имеют уникального набора микроструктуры (табл. 2): 12 одномерных ($AP_A \in 3$, $BQ \in 19$, $Q_CQ \in 7$, $CP_C \in 16$, $E_RR_C \in 13$, $RP_R \in 9$, $P_AP_R \in 8$, $QP \in 20$, $P_RP \in 10$, $E_RP \in 12(22)$, $P_CP \in 21$, $PE \in 20$), 6 нульмерных ($Q \in QE$, $P \in 20$, $P_C \in EP_C$, $P_A \in P_AQ_A$, $P_R \in P_RQ$, $E_R \in E_RE$). Особенностью диаграммы является наличие двух двухмерных полей (12 и 22), совпадающих по набору схем кристаллизации.

Таблица 2.

Схемы кристаллизации и элементы микроструктуры (рис. 2).*

Концентрационные поля	Поверхности	Фазовые области	Реакции	Микроструктура
22 ∈ 12	q_C q^r_{CA} h_P q^r_{RC} q^r_{RB} h_E	L+C L+A+C L+C+R L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^P + A^e + C^{1,e} \rightarrow R^P$ $L^p + C^{1,e} \rightarrow R^{p(C)}$ $L^{1п} \rightarrow R^{1п}$ $L^{eп} \rightarrow B^{eп} + R^{eп}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	 R^P $R^{p(C)}$ $R^{1п}$ $B^{eп}$, $R^{eп}$ B^E, C^E, R^E
$AP_A \in 3$	q_A q^r_{AR} h_Q	L+A L+A+R, A+B+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p + A^p \rightarrow R^{p(A)}$ $L^Q + A^Q \rightarrow B^Q + R^Q$	A^1 $R^{p(A)}$ B^Q, R^Q
BQ ∈ 19	q_B q^r_{BA} h_E	L+B L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow B^1$ $L^e \rightarrow B^e + R^e$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	B^1 B^e, R^e B^E, C^E, R^E
$Q_CQ \in 7$	q^r_{AB} h_Q h_E	L+A+B L+B+R, B+C+R	$L^e \rightarrow A^e + B^e$ $L^Q + A^{1,e} \rightarrow B^Q + R^Q$ $L^{eп} \rightarrow B^{eп} + R^{eп}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	B^e B^Q, R^Q $B^{eп}$, $R^{eп}$ B^E, C^E, R^E
$CP_C \in 16$	q_C q^r_{CR} h_E	L+C L+C+R B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^p + C^1 \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	C^1 $R^{p(C)}$ B^E, C^E, R^E
$P_RP \in 10$	q_A h_P q^r_{RA} q^r_{RB} h_E	L+A L+A+R L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p + A^{1,e} \rightarrow R^{p(A)}$ $L^{1п} \rightarrow R^{1п}$ $L^{eп} \rightarrow B^{eп} + R^{eп}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	 $R^{p(A)}$ $R^{1п}$ $B^{eп}$, $R^{eп}$ B^E, C^E, R^E
$E_RP \in 12$ and 22	q^r_{CA} h_P q^r_{RC} q^r_{RB} h_E	L+A+C L+C+R L+R L+B+R B+C+R	$L^e \rightarrow A^e + C^e$ $L^P + A^e + C^e \rightarrow R^P$ $L^p + C^e \rightarrow R^{p(C)}$ $L^{1п} \rightarrow R^{1п}$ $L^{eп} \rightarrow B^{eп} + R^{eп}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	 R^P $R^{p(C)}$ $R^{1п}$ $B^{eп}$, $R^{eп}$ B^E, C^E, R^E
$P_CP \in 21$	q_C q^r_{CR} q^r_{RC} q^r_{RB} h_E	L+C L+C+R L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^p + C^1 \rightarrow R^{p(C)}$ $L^{1п} \rightarrow R^{1п}$ $L^{eп} \rightarrow B^{eп} + R^{eп}$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	 $R^{p(C)}$ $R^{1п}$ $B^{eп}$, $R^{eп}$ B^E, C^E, R^E
PE, P ∈ 20	q^r_{RC} q^r_{RB} h_E	L+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow R^1$ $L^e \rightarrow B^e + R^e$ $L^E \rightarrow B^E + C^E + R^E$	R^1 B^e, R^e B^E, C^E, R^E
Q ∈ QE	q^r_{RB}	L+B+R	$L^e \rightarrow B^e + R^e$	B^e, R^e

	h_E	B+C+R	$L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	B^E, C^E, R^E
$P_C \in EP_C$	q_C q^r_{CR} h_E	L+C L+C+R B+C+R	$L^1 \rightarrow C^1$ $L^p+C^1 \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	 $R^{p(C)}$ B^E, C^E, R^E
$P_A \in P_AQ_A$	q_A h_Q	L+A L+A+R, B+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p+A^{1,e} \rightarrow R^{p(A)}$ $L^Q+A^{1,e} \rightarrow B^Q+R^Q$	 $R^{p(A)}$ B^Q, R^Q
$P_R \in P_RQ$	q_A q^r_{AR} h_Q h_E	L+A L+A+R L+B+R B+C+R	$L^1 \rightarrow A^1$ $L^p+A^1 \rightarrow R^{p(A)}$ $L^{en} \rightarrow B^{en}+R^{en}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	 $R^{p(A)}$ B^{en}, R^{en} B^E, C^E, R^E
$E_R \in E_RE$	q^r_{AC} h_P h_E	L+A+C L+C+R B+C+R	$L^e \rightarrow A^e+C^e$ $L^P+A^{1,e}+C^e \rightarrow R^P$ $L^p+C^e \rightarrow R^{p(C)}$ $L^E \rightarrow B^E+C^E+R^E$	 R^P $R^{p(C)}$ B^E, C^E, R^E

* ^{p} – моновариантная перитектическая реакция $L^p+A^p \rightarrow R^p$; ^{Q} – инвариантная квазиперитектическая перегруппировка масс $L^Q+A^Q \rightarrow B^Q+R^Q$; ^{1п} – постперитектическая первичная кристаллизация $L^{1п} \rightarrow R^{1п}$; ^{еп} - постперитектическая моновариантная кристаллизация $L^{еп} \rightarrow R^{еп}+J^{еп}$ (J=B, C).

Продолжающиеся исследования системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (C-A-S) [6] определяют актуальность разработки ее компьютерной модели с целью получения данных об этапах кристаллизации в различных концентрационных полях и микроструктуры образующихся материалов [7]. Фазовая диаграмма системы C-A-S при проецировании разбивает треугольник составов на 117 двухмерных, 163 одномерных и 45 нульмерных концентрационных полей. Ранее установлено, что поля первичной кристаллизации CaO, C_3S и C_3A делятся в проекции на 52 концентрационных поля (19 двух-, 21 одно- и 12 нульмерных) среди которых 18 полей (12 одно- и 6 нульмерных) не обладают уникальным набором микроструктурных элементов [8].

Рассмотрим концентрационные поля под поверхностями первичной кристаллизации кристобалита SiO_2^{cr}, тридимита SiO_2^{tr} ($UE_5E_4e_3p_3U$), муллита A_3S_2 и под поверхностью расслоения расплава (i) (рис. 2), а именно - 15 двухмерных, 28 одно- и 9 нульмерных полей. По набору микроструктурных элементов совпадают с соседними полями 13 полей (2 двух-, 8 одно- и 3 нульмерных): поля SiO_2-m-k и mnk принадлежат полю p_3-1-SiO_2-k-n; e_4-U$\in SiO_2$-U-e_4; SiO_2-k, n-k$\in p_3$-1-SiO_2-k-n; m-k$\in SiO_2$-m-k; p_3-1$\in e_3$-E_4-1-p_3; E_5-3$\in E_5$-U-3; R_5-U$\in$U-E_5-R_5; R_5-$Q_8 \in E_5$-Q_8-R_5; e_4-U$\in SiO_2$-U-e_4; 2$\in$2-4; U$\in SiO_2$-U; k$\in p_3$-1-SiO_2-k-n.

Из них 6 концентрационных полей (m-n-k, SiO_2-m-k, SiO_2-k, n-k, m-k, k), расположенных под областями с расслаиванием расплава, совпадают с полем p_3-1-SiO_2-k-n по составу микроструктуры. При этом 3 поля SiO_2-k, n-k и k совпадают полностью, как по перечню фазовых реакций, так и по набору микроструктуры. Остальные отличаются списком фазовых реакций. В полях SiO_2-m-k и m-k дважды пересекается фазовая область $L+S_1$, а также область $L+S_1+S_2$. Поэтому поля характеризуются двумя реакциями первичной кристаллизации $L^1 \rightarrow S_1^1$ между которыми протекает моновариантная монотектическая реакция $L_1^m \rightarrow L_2^m+S_1^m$. Составы поля m-n-k, задаваемого поверхностью расслаивания i, пересекают фазовые

области L_1+L_2 и $L_1+L_2+S_1$, в которых протекают фазовые реакции $L_1^1 \rightarrow L_2^1$ и $L_1^m \rightarrow L_2^m+S_1^m$. Поскольку процесс расслоения расплава заканчивается в фазовой области $L_1+L_2+B_1$, то при более низких температурах продукты этих реакций L_2^1 и L_2^m на формирование микроструктуры не влияют. Так же как B_1 полностью расходуются в результате реакции $L^p+B_1 \rightarrow B_2^p$, и в последующих фазовых превращениях участвуют только B_2.

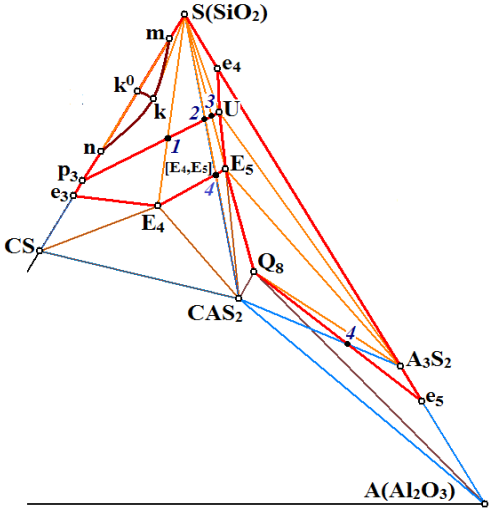


Рис. 2. Фрагмент диаграммы C-A-S

Список литературы

1. Луцык В.И. Кристаллизационный путь как генотип многокомпонентного материала // Вестник Бурятского научного центра СО РАН. – 2012. – № 1(5). – С. 78-97.

2. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. – Харьков: Изд. Харьковского гос. ун-та, 1961. – 406 с.

3. Danek V. Physico-chemical analysis of molten electrolytes. – Elsevier Science Ltd., 2006. – 464 p.

4. Луцык В.И., Воробьева В.П. Компьютерное конструирование схем кристаллизации расплава тройной перитектической системы с инконгруэнтным двойным соединением по уравнениям ликвидуса // Журн. неорган. химии. – 1995. – № 10. – С. 1697-1703.

5. Луцык В.И., Воробьева В.П. Конструирование сплавов с микроструктурой $A^I+A^{II}+B^{II}+A_mC^н+B^н$ и $A^I+B^{II}+A_mC^н+B^н$ в тройной системе // Журн. физ. химии. – 1997. – № 3. – С. 399-402.

6. Noirfontaine M.-N., Tusseau-Nenez S., Girod-Labianca C., Pontikis V. Calphad formalism for Portland clinker: Thermodynamic models and databases // J. Mat. Sci. – 2012. – № 47. – P. 1471-1479.

7. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Savinov V.V. Phase Trajectories in $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ Melts // Crystallography Reports. – 2012. – № 7. – P. 943-947.

8. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E. Crystallization Paths and Microstructure Formation in Ternary Oxide Systems with Stoichiometric Compounds // Solid State Phenomena. – 2013. – № 200. – P. 73-78.

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Р. С. Буркина, д. ф.-м. н., доц.,К. М. Моисеева, асп.
Томский государственный университет,
г. Томск, пр. Ленина 36,тел. (3822) 529845
E-mail: Moiseeva_KM@t-sk.ru

В работах [1 – 2] было показано, что на режим работы реактора существенное влияние может оказать теплообмен реакционной смеси с боковой поверхностью [1], с инертным внутренним телом [2]. В работах [3 – 4] анализировалось одновременное влияние теплообмена смеси с инертной пористой насадкой и с боковой поверхностью реактора. В работе [4] предполагалось, что зажигание смеси происходит за счет теплообмена с горячей боковой поверхностью реактора, а холодная инертная насадка стабилизирует процесс, забирая на себя часть тепла. В настоящей работе исследуется прохождения процесса горения при теплообмене реакционной смеси с первоначально горячей инертной насадкой и холодной боковой поверхностью реактора.

Рассматривается горение реакционноспособной смеси, движущейся через реактор со скоростью v. Реактор представляет собой цилиндр длиной L, радиусом r. Температура стенок реактора постоянна и равна T_S. Внутри реактора имеется инертная насадка – трубка длиной L_1, радиусом r_1, расположенная вдоль оси реактора. Реакционная смесь обменивается теплом по закону Ньютона с боковой поверхностью реактора (коэффициентом теплообмена α_S) и с инертной насадкой (коэффициентом теплообмена α_1). Начальные температуры реакционной смеси и инертной насадки в реакторе равны T_b и T_{1b} соответственно. В реактор реакционная смесь поступает со стороны x=0. Температура входящей смеси – T_v, относительная концентрация горючего компонента – a_v. На границе x=L реализуется свободное вытекание смеси. На границах x=0 и x=L теплообмен инертной насадки с внешней средой отсутствует. В реакционной смеси могут проходить экзотермические реакции по простой кинетике и с Аррениуссовской зависимостью скорости от температуры.

В математической постановке задачи приняты следующие допущения:

- по поперечному сечению реактора распределения температуры и концентрации однородны,
- трение смеси о поверхность реактора и инертного тела не учитываются,
- порядок реакции равен единице,
- расход реакционной смеси постоянен, и не учитывается изменение плотности реакционноспособной смеси.

Для таких допущений постановка задачи в безразмерных переменных имеет вид:

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau}+A_v\frac{\partial\theta}{\partial\xi}=\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2}+I_1(\theta_1-\theta)+I_S(\theta_S-\theta)+\eta\exp\left(\frac{\theta}{1+Ar\theta}\right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial\theta_1}{\partial\tau}=k_\chi\frac{\partial^2\theta_1}{\partial\xi^2}+\frac{I_1}{k_{c\rho}}(\theta-\theta_1), \quad (2)$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial\tau}+A_v\frac{\partial\eta}{\partial\xi}=Le\frac{\partial^2\eta}{\partial\xi^2}-Td\,\eta\exp\left(\frac{\theta}{1+Ar\theta}\right). \qquad (3)$$

Начальные и граничные условия:

$$\tau=0:\ \theta(\xi,0)=\theta_b,\ \theta_1(\xi,0)=\theta_{1b},\ \eta(\xi,0)=\eta_b. \qquad (4)$$

$$\xi=0:\ \frac{\partial\theta(0,\tau)}{\partial\xi}=A_v\left(\theta(0,\tau)-\theta_v\right),\ \frac{\partial\theta_1(0,\tau)}{\partial\xi}=0,\ Le\frac{\partial\eta(0,\tau)}{\partial\xi}=A_v\left(\eta(0,\tau)-1\right). \qquad (5)$$

$$\xi=\xi_L:\frac{\partial\theta(\xi_L,\tau)}{\partial\xi}=\frac{\partial\theta_1(\xi_L,\tau)}{\partial\xi}=\frac{\partial\eta(\xi_L,\tau)}{\partial\xi}=0. \qquad (6)$$

Безразмерные параметры и переменные определяются из соотношений:

$$\xi=\frac{x}{x_м},\quad \tau=\frac{t}{t_{ad}};\quad \eta=\frac{a}{a_v},\quad \theta=\frac{E}{RT_*^2}\left(T-T_*\right);\quad \theta_1=\frac{E}{RT_*^2}\left(T_1-T_*\right);\quad \eta_b=\frac{a_в}{a_v},$$

$$x_м=\sqrt{\frac{\lambda}{c\rho}t_{ad}},\quad t_{ad}(T_*)=\frac{c\rho\,RT_*^2}{EQ\,w_{0*}},\quad Ar=\frac{RT_*}{E},\quad \xi_L=\frac{L}{x_м},\quad \theta_{b,v}=\frac{E}{RT_*^2}\left(T_{b,v}-T_*\right),$$

$$\theta_{1b,S}=\frac{E}{RT_*^2}\left(T_{1b,S}-T_*\right),\quad Td=\frac{c}{Q}\frac{RT_*^2}{a_v\,E},\quad k_{c\rho}=\frac{r_1^2c_1\rho_1}{\left(r^2-r_1^2\right)c\rho},\quad w_{0*}=\rho\,a_v k_0 e^{-E/RT_*},$$

$$k_\chi=\frac{\lambda_1}{c_1\rho_1}\frac{c\rho}{\lambda},\ Le=\frac{Dc\rho}{\lambda},\ I_1=\frac{\widetilde{\alpha}_1RT_*^2}{EQw_{0*}},\ I_S=\frac{\widetilde{\alpha}_SRT_*^2}{EQw_{0*}},\ A_v=\frac{c\rho\upsilon\sqrt{RT_*^2}}{\sqrt{\lambda EQw_{0*}}}.$$

Здесь $\widetilde{\alpha}_S=\frac{2r\alpha_s}{r^2-r_1^2}$; $\widetilde{\alpha}_1=\frac{2\alpha_1r_1}{r^2-r_1^2}$; $k_r=\frac{r^2-r_1^2}{r_1^2}$; $w(a,T)=\rho\,a\,k_0e^{-\frac{E}{RT}}$ – скорость химической реакции; a – относительная концентрация горючей компоненты, для остальных параметров выбраны общепринятые обозначения. Индексы 1, b – относятся к инертной насадке и начальным параметрам реактора соответственно.

Решение задачи (1) – (6) проводилось численно по неявной разностной схеме. Счетные параметры сетки выбирались такими, чтобы обеспечить точность не хуже 1%. Для расчета были выбраны параметры, характерные для пропано-воздушной смеси [4]: $k_{c\rho}=23.4$, $Ar=0.049$, $\eta_b=1$, $\theta_v=-12.4$, $\theta_{1b}=0$, $\theta_S=-14.4$ $Td=2.37\cdot10^{-3}$, $k_\chi=2.22\cdot10^{-2}$, $Le=1$, $\xi_L=50$. Значение масштабной температуры – $T_*=T_{1b}$. Параметры A_v, I_S, I_1, θ_b менялись в широком диапазоне с целью определения режимов процесса. Расчеты показали, что в зависимости от параметров теплообмена реакционной смеси с инертным телом I_1 и боковой поверхностью реактора I_S и параметра течения смеси A_v при различных начальных условиях в системе могут устанавливаться низкотемпературные или высокотемпературные стационарные состояния или колебательный режим.

Выход на низкотемпературное стационарное состояние при $\theta_b=-14.4$ $A_v=0.03$, $I_s=0.03$, $I_1=0.25$ показан на рис.1. В начале процесса температура реакционной смеси повышается за счет теплообмена с разогретой насадкой и достигает своего максимального значения $\theta_{\max}=-1.87$, температура насадки при этом понижается. После достижения равенства температур насадки и смеси

начинается медленное охлаждение системы за счет теплопотерь через боковую поверхность реактора. При больших τ система выходит на стационарное состояние. При этом установившаяся температура смеси на входе равна $\theta_{cm}(0) = -14.1$, на выходе $\theta_{cm}(\xi_L) = -14.3$, установившаяся температура инертного тела на входе равна $\theta_{1cm}(0) = -14.2$, на выходе $\theta_1(\xi_L) = -14.3$. При таких температурах горючая компонента после установления процесса перестает реагировать, ее концентрация вдоль оси реактора – $\eta_{cm}(\xi) = 1$.

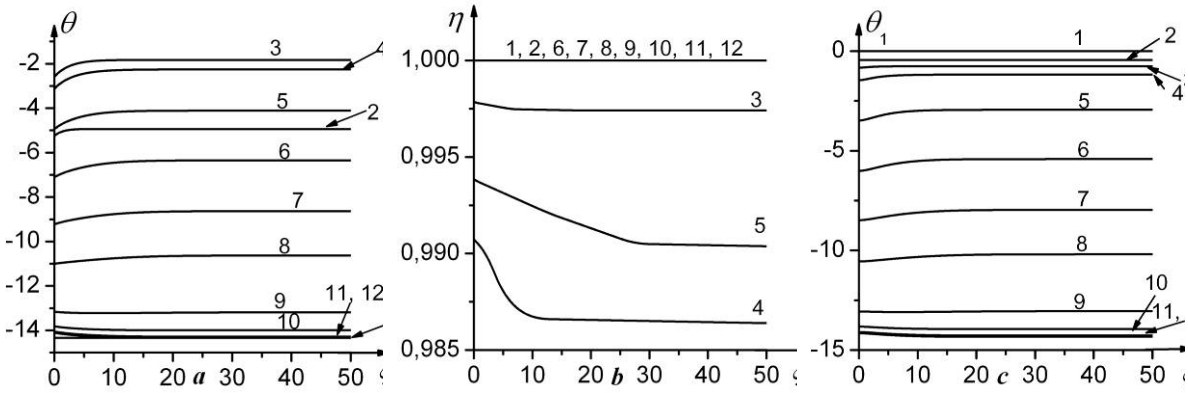


Рис. 1. Профили θ (поле *a*), η (поле *b*) и θ_1 (поле *c*) в различные моменты времени: $I_S = 0.03$, $I_1 = 0.25$, $\theta_b = -14.4$, $\theta_S = -14.4$, $A_v = 0.03$; τ = 1 – 0, 2 – 5, 3 – 20, 4 – 60, 5 – 200, 6 – 420, 7 – 720, 8 – 1100, 9 – 2100, 10 – 3000, 11 – 4000, 12 – 5000

Уменьшение параметра теплообмена реакционноспособной смеси с боковой поверхностью реактора до значения $I_s = 0.025$ при неизменности остальных параметров может привести к переходу от низкотемпературного стационарного состояния высокотемпературному. Выход на высокотемпературное стационарное состояния показан на рис. 2. В начале процесса смесь разогревается за счет инертной насадки. Теплопотери через боковую поверхность реактора уменьшились по сравнению с предыдущим случаем, поэтому температура смеси повышается и на выходе из реактора в момент времени τ=35 становится практически равной масштабной температуре, в это же время на входе в реактор температура смеси равна $\theta(0) = -2.26$. После этого со стороны выхода из реактора ($\xi = \xi_L$) начинается быстрый разогрев реакционной смеси, в момент времени τ=36.94 на глубине ξ=18.8 происходит вспышка, температура смеси до глубины ξ=23.8 плавно повышается. Далее начинается бурный рост температуры смеси, максимальная температура достигается на выходе из реактора (ξ=49.9) и равна $\theta_{\max} = 270.1$. Горючая компонента в момент времени τ=36.94 полностью выгорает на глубине ξ=24.3. В последующие моменты времени тепловая волна и волна выгорания движутся в сторону входа в реактор (ξ=0). Далее происходит медленное охлаждение реакционной смеси и инертной насадки. При больших τ на входе в реактор устанавливается высокотемпературное стационарное состояние со значениями температур смеси и инертного тела $\theta_{cm}(0) = 44.7$, $\theta_{1cm}(0) = 37.8$ соответственно. Температуры реакционной смеси и инертной насадки вдоль оси реактора уменьшаются за счет теплообмена смеси с холодной боковой поверхностью реактора и на выходе становятся равными $\theta_{cm}(\xi_L) = \theta_{1cm}(\xi_L) = -14.1$. Горючая

компонента практически полностью выгорает на входе в реактора. После выхода на стационарный режим работы концентрация горючей компоненты на входе равна $\eta_{cm}(1)=10^{-4}$. на выходе $\eta_{cm}(\xi_L)=0$.

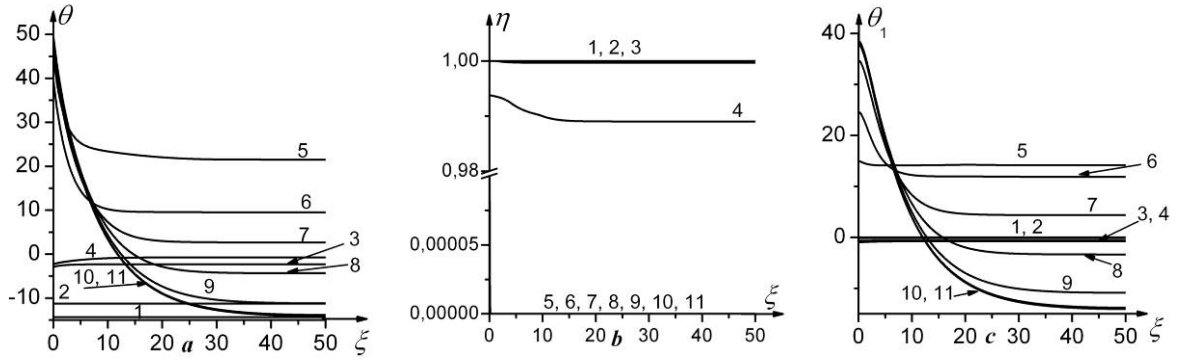


Рис. 2. Профили θ (поле *a*), η (поле *b*) и θ_1 (поле *c*) в различные моменты времени: $I_S = 0.025$, $I_1 = 0.25$, $\theta_b = -14.4$, $\theta_S = -14.4$, $A_v = 0.03$; τ = 1 – 0, 2 – 1, 3 – 10, 4 – 30, 5 – 50, 6 – 150, 7 – 500, 8 – 1000, 9 – 2250, 10 – 4500, 11 – 8000

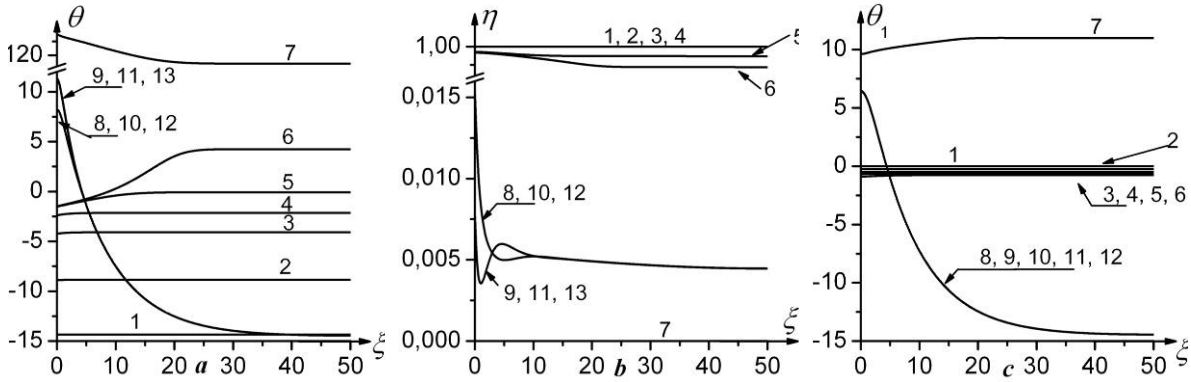


Рис. 3. Профили θ (поле *a*), η (поле *b*) и θ_1 (поле *c*) в различные моменты времени: $I_S = 0.025$, $I_1 = 0.25$, $\theta_b = -14.4$, $\theta_S = -14.4$, $A_v = 0.01$; τ = 1 – 0, 2 – 2, 3 – 6, 4 – 12, 5 – 35, 6 – 37, 7 – 42, 8 - 10 – 6305.14, 11 – 6314.16, 12 – 6323.54, 13 – 6332.56

Уменьшение параметра течения смеси A_v до значения $A_v = 0.01$ при неизменных значениях остальных параметров приводит к выходу системы на колебательный режим работы, показанный на рис.3. Колебания происходят на входе в реактор с периодом $\Delta\tau = 18.4$. Эти колебания отличаются малыми амплитудами и высокой частотой по сравнению с [4], амплитуда колебаний температуры реакционноспособной смеси равна $\Delta\theta = 3.35$, амплитуда колебаний температуры инертного тела – $\Delta\theta_1 = 0.1$. Следовательно, инертная насадка стабилизирует процесс, при этом температура самой насадки практически не изменяется. Колебания происходят на входе, температура реакционной смеси изменяется в диапазоне от 11.3 до 7.95, вглубь реактора волна горения не продвигается. Вдоль оси реактора температура смеси падает за счет теплообмена с холодной боковой поверхностью реактора и на выходе становится равной $\theta(\xi_L) = -14.1$. После выхода на колебательный режим работы температура инертной насадки на входе равна $\theta_1(0) = 6.42 \pm 0.05$, на выходе $\theta_1(\xi_L) = -14.1$. Концентрация горючей компоненты

колеблется в диапазоне от 0.07 до 0.017, то есть основная часть горючей компоненты сгорает сразу на входе в реактор. В глубине реактора (от ξ=11.3) устанавливается почти стационарный монотонно убывающий профиль концентрации горючей компоненты, на котором $\eta(5.7)=0.005$, $\eta(50)=0.004$.

Таким образом, численное исследование прохождение процесса горения в реакторе с предварительно разогретой инертной внутренней насадкой показало принципиальную возможность установления высокотемпературного или низкотемпературного стационарных состояний или колебательных режимов в зависимости от параметров теплообмена реакционной смеси с инертной насадкой I_S и боковой поверхностью реактора I_1, а так же от параметра течения смеси A_V.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 11-03-00136-а).

Список литературы

1. Марута К., Паре Дж. К., Ох К.С., Фуджимори Т., Минаев С.С., Фурсенко Р.В., Особенности горения газа в узком нагретом канале//Физика горения и взрыва. – 2004 – Т.40, №5 – с. 21 – 29

2. Прокофьев В. Г., Кирдяшкин А. И., Саламатов В. Г., Смоляков В. К. Нестационарное горение газа в инертном пористом слое // Физика горения и взрыва. – 2010 – Т.46, №6 – с.42 – 49

3. Буркина Р.С., Моисеева К.М. Режимы работы реактора идеального смешения с инертной насадкой// Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Сборник материалов конференции. – Томск: Томский государственный университет, 2011, с. 72 – 74

4. Буркина Р.С. , Моисеева К.М. Режимы горения в проточном реакторе// Современные проблемы механики и математики. Сборник материалов конференции. – Томск: Томский государственный университет, 2012, с. 173 – 178

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПО ПРОВОДЯЩЕМУ КЛАСТЕРУ ОДНОМЕРНОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРЫ

В.А. Найданова, студент, В.С. Байдышев, кф-мн, доц.
Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, 655017, Республика Хакасия, г. Абакан, ул. Ленина, д. 90, тел. (3902)-222-163
E-mail: n-varvara91@yandex.ru

В структурно неупорядоченных физических системах с низкой пространственной размерностью типа тонких пленок, поверхностей кристаллов, ребер граней экспериментально установлены аномальные особенности переноса заряженных частиц: увеличение скорости диффузии при возрастании разупорядоченности структуры, рост коэффициента диффузии до нескольких порядков по сравнению с обычной диффузией [1], отклонения от закона Ома при полевом дрейфе и др.

Рассматривается задача компьютерного моделирования аномальной диффузии в пространственно неупорядоченных конденсированных одномерных

средах в области фазового перехода в рамках перколяционного подхода. Теория перколяции является одной из реализаций модели (решетки) Изинга [2-4].

Моделью неупорядоченной среды служит одномерная перколяционная решетка, состоящая из N узлов на прямой, расположенных друг от друга на одинаковом расстоянии. Узлы могут быть двух типов: проводящие и непроводящие. Количество проводящих узлов задается вероятностью p. Два целых узла связаны, если между ними количество непроводящих узлов подряд меньше R, где R=1, 2, 3, … Число R называется радиусом протекания. Совокупность связанных узлов образует кластер [2, 4]. При больших значениях p в модели все узлы связаны, то есть существует соединяющий кластер. Порог протекания p_C – максимальная доля целых узлов, при которой нет соединяющего кластера [4].

В работе проведены расчеты коэффициента диффузии, подвижности, критического индекса аномальной диффузии в интервале $R=1$ до $R=10$.

Моделировалась система, находящаяся выше порога протекания. За единицу времени частица может совершить один прыжок, по проводящим узлам прыжки частицы возможны, по непроводящим узлам – нет. Длина прыжка в межузельных расстояниях ограничена радиусом протекания; считалось, что прыжки с любой разрешенной длиной равновероятны [4].

Для моделирования действия поля генерировалось случайное число из отрезка [0,1]. Если это число попадало в интервал [0, 0.5–α] то прыжок совершался в отрицательном (влево) направлении, аналогично выбирается положительное направление, где α – параметр анизотропии, пропорциональный напряженности поля и связанный с температурой [3, 4].

$$\alpha \propto \frac{E}{T}. \tag{1}$$

С увеличением параметра анизотропии растет вероятность выбора положительного направления, что соответствует движению по решетке вправо.

На решетке вводились периодические граничные условия [4].

При аномальном переносе вместо прямой зависимости среднеквадратичного смещения от времени имеет место формула

$$\left\langle x^2(t)\right\rangle \propto t^{\frac{2}{2+\theta}}, \tag{2}$$

где $\theta \neq 0$- критический индекс аномальной диффузии. Если он равен нулю, то реализуется нормальная диффузия. Показатель $\theta > 0$ характеризует субдиффузию, при которой процесс переноса замедляется за счет попадания частиц в ловушки, например, индуцированные полем, в модели это происходит на малых временах см. рис. 1. Случай $\theta < 0$ называют супердиффузией – аномально быстрым переносом, например, в результате скачков произвольной длины Леви [2].

Модель позволяет рассчитать коэффициент диффузии

$$D = \frac{\left\langle x^2(t)\right\rangle}{t}, \tag{3}$$

где $\left\langle x^2(t)\right\rangle$ - среднеквадратичное смещение частицы за время t, подвижность

$$\mu \propto \frac{\left\langle x(t)\right\rangle}{\alpha t}. \tag{4}$$

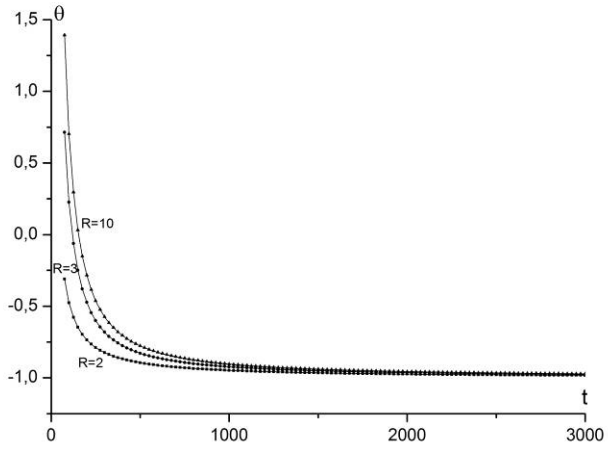


Рис.1. Зависимость критического индекса аномальной диффузии от количества прыжков, при различном радиусе протекания. R=2, R=3, R=10, N=100, Q=1000, α =0,05, ПГУ.

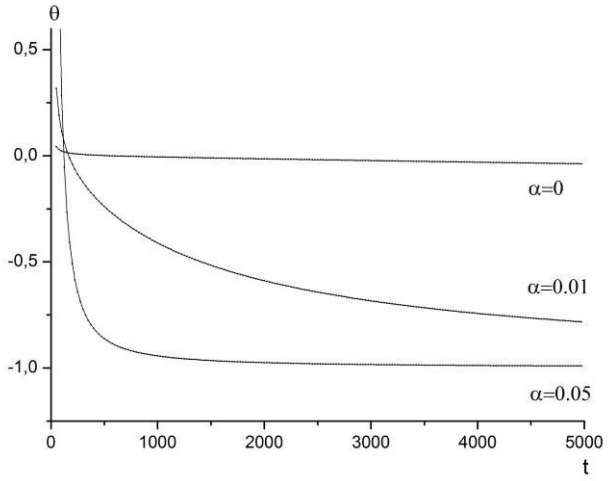


Рис.2. Зависимость критического индекса аномальной диффузии от количества прыжков, при R=2, N=100, Q=1000, α =0, α =0,01, α =0,05, ПГУ.

В отсутствии поля (т.е. при α =0) средний коэффициент диффузии остается постоянной величиной при любом радиусе протекания, то есть диффузия нормальна.

При наличии поля (т.е. при α >0) наблюдается линейная зависимость коэффициента диффузии от времени, с увеличением радиуса протекания значение коэффициента диффузии увеличивается. На малых временах (t<1000) подвижность убывает с течением времени, на больших временах подвижность становиться постоянной, при любом радиусе протекания.

При увеличении α, θ уменьшается и стремится к единице (рис 2.), что характеризует супердиффузию.

Таким образом, в рамках перколяционной модели при произвольном радиусе протекания в неоднородной одномерной среде реализуется обычная диффузия в

отсутствии поля и полевой аномально быстрый дрейф при периодических граничных условиях (цепочка замкнута в кольцо). Степень структурной неоднородности (радиус протекания) качественно не влияет на основные закономерности процесса диффузии и дрейфа.

Модель применима к описанию проводимости полупроводников при низких температурах [1-3].

Список литературы

1. Зон А. Б., Ледовский С. Б., Лихолет А. Н. Ускорение диффузии примеси в твердом теле гетерогенной реакцией на его поверхности // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 4. С. 38-41.
2. Белащенко Д.К. Механизмы диффузии в неупорядоченных системах (компьютерное моделирование) // УФН. 1999. Т. 169. № 4. С. 361-384.
3. Архинчеев В.Е., Баскин Э.М. Аномальная диффузия и дрейф в гребешковой модели перколяционных кластеров // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. Вып. 1(7). С. 292-300.
4. Мартыненко М.В., Удодов В.Н., Потекаев А.И. Транспорт частиц с переменной длиной прыжка в одномерной конденсированной среде. // Вестник Томского государственного университета. – 2001. – Т.№272. – С. 31 - 34.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭКСИЛАМПЫ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

В.О. Нехорошев, Д.В. Шитц, к.ф.-м.н., В.Ф. Тарасенко, д.ф.-м.н., проф.
Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, (3822) 701-777,
Институт сильноточной электроники СО РАН,
г. Томск, пр. Академический, 2/3, тел. (3822) 491-544,
E-mail: credence@vtomske.ru

Разряд переменного тока в газе, реализуемый при наличии одного или нескольких диэлектрических барьеров в межэлектродном зазоре, называется барьерным разрядом. Отсутствие непосредственного контакта активной среды и электродов, а также относительная простота конструкций обуславливает широкое использование данного вида разряда для возбуждения активных сред лазеров и источников некогерентного излучения.

При практическом применении барьерного разряда важны такие аспекты, как эффективность передачи электрической энергии и согласование источника напряжения с нагрузкой. В настоящее время известно довольно большое количество работ, посвященных физике барьерного разряда, однако в них не рассматривается процесс передачи энергии в нагрузку, отделенную диэлектрическим барьером, с точки зрения эффективности и практической реализуемости, хотя начало этому было положено ещё в работах М.И. Ломаева (2001), S. Liu и M. Neiger (2003).

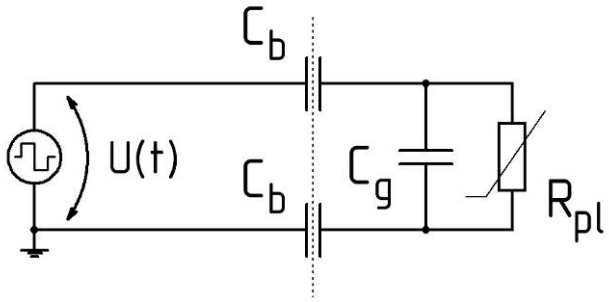


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема эксилампы барьерного разряда с источником возбуждения.

Предложенная электрическая схема замещения разрядного контура (рис. 1) содержит источник напряжения возбуждения U(t), ёмкости барьеров C_b, ёмкость газоразрядного промежутка C_g и нелинейное активное сопротивление плазмы R_{pl} и может быть применена для оценки энерговклада при интерпретации экспериментально полученных данных.

В первой части работы для анализа процесса передачи энергии в разряд использовалась математическая модель, в основе которой лежит модернизированная электрическая схема замещения разрядного контура (рис. 2).

Модель учитывает суммарную индуктивность разрядного контура (L_s), эквивалентную ёмкость барьера C_b, ёмкость газоразрядного промежутка C_g, активное сопротивление плазмы R_{pl}, наличие активных потерь (r_{lss}) в реальной схеме и характеристики источника импульсов возбуждения (амплитуда импульсов возбуждения, их форма, длительность, полярность, время нарастания и спада и т.д.).

Проведен частотный анализ системы с учётом системы паразитных элементов, присутствующих в реальной схеме, и выполнен анализ схемы во временной области. Показано, что в определенном диапазоне мощностей, имеющем практическое значение, принципиально возможно достижение высокой эффективности передачи энергии через барьер при наличии хорошего согласования ($\chi \approx 0.9$) источника импульсов возбуждения с нагрузкой, отделенной диэлектрическим барьером.

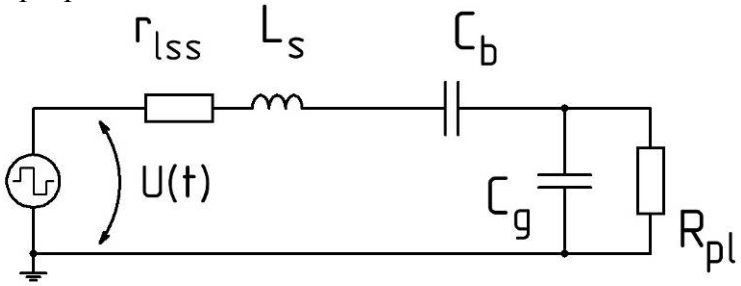


Рис. 2. Модернизированная электрическая схема замещения разрядного контура

Во второй части работы в рассмотрение включаются также паразитные элементы повышающего импульсного трансформатора, являющегося важной частью источника импульсов возбуждения, построенного на основе полупроводниковых коммутаторов. В моделировании используется электрическая схема замещения импульсного трансформатора с сосредоточенными параметрами, работающего в линейном режиме (рис. 3), содержащая приведенные к первичной

цепи индуктивности рассеяния трансформатора (L_{s1}, L_{s2}), индуктивность намагничивания (L_u), паразитные емкости (C_{s1}, C_{s2}) и активные потери в сердечнике (r_u), первичной и вторичной обмотках(r_1, r_2).

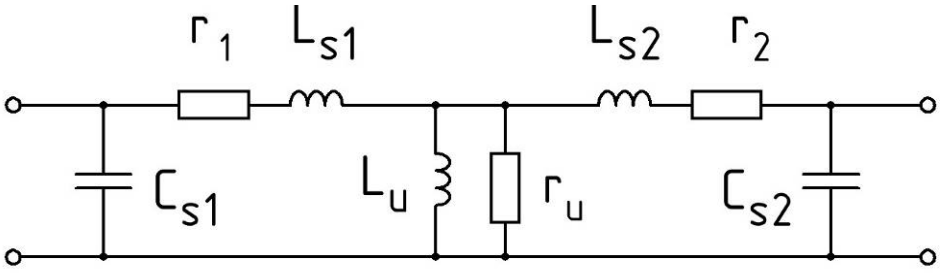


Рис. 3. Электрическая схема замещения импульсного трансформатора с сосредоточенными параметрами

Результаты моделирования также свидетельствуют о возможности достижения высокой эффективности передачи энергии через барьер и наличии режима высокого согласования, который имеет место, когда частоты гармоник ω_n, несущих большую долю энергии сигнала возбуждения, соответствуют условию $\mathrm{Im}[\dot{Z}_{in}(\imath\omega_n)] \approx 0$, где $\dot{Z}_{in}(\imath\omega)$ – входной импеданс системы. На основании анализа данных, полученных в результате математического моделирования, сформирован ряд требований, предъявляемых как к спектральному составу сигнала источника возбуждения, так и к величинам паразитных параметров схемы. При выполнении этих требований возможно получение режима передачи энергии с высоким коэффициентом полезного действия и компенсацией большей части реактивной мощности, циркулирующей в разрядном контуре, что важно при практической реализации источников питания нагрузок, отделённых диэлектрическими барьерами, например, эксиламп барьерного разряда.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ TI–CU В УСЛОВИЯХ РЕГУЛИРУЕМОГО НАГРЕВА

О.О. Оноприенко, магистр гр. 4АМ21
Научный руководитель С.Н .Сорокова, к.ф-м.н.
Томский Политехнический Университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822) 421480
E-mail: olya_ozon@mail.ru

Исследование системы $Ti - Cu$ актуально с точки зрения создания многокомпонентных катодов для дугового распыления и осаждения сверхтвердых наноструктурных нитридных покрытий. Существуют несколько технологических вариантов создания таких катодов, когда можно генерировать одновременно пучки ионов разных компонентов (элементов). Весьма перспективным направлением в этой тематике является разработка порошковых многокомпонентных катодов, полученных спеканием. Использование порошковой технологии позволяет не только получать оригинальные, невоспроизводимые с помощью традиционной металлургии, материалы, но и формировать специфическую мелкозернистую

структуру, которая имеет большое значение в области катодного пятна при распылении. Существует целый ряд работ, показывающий положительную роль присутствия меди при формировании сверхтвердого нитридного покрытия [1, 2]. В связи с этим создание многокомпонентного катода на основе порошкового материала $Ti-Cu$ является актуальным.

Однако для целенаправленного выбора технологических режимов спекания необходимо теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей формирования структуры и фазового состава при спекании. Моделирование процесса даже в простейшем приближении позволяет понять многие закономерности на качественном уровне.

С целью исследования режимов синтеза катодов предложена и исследована математическая модель технологического процесса спекания, учитывающая кинетические и тепловые явления и описанная ниже.

Математическая формулировка задачи

Рассмотрим прессовку порошков $Ti-Cu$ в виде параллелепипеда с размерами l_1, l_2, l_3 (рис.1).

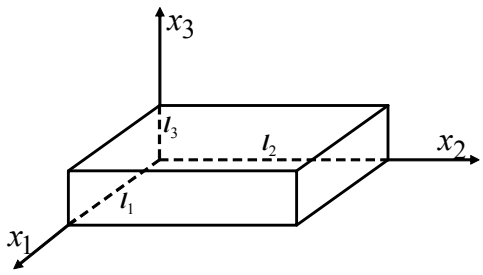


Рис.1. Иллюстрация к постановке задачи

Поле температуры в образце можно найти из совместного решения задач теплопроводности и химической кинетики. Будем считать, что нагрев тела осуществляется излучением при регулируемом изменении температуры стенок вакуумной печи. Уравнение теплопроводности можно записать в виде

$$c\rho\frac{\partial T}{\partial t}=\lambda\nabla T+W, \tag{1}$$

где $W-$ суммарный источник тепла с химической реакцией; $c\rho$ – эффективная теплоемкость и плотность образца; λ – эффективный коэффициент теплопроводности образца; t – время; T – температура. Граничными условиями к (1) будут

$$x_1=0,\ x_1=l_1,\ x_2=0,\ x_2=l_2,\ x_3=0,\ x_3=l_3:$$

$$-\lambda\frac{\partial T}{\partial x}=-\varepsilon\sigma\left(T^4-T_e^4\right), \tag{2}$$

где σ - постоянная Стефана–Больцмана; ε – степень черноты. Температура стенок вакуумной камеры T_e – меняется по заданному закону:

$$T_e=\begin{cases}\upsilon_1 t+T_0, & T\le T_{c1}\\ \upsilon_2 t+T_0, & T_{c1}<T\le T_{c2}\\ T_{c2}, & T_{c2}<T\end{cases} \tag{3}$$

где υ_1, υ_2 – скорости нагрева, известные из эксперимента; T_0 – начальная температура; T_{c1}, T_{c2} – заданные температуры спекания.

В соответствии с диаграммой состояния системы *Ti-Cu*, в области атомных концентраций, интересных с практической точки зрения, можем записать систему химических реакций:

$$Ti + Cu \rightarrow CuTi; \quad \text{(I)}$$

$$Ti + 2Cu \rightarrow Cu_2Ti; \quad \text{(II)}$$

$$2Ti + 3Cu \rightarrow Cu_3Ti_2; \quad \text{(III)}$$

$$3Ti + 4Cu \rightarrow Cu_4Ti_3; \quad \text{(IV)}$$

$$2Ti + Cu \rightarrow CuTi_2; \quad \text{(V)}$$

Введем обозначения для мольных концентраций реагентов и продуктов реакции, участвующих в превращениях:

$$y_1 = [Ti];\ y_2 = [Cu],\ y_3 = [CuTi],\ y_4 = [Cu_2Ti],\ y_5 = [Cu_3Ti_2],\ y_6 = [Cu_4Ti_3],$$
$$y_7 = [CuTi_2]$$

Формально-кинетические уравнения записываем с учетом того, что химические реакции тормозятся слоем продукта $y = \sum_{i=1}^{7} y_i$. В макрокинетике для реакций такого типа (гетерогенных реакций) вводятся специальные параметры торможения (m_i, n_i). Кинетические функции для химических реакций будут иметь вид [4]:

$$\varphi_i = k_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right)\exp(-m_i y) y^{-n_i},\ i = 1,..,5$$

где k_i – константы скорости реакций; R – универсальная газовая постоянная; E_{ai} - энергии активации реакций.

Параметры торможения являются либо экспериментально определяемыми, либо находятся из рассмотрения специальных «микро-задач», в которых учитывается диффузия через слой продукта, реакции на границе раздела между отдельными частицами различных размеров и т.п. [5]. Можно использовать имеющуюся в литературе информацию по области изменения параметров торможения для реакций разных типов. В макроскопической формулировке диффузия в отдельных зернах явно не рассматривается. Все микроскопические процессы находят отражение в величинах m_i, n_i.

На основе закона действующих масс записываем систему кинетических уравнений. Так как число молей в реакциях не сохраняется, для семи веществ имеем семь уравнений

$$\frac{dy_1}{dt} = -y_1 y_2 \varphi_1 - y_1 y_2^2 \varphi_2 - 2y_1^2 y_2^3 \varphi_3 - 3y_1^3 y_2^4 \varphi_4 - 2y_1^2 y_2 \varphi_5 \quad (4)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = -y_1 y_2 \varphi_1 - 2y_1 y_2^2 \varphi_2 - 3y_1^2 y_2^3 \varphi_3 - 4y_1^3 y_2^4 \varphi_4 - y_1^2 y_2 \varphi_5, \quad (5)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = y_1 y_2 \varphi_1, \quad (6)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = y_1 y_2^2 \varphi_2, \quad (7)$$

$$\frac{dy_5}{dt} = y_1^2 y_2^3 \varphi_3, \tag{8}$$

$$\frac{dy_6}{dt} = y_1^3 y_2^4 \varphi_4 \tag{9}$$

$$\frac{dy_7}{dt} = y_1^2 y_2 \varphi_5 \tag{10}$$

Зная характерное время химических превращений, можно оценить толщину прогретого слоя по формуле

$$L_* = \sqrt{\kappa t_*},$$

где κ - коэффициент температурапроводности образца, $\kappa = \lambda/(c\rho)$; t_* - характерное время химических реакций. Для нашего образца $\kappa = 0.266\,см^2/с$ и $t_* = 10000$ с, тогда $L_* = 28.2$ см и $V = L^3 = 21952$ см^3, что во много раз превышает объем образца. Таким образом, мы можем пренебречь распределением температуры в образце и проинтегрировать уравнение теплопроводности (1) по объему с учетом граничных условий (2). В результате получим

$$Vc\rho \frac{dT}{dt} = -\varepsilon\sigma\left(T^4 - T_e^4\right)S_n + \left(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4 + \omega_5 + \omega_6\right) \tag{11}$$

где $S_n = l_3 l_1 + l_1 l_2 + l_3 l_2$ – площадь всей поверхности образца, $V = l_1 l_2 l_3$ – его объем, ω_i – тепловыделения в химических реакциях:

$$\omega_1 = VQ_1 y_1 y_2 \varphi_1;\ \omega_2 = VQ_2 y_1 y_2^2 \varphi_2;\ \omega_3 = VQ_3 y_1^2 y_2^3 \varphi_3;\ \omega_4 = VQ_4 y_1^3 y_2^4 \varphi_4;\ \omega_5 = VQ_5 y_1^2 y_2 \varphi_5, \tag{12}$$

Q_i – теплоты химических реакций, $i = 1,..,5$, которые вычисляются по формулам

$$Q_1 = \frac{\rho}{m}\left(-h_{Ti} - h_{Cu} + h_{CuTi}\right);\ Q_2 = \frac{\rho}{m}\left(-h_{Ti} - 2h_{Cu} + h_{Cu_2Ti}\right);$$

$$Q_3 = \frac{\rho}{m}\left(-2h_{Ti} - 3h_{Cu} + h_{Cu_3Ti_2}\right);\ Q_4 = \frac{\rho}{m}\left(-3h_{Ti} - 4h_{Cu} + h_{Cu_4Ti_3}\right); \tag{13}$$

$$Q_5 = \frac{\rho}{m}\left(-2h_{Ti} - h_{Cu} + h_{CuTi_2}\right).$$

Система уравнений (4)–(11) дополняется условиями в начальный момент времени:

$$t = 0:\ T = T_0,\ y_1 = y_{10},\ y_2 = y_{20},\ y_3 = 0,\ y_4 = 0,\ y_5 = 0. \tag{14}$$

Требуется исследовать возможные режимы превращения в системе.

Численное решение

Математическая модель (4)-(11), (14) содержит большое количество численные параметров, которые можно оценить по известным термодинамическим формулам [6], подставляя известные справочные данные [7]. Так значения формально-кинетических параметров реакции (4)-(10) представлены в таблице 1. Плотность прессовки определяем по формуле:

$$\rho_s = \left(\rho_{Ti} y_1 + \rho_{Cu} y_2\right)\left(1 - \eta_p\right)$$

где η_p – доля пор, $\eta_p = 0.1$; $\rho_{Ti} = 4.505$ г/см^3 ; $\rho_{Cu} = 8.96$ г/см^3 . Теплоемкость образца $c = 1.623$ Дж/(г К).

Таблица 1

Формально–кинетические параметры реакций

	I	II	III	IV	V
ΔS_i, Дж/(моль·К)	31,479	60,815	124,766	188,569	59,8
k_i, 1/с	$7.5\cdot10^{14}$	$2.55\cdot10^{16}$	$5.6\cdot10^{19}$	$1.2\cdot10^{23}$	$2.25\cdot10^{16}$
$E_{a,i}$, Дж/моль	$0.5\cdot10^{5}$	$0.8\cdot10^{5}$	$1.5\cdot10^{5}$	$2.3\cdot10^{5}$	$0.9\cdot10^{5}$
Q_i, кДж/см^3	-2,05	-1,32	-1,46	–1,49	-1,05

В расчетах принято: температура окружающей среды $T_0 = 300K$; постоянная Стефана–Больцмана $\sigma = 5.67\cdot10^{-12}$ Вт/(см^2 К^4); степень черноты $\varepsilon = 0.8$; размеры образца – $l_1 = 5$ см, $l_2 = 5$ см, $l_3 = 5$ см; скорости нагрева образца – $\upsilon_1 = 5\ ^0/_{мин}$, $\upsilon_2 = 5 \div 10\ ^0/_{мин}$. Эволюция пористости во времени в модели не анализировалось.

Задача решалась численнос использованием метода Рунге-Кутты-Мерсона для тепловой части задачи и неявного метода Эйлера для кинетической части. Результатом численного исследования являются фазовый и элементный состав спеченного образца; зависимости концентраций элементов и фаз от времени при различных параметрах модели, отвечающих за технологические условия.

Список литературы

1. Yu.H. Akhmadeev, S.V. Grigoriev., N.N. Koval., P.M. Schanin, Laser and Particle Beems. 2003. – 21. – No. 2. – 249
2. A.D. Korotaev., A.N. Tyumentsev, Yu.P. Pinzhin, S.V. Ovchinnikov, N.N. Koval, I.M. Goncharenko. In Book of Abstracts of the Intern. Workshop “Mesomechanics: Fundamentals and Applications” (MESO’2003) and the 7th Intern. Conf. “Comp.-Aided Design of Advanced Materials and Technologies” (CADAMT’2003), 2003, pp. 101-102.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем – Справочник в 3 томах. Том 2/Под редакцией Н.П. Лякишева – Москва – Машиностроение, 1997
4. Мержанов А.Г. Теория безгазового горения. Препринт ОИХФ, Черноголовка, 1980.–25С
5. Алдушин А.П., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И.// Доклады АН СССР. 1972. Т.204. №5. с.1139-1142
6. Карапетьянц М.Х., Химическая термодинамика. Изд. 3–е, перераб. И доп. М., «Химия», 1975 гТермодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/ У.Д. Верятин, В.П. Маширев и др.; Под ред. А.П. Зефирова.–М.: Атомиздат,1965.–460 с.

LIQUID IMMISCIBILITY GAP TECHNOLOGY WITHIN THE TERNARY SYSTEMS

[1]A.H. Osokina, student 13190 class, [1,2]V.I. Lutsyk, PhD, Full Prof., chemistry, [2]A.E. Zelenaya, PhD, physics, [2]M.V. Lamueva, postgraduate student
[1]Buryat State University, 670000, Ulan-Ude, Smolina str., 24a, tel (3012)-216-854
[2]Institute of Physical Materials Science SB RAS, 670047, Ulan-Ude, Sakhyanova str., 6, tel (3012)-433-224
E-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

Introduction

T-x-y diagrams with liquid immiscibility is employed widely for the solution of problem associated with a refractory compounds obtaining (borides, silicides and intermetallides). Besides the well-known flax method with only one solvent, the immiscibility gap method for the metallic systems was offered in the third millennium [1-4]. In this method the synthesis and crystallization of compounds have place on the border of two solvents. As this technology includes many unknown details, computer models of phase diagrams will be a useful tool for its understanding.

1. Immiscibility gap method

The experiments that were carried out indicate the possibility of obtaining various compounds and crystal forms by this method, as well as the existence of various processes in immiscible systems whose analysis presents great interest [1-4]. The new method uses the ratio of densities of components in immiscible systems to perform processes of interdiffusion and convection for realization of chemical reactions on the immiscibility boundary and subsequent crystallization of the generated compounds. The method has a number of advantages in comparison with usual solution melt method. The interdiffusion and convection promote a fuller contact of reacting components on the immiscibility boundary of melts. This leads to a more complete yield of synthesis.

The new method allows one to obtain various shapes of crystals (isomeric, lamellar, needle), while the solution-melt method obtains crystals of one shape (for example, plates of TiB_2) [2-4]. It is possible to produce nanoparticles (or particles of size close to them) (for example, needles of TiB_2 in system Ca/Ce) under appropriate conditions and initial sizes and shape of reacting particles in certain systems. The interdiffusion and convection can facilitate production of various solid solutions and also can contribute to production of new compounds from initial reacting components with sharply distinguished densities, since in the usual solution-melt method such components settle above and below the melt and cannot react.

It is necessary to emphasize that synthesis and crystallization of compounds in immiscible systems is a rather new method, which is necessary to research and develop further. Generic aspects of the new method concern the boundary temperature and concentration immiscibility conditions of melts of elements, the presence of an immiscibility region bounded by a binodal, and the relation of densities of initial reacting components, utilization of mixed solvents, and existence of an immiscibility boundary. As nobody yet used the ternary systems for this new method of syntheses, the simulation of some T-x-y diagrams was made.

2. T-x-y diagrams with liquid immiscibility.

Phase diagrams with immiscibility can be calculated and investigated using both thermodynamic methods [5-7] and mathematic ones. The elaboration of the algorithms and attendant software based on a mathematical description of phase diagrams surfaces makes alloy to obtain the space model of T-x-y diagrams and its investigation to do. In this case the set of initial experimental data concerning the type of interaction taking place in the system and the data about surfaces contour are used. The hypothetic data can be applied at the deficiency of such initial information. The kinematical method of T-x-y diagrams surfaces description is chosen as the most efficient method [8-9].

Computer templates is convenient to use for the simulation of phase diagrams with immiscibility surfaces having a great quantity of topological modifications produced by different arrangements and intersections of monovariant lines and immiscibility surfaces [10-11], and at the degenerations of solidus and solvus surfaces [12].

Let's consider the models of T-x-y diagrams with mono- and invariant monotectic equilibrium and monovariant syntectic equilibria as an example.

2.1. Monovariant monotectic equilibrium.

T-x-y diagram with monovariant monotectic equilibrium without solid phase solubility is formed by by surface of liquid immiscibility (i: $mknk^0$), 3 liquidus surfaces (Q_A: $Amk^0ne_{AB}Ee_{AC}$, Q_B: $Be_{AB}Ee_{BC}$, Q_C: $Ce_{AC}Ee_{BC}$), 9 ruled surfaces (i^r: $mnkk^0$, i^r_m: $A_mmk^0A_{ko}$, i^r_n: $A_mnk^0A_{ko}$, Q^r_{AB}: $A_Be_{AB}EA_E$, Q^r_{BA}: $B_Ae_{AB}EB_E$, Q^r_{AC}: $A_Ce_{AC}EA_E$, Q^r_{CA}: $C_{CA}e_{AC}EC_E$, Q^r_{BC}: $B_Ce_{BC}EB_E$, Q^r_{CB}: $C_Be_{BC}EC_E$) and horizontal complex at invariant eutectic point E (H_E: $A_EB_EC_EE$) (Fig. 1a) [8]. The coordinates of initial components (A, B, C), binary eutectic points (e_{AB}, e_{AC}, e_{BC}), a ternary eutectic point (E), points on the contour of immiscibility cupola (k, k^0, m, n) and appropriate points on the edges of prizm (I_{elJ}, I_E, $I_{m(n)}$, I_{k0} (I=A,B,C)) are given as an initial data at phase diagram model.

The use of given computer model we can consider step by step the appearance of solid phase solubility at one (Fig. 1b-c), two and three components (Fig. 1d-e). Fig. 1b-c presents the appearance of solid phase solubility in component A in binary system AB (Fig. 1b) and both binary system A-B and A-C (Fig. 1c). In first case we can see the line of solidus (AA_m, A_mA_B, A_BA_E, A_CA_E, A_mA_k - pseudo-fold) and solvus ($A_EA^0_B$), but second case visualizes the surfaces of solidus ($AA_CaA_BA_m$ with fold A_mA_k) and solvus ($A_Baa^0A^0_B$, $A_Caa^0A^0_C$). Simulation of solidus and solvus surfaces at all three compounds gives the complete T-x-y diagram with solid phases (Fig. 1d-e). As models come to be more complex the coordinates of points on the contour of solidus and solvus surfaces are added as initial data of model.

2.2. Invariant monotectic equilibrium.

T-x-y diagram with invariant monotectic equilibrium and solid phases solubility includes surface of liquid immiscibility (i: mMk^0Qnk), 4 liquidus surfaces (Q_A: $AmMe_{AC}$, Q_{A1}: $ne_{AB}EQ$, Q_B: $Be_{AB}Ee_{BC}$, Q_C: $Ce_{AC}Ee_{BC}$), 4 solidus surfaces (S_A: $Am_Ba_Qa_C$, S_{A1}: $m_Ba_Ba_Ea_Q$, S_B: $Bb_Ab_Eb_C$, S_C: $Cc_Ac_Qc_Ec_B$), 6 solvus surfaces (V_{AB}: $a_Ba_Ea^0_Ea^0_B$, V_{AC}: $a_Ca_Qa_Ea^0_Ea^0_C$, V_{BA}: $b_Ab_Eb^0_Eb^0_A$, V_{BC}: $b_Cb_Eb^0_Eb^0_C$, V_{CA}: $c_Ac_Qc_Ec^0_Ec^0_A$, V_{CV}: $c_Bc_Ec^0_Ec^0_B$), 21 ruled surfaces ($6i^r+8Q^r+4S^r+3V^r$) and 2 horizontal complex at invariant points E and M(Q). The peculiarity of phase diagram is the surface of liquid immiscibility containing two maximum points (k, k^0) on the borders of edge kk^0 and two minimum points (M, Q) at

the same temperature. Solidus surface $Cc_Ac_Qc_Ec_B$ includes the fold $c_{k0}c_Q$ and the adjoining solvus $c_Ac_Qc_Ec^0{}_Ec^0{}_A$ has five points on counter.

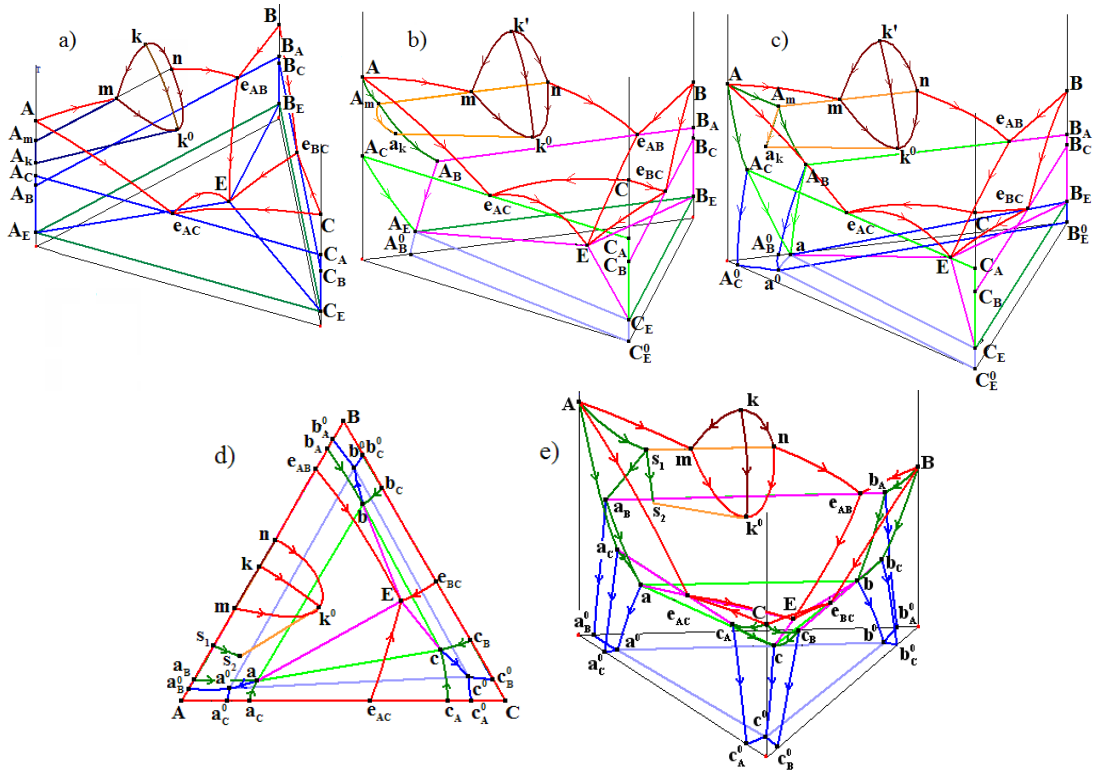


Fig. 1. Model of phase diagram with monovariant monotectic equilibrium without (a) and with solid-phase solubility in one (b-c) and three (d-e) components

The use of computer model permits to find the error in the visualization of phase diagrams with liquid immiscibility gap [13]. In [11] the solvus surfaces have orthogonal position of some lines on the contours (Fig. 2c-d – solvus lines $C_AC^0{}_A$, $C_BC^0{}_B$ and $C_EC^0{}_E$ are projected into the points $C_A(C^0{}_A)$, $C_B(C^0{}_B)$ и $C_E(C^0{}_E)$). At that the projections of solvus surfaces with five points have not closed contour: line $C_A(C^0{}_A)$- $C_E(C^0{}_E)$ is absent (Fig. 2d).

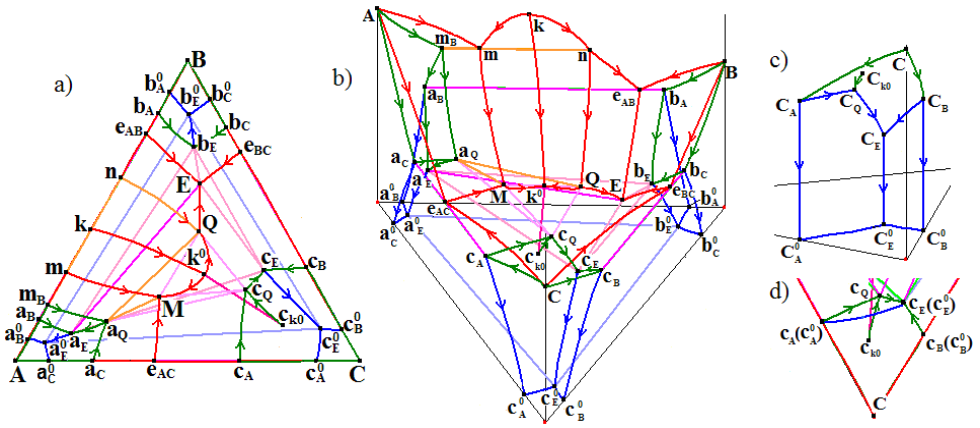


Fig. 2. XY projection (a) and 3D model (b) of phase diagram with invariant monotectic equilibrium; fragment with orthogonal position of lines on the contours of solvus surfaces (c-d)

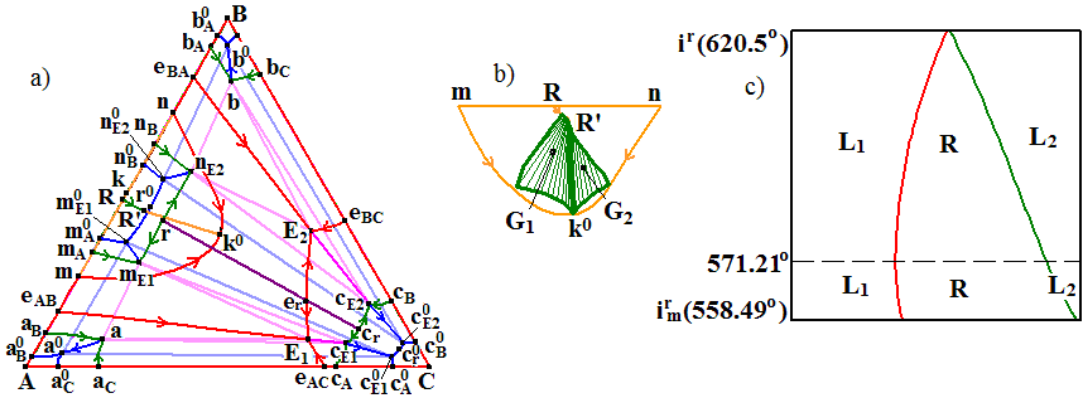


Fig. 3. XY projection of phase diagram with monovariant syntectic equilibrium (a), surfaces of two-phase reaction for phase region L_1+L_2+R (b) and the material balances for points G_1 (c)

2.3. Monovariant syntectic equilibrium.

T-x-y diagram with monovariant syntectic equilibrium has intermediate compound R in the AB binary system (Fig. 3a-b) and forms a surface of liquid immiscibility, 4 liquidus surfaces, 4 solidus surfaces, 10 solvus surfaces, 24 ruled surfaces ($3i^r$+$10Q^r$+$5S^r$+$6V^r$) and 2 horizontal planes at temperatures of the ternary eutectics (E_1 and E_2). The solidus surface $S_R(m_ARn_Bn_{E2}rm_{E1})$ has the fold RR' (the point R' is located at a temperature corresponding to the lower point k^0 of the liquid immiscibility surface) and maximum point r. The surfaces of liquid $Q_R(e_{AB}mk^0ne_{BA}E_2e_rE_1)$ and solidus $S_C(Cc_Ac_{E1}c_rc_{E2}c_B)$ contain maximum points e_r and c_r.

A transition of syntectic equilibrium L_1+L_2⇄R in monotectic one (L_1⇄L_2+R or L_2⇄L_1+R) occurs in the phase region L_1+L_2+R [9-10]. In this case two surfaces with three-phase reaction type change having a common tie-line k^0R' are appeared (Fig. 3b-c). One, two or three surfaces of two-phase reaction can appear at the deformation of phase region L_1+L_2+R in such way that the line RR' is beyond the contour of line mk^0n in projection [9]. Usually this surface forms in the area of lines RR' and mk^0n intersection. More powerful transformation gives else two surfaces of two-phase reaction adjoining to tie-line R'k^0.

Using the mathematical methods of phase diagrams elements descriptions at the computer software allow to simulate all geometrical structure of diagram on a basis of minimum initial information. At that the effectiveness of corresponding physics-chemical systems study is increased: the visualization of diagram geometrical model and its sections has been possible, the founding of information about the results of initial components interaction for the work content reduction of new materials creation has become available. Such software makes possible to solve the problem of heterogeneous materials computer simulation.

References:

1. Burkhardt U., Bostrom M., Schnelle W., Hui Z., Grin Yu., Gurin V. // Proc. 9th. European Conf. Solid State Chemistry (Stuttgart, Germany). – 2003. – P. 204.

2. Burkhardt U., Gurin V., Grin Y. Development of the Institute and Scientific Report Develop. – Dresden: MPI CPfS, 2006. – P. 246-249.

3. Gurin V., Burkhardt U., Grin Yu. Binary immiscible metal systems for preparation of borides // J. Phys. Conference Series. – 2009. – № 175. – P. 012012.

4. Gurin V.N, Grin' Yu., Burkhardt U., Konovalov M.V. The Physicochemical Features of Binary Immiscible Metal Systems in a New Method of Synthesis and Crystallization // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. – 2009. – № 73. – P. 1386-1390.

5. Kaptay G. A method to calculate equilibrium surface phase transition lines in monotectic systems // Calphad. – 2005. – № 29. – P. 56-67.

6. Malakhov D.V., Liu X.J., Ohnuma I., Ishida K. Thermodynamic calculation of phase equilibria of the Bi-Sn-Zn system // J. Phase Equilib. – 2000. – № 21. – P. 520-514.

7. Vizdal J., Braga M.H., Kroupa A., Richter K.W., Soares D., Malheiros L.F., Ferreira J. Thermodynamic assessment of the Bi-Sn-Zn system // Calphad. – 2007. – № 31. – P. 448-438.

8. Lutsyk V.I., Zyryanov A.M., Zelenaya A.E. Computer model of a T-x-y diagram for a ternary system with monotectic monovariant equilibrium // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – № 5. – P. 858-863.

9. Lutsyk VI, Zelenaya AE, Zyryanov AM. Specific features of the crystallization of melts in systems with a transition from syntectic equilibrium to monotectic equilibrium // Crystallography Reports. – 2009. – № 7. – P. 1300–1307.

10. Khaldoyanidi K.A. Phazovye diagramy heterogennnykh sistem s transformatsiyami. – Novosibirsk: SB RAS Publ. Comp, 2004. – 382 p.

11. Prince A. Alloy phase equilibria. – Amsterdam-London-N.Y.: Elsevier Publ. Comp, 1966. – 290 p.

12. Vogel R. Die Heterogenen Gleichgewichte. – Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1959. – 613 p.

13. Lutsyk V., Zelenaya A., Vorob'eva V. Correction of T-x-y diagrams with immiscibility Correction of T-x-y diagrams with immiscibility // Abs. Calphad XXXVIII. – 2009. – P. 146.

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ПОТОКОМ ИОНОВ ДВУМЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Е.С. Парфёнова, аспирант[1], А.Г. Князева, д.ф.-м.н., проф.[1,2], В.Н. Демидов, к.ф.-м.н., доц.[1,2]

[1]Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а/11

[2]ИФПМ СО РАН, 634021, г. Томск, просп. Академический, 2/4

Введение

Взаимодействие мощных импульсных пучков заряженных частиц с твердым телом активно исследуется на протяжении последних трех десятилетий. Первые публикации на эту тему появились практически сразу после создания импульсных ускорителей и привлекли внимание специалистов. Обработка поверхностей металлов потоками частиц широко используется для модификации их свойств. Такие методы позволяют обрабатывать высокоточные детали сложной формы с меньшими временными затратами, по сравнению с традиционными способами обработки, используемыми в машиностроении. Качество поверхностей после воздействия высокоэнергетических источников зависит от множества физических и химических факторов, взаимодействующих друг с другом. Изучить роль каждого фактора независимо от других экспериментально невозможно, поэтому необходимо математическое моделирование таких явлений. Возникающие физико-химические

процессы характеризуются различными пространственными и временными масштабами, что вызывает трудность в их совместном рассмотрении.

Среди многочисленных математических моделей процессов поверхностной обработки практически нет работ, где уделяется внимание взаимодействию разных явлений. Хотя модели сред, где учитывается взаимовлияние полей разной физической природы, - неотъемлемая часть механики сплошной среды.

Цель работы состоит в исследовании характера взаимовлияния двух разномасштабных процессов – диффузии примеси и распространения механических напряжений – с коэффициентом диффузии, зависящим и независящим от концентрации в случае обработки двумя последовательными импульсами.

Упрощенная одномерная модель

Воспользуемся упрощенной моделью [1], тогда считаем возникающие напряжения упругими, температуру постоянной, а деформации малыми. В безразмерных переменных имеем уравнения:

$$\tau_r \frac{\partial^2 C}{\partial \tau^2} + \frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi}\left[f(C) \frac{\partial C}{\partial \xi} \right] - \omega\gamma \frac{\partial}{\partial \xi}\left[C \frac{\partial S}{\partial \xi} \right];$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \tau^2} + \gamma \frac{\partial^2 C}{\partial \tau^2} = \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2};$$

$$S = e - \gamma (C - C_0);$$

$$\xi = 0: \ \mathbf{J} = -f(C)\frac{\partial C}{\partial \xi} + C\omega\gamma \frac{\partial S}{\partial \xi} - \tau_r \frac{\partial}{\partial \tau}, \ \mathbf{J} = \beta\varphi(\tau), \ S = S_0 \varphi(\tau);$$

$$\xi \to \infty: \ C = 0, \quad S = 0;$$

$$\tau = 0: \ C = 0, \ S = 0, \ \frac{\partial C}{\partial \tau} = 0, \ \frac{\partial S}{\partial \tau} = 0.$$

где $\mathbf{J}$ - поток массы, S - компонента тензора напряжений в направлении облучения ($O\xi$), C – массовая концентрация внедряемого компонента, $\Delta\alpha$ - разность коэффициентов концентрационного расширения элемента основы α и внедряемого элемента α_0, τ_r - время релаксации потока массы, D_0 - коэффициент самодиффузии, ω, γ, τ_r, β - параметры модели.

В качестве тестовых материалов выбраны алюминий (имплантируемый) и титан (материал мишени). Поэтому значения для параметров модели можно взять из [2]:

$$\omega = 50, \ \gamma = -0.05, \ \tau_r = 13.0$$

Вид зависимости коэффициента диффузии от концентрации определяется типом твердого раствора (если он образуется), характером границ, типом примесей и т.п. Для большого класса материалов можно принять зависимость вида:

$$f(C) = a + bC + dC^2 \ > 0$$

Если b и d равны нулю, $a = 1$, то приходим к задаче с коэффициентом диффузии, не зависящим от концентрации.

В качестве формы импульса выбрана синусоидальная с амплитудой $A = 1.0$. Время действия импульса $\tau_i = 4.0$, второй импульс действует в период времени $8.0 < \tau_i < 12.0$.

Анализ результатов

Распределение концентрационного профиля (рис. 1, а)-в)) и формы механической волны (рис. 1, г)-д)), полученное по неявной разностной схеме, показано на рис.1.

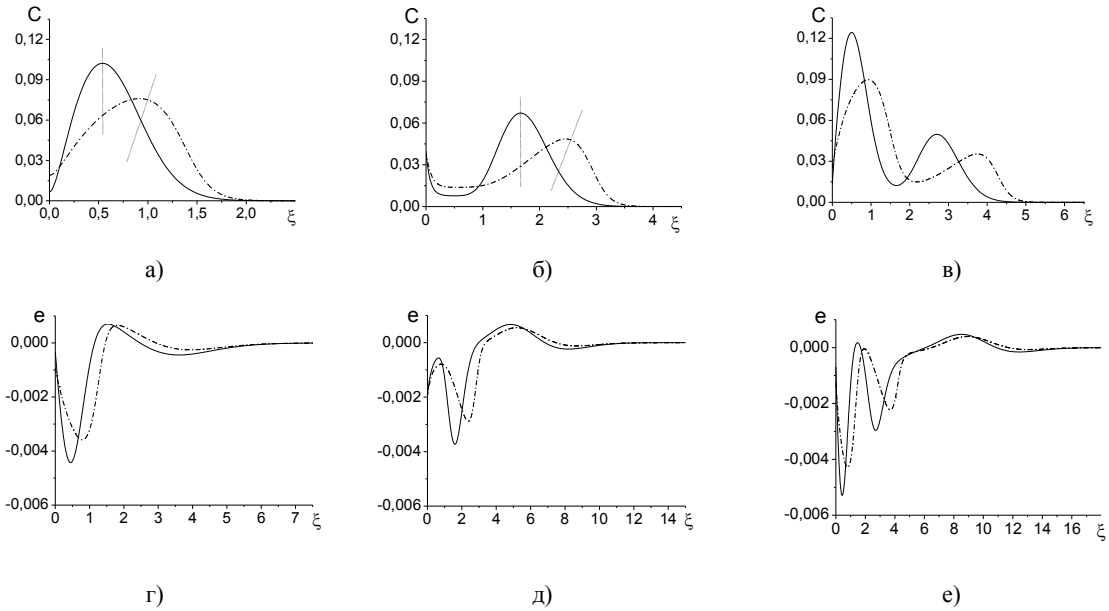


Рис. 1. Пример решения связанной задачи с коэффициентом диффузии независящим от концентрации (сплошная линия) и наоборот (пунктирная линия) при $f(C) = 1.0 + 28.5C + 21.0C^2$. Моменты времени τ: а), г) 4.07, б), д) 8.14, в), е) 11.94.

Уже к моменту времени $\tau = 4.07$, профили обеих волн для случаев, когда коэффициент диффузии зависит и не зависит от концентрации, отличаются достаточно сильно. Диффузионная волна помимо увеличения скорости распространения «наклоняется» относительно оси Оу. Это же можно наблюдать и в волне деформаций, но отклонение незначительное. При $\tau = 8.14$ начинает действовать второй импульс, видно, что наклон концентрационного профиля не меняется и остается таким же, как и на рис. 1 а). К последнему моменту времени $\tau = 11.94$ на профиле механической волны после смены знака деформаций пунктирная и сплошная линии почти сливаются, это связано с тем, что на глубину $\xi > 5.0$ примесь не проникает, и влияние концентрации невелико.

Заключение

В работе на основе связанной изотермической модели начальной стадии процесса внедрения ионов в поверхностный слой материала в условиях поверхностной обработки показано, что учет зависимости коэффициента диффузии от концентрации количественно изменяет получаемые решения. Поэтому данное обстоятельство необходимо принимать во внимание, для получения наиболее точного результата.

Список литературы

1. Демидов В.Н., Князева А.Г., Ильина Е.С. Изв. Вузов Физика, №5/2 (2012), С.34-41
2. Ильина Е.С., Демидов В.Н., Князева А.Г. Вестник ПНИПУ. Механика, №3 (2012), С. 25-49

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ NI-AL

Санников А.В., асп., Полетаев Г.М., д.ф.-м.н., проф., Микрюков В.Р., к.т.н.
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,
656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, тел. (3852)290852
E-mail: gmpoletaev@mail.ru

На границе фаз может возникнуть ситуация, качественно аналогичная той, которая имеет место на границе кристаллов одной фазы, то есть на границах зерен. В связи с этим в определенных условиях возможно ускорение диффузионного переноса вещества вдоль межфазных границ, что имеет подтверждение в экспериментальной практике [1, 2]. В работах [1, 2] отмечается, что из-за несовершенства структуры границы фаз могут обнаруживать высокую диффузионную проницаемость, в некоторых случаях даже более высокую, чем границы зерен.

Настоящая работа посвящена исследованию методом молекулярной динамики атомной структуры межфазной границы Ni-Al и механизма диффузии вдоль нее в условиях твердофазного контакта. В качестве металлической системы была взята система, состоящая из двух ГЦК металлов Ni и Al с параметрами решеток 3,52 и 4,05 Å соответственно. Значительное отличие параметров решеток приводит к формированию высокой плотности дислокаций несоответствия на границе раздела Ni-Al.

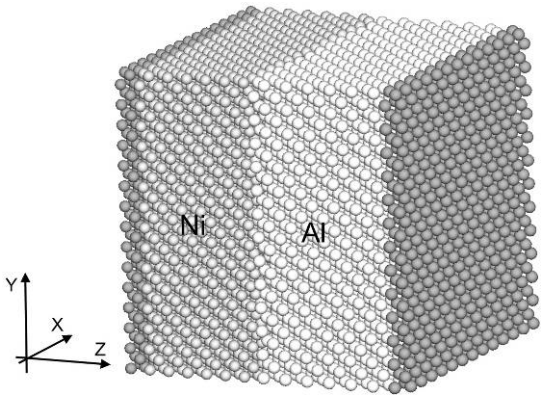


Рис.1. Расчетный блок с межфазной границей Ni-Al (100). Вдоль осей X и Y наложены периодические граничные условия. Атомам, окрашенным в темно-серый цвет, в процессе компьютерного эксперимента двигаться запрещалось (жесткие граничные условия вдоль оси Z).

Межфазная граница создавалась в центре расчетного блока (рис.1). Плоскость границы имела ориентацию (100) или (111). Размеры блока подбирались таким образом, чтобы вдоль межфазной границы можно было использовать периодические граничные условия. То есть вдоль осей X и Y на рис.1

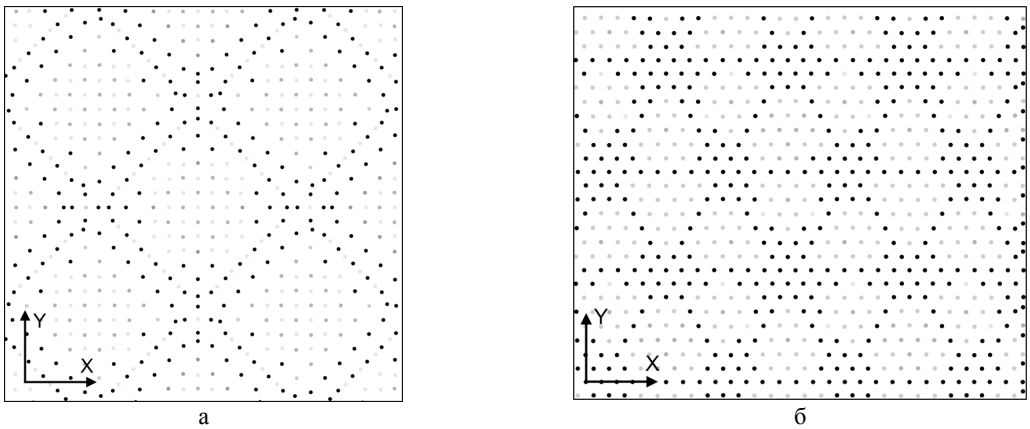
имитировалось бесконечное повторение расчетного блока. Вдоль оси Z были наложены жесткие условия, - атомам вблизи поверхностей расчетного блока, параллельных плоскости границы, в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться (на рис.1 жестко закрепленные атомы показаны темно-серым цветом). Количество атомов в расчетном блоке составляло от 15000 до 20000. Расчетный блок имел форму близкую к форме куба с длиной граней от 5 до 7 нм.

Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводилась структурная релаксация. В результате релаксации температура расчетного блока повышалась, поэтому после ее завершения расчетный блок охлаждался до 0 К. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики варьировался от 5 до 10 фс. При описании межатомных взаимодействий использовались парные потенциалы Морзе, параметры которых были взяты из работы [3].

При создании межфазной границы разориентация кристаллов Ni и Al не производилась, поскольку было выяснено, что при любой разориентации алюминий вблизи границы стремиться имитировать кристаллическую ориентацию никеля. В результате этого, если Al первоначально был разориентирован относительно Ni, в Al образовывалась граница зерен, параллельная межфазной границе.

Для исследования диффузии по межфазной границе и механизма миграции атомов проводились компьютерные эксперименты продолжительностью 100-300 пс при различных температурах расчетного блока от 300 К до температуры плавления алюминия. Температура расчетного блока задавалась через начальные скорости атомов в соответствии с распределением Максвелла. При этом суммарный импульс атомов в расчетном блоке был равен нулю.

В процессе структурной релаксации, в ходе которой происходило сопряжение фаз Ni и Al, на межфазной границе образовывались краевые дислокации несоответствия (рис.2). Они возникали в результате несоответствия параметров решеток контактирующих фаз. На рис.2 изображены распределения свободного объема в плоскости межфазной границы, где отчетливо видны ядра дислокаций несоответствия, которые в случае границы (100) образуют сетку с квадратными ячейками, состоящую из двух систем дислокаций, а в случае границы (111) – сетку с треугольными ячейками, состоящую из трех систем дислокаций.



а б

Рис.2. Изображение дислокаций несоответствия на границах Ni-Al (100) (а) и (111) (б) с помощью визуализатора свободного объема (чем темнее атом, тем больше вокруг него свободного объема).

При исследовании диффузии вдоль межфазной границы для каждой заданной температуры в конце молекулярно-динамического эксперимента рассчитывался коэффициент диффузии отдельно для атомов Ni и Al. Температура в процессе эксперимента удерживалась постоянной.

Коэффициент диффузии вдоль плоскости XY (плоскости границы) рассчитывался как среднее арифметическое коэффициентов диффузии вдоль осей X и Y:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_{0i} - x_i)^2 + \sum_{i=1}^{N}(y_{0i} - y_i)^2}{4tN}, \quad (1)$$

где x_{0i}, y_{0i} – координаты начального положения i-го атома; x_i, y_i – координаты i-го атома в момент времени t; N – число атомов в расчетном блоке. При расчете коэффициента диффузии полагалось, что ширина межфазной границы 5 Å.

На рис.3 приведены графики зависимостей $\ln(D)$ от T^{-1}. Как видно, атомы Al диффундируют вдоль межфазной границы интенсивнее, чем атомы Ni. Это связано с тем, что связи Ni-Ni и Ni-Al значительно крепче связи Al-Al, вследствие чего дефектные области (в виде ядер дислокаций несоответствия) содержат преимущественно атомы Al.

В интерметаллиде Ni_3Al, как было показано в работе [4], по границам зерен, напротив, интенсивнее диффундируют атомы Ni. В данном случае прямых связей Al-Al почти нет, то есть возникновение ситуации скопления атомов Al в дефектных областях маловероятно. В связи с этим, в случае интерметаллида Ni_3Al, по-видимому, на первое место выступает относительно меньший размер атомов Ni.

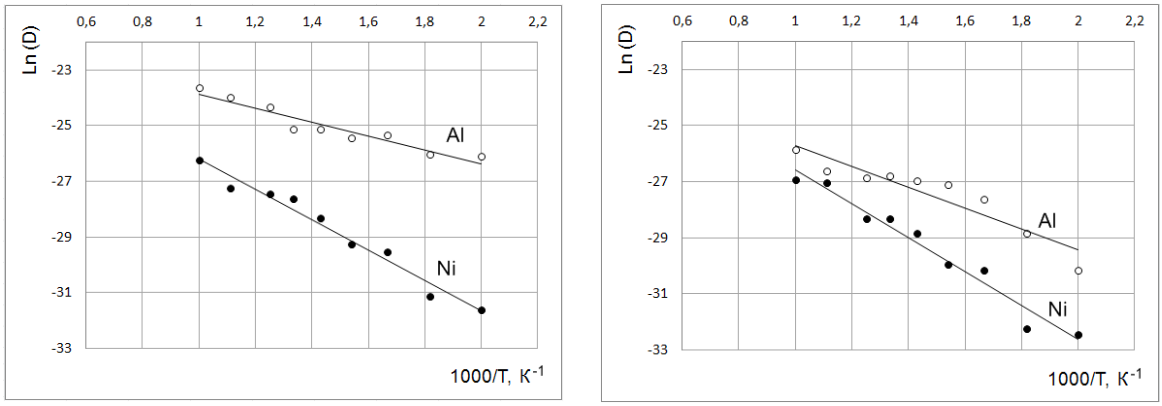


Рис.3. Зависимости $\ln(D)$ от T^{-1} для диффузии атомов Al и Ni вдоль межфазных границ (100) (а) и (111) (б) в условиях твердофазного контакта и плоской границы.

По наклону зависимостей $\ln(D)$ от T^{-1} были найдены энергии активации диффузии вдоль межфазной границы атомов Al и Ni: для границы (100) 0,22 и 0,48 эВ, для границы (111) 0,32 и 0,52 эВ соответственно. Диффузия вдоль границы (111) протекала менее интенсивно, чем вдоль границы (100). Полученные значения близки значениям энергии активации диффузии по границам зерен в интерметаллиде Ni_3Al [4]: в зависимости от угла разориентации зерен энергия миграции атомов Al находится в диапазоне 0.2-0.3 эВ, атомов Ni – 0.1-0.3 эВ. Следовательно, диффузионная проницаемость межфазных границ в данном случае сравнима с проницаемостью границ зерен.

При исследовании атомного механизма диффузии было выяснено, что дислокации несоответствия играют ключевую роль в диффузии вблизи межфазной границы в условиях твердофазного контакта. Смещения атомов происходили преимущественно вдоль ядер дислокаций несоответствия. При этом местоположение самих ядер дислокаций со временем могло колебаться, что делало диффузионные каналы (каналы преимущественной миграции атомов, совпадающие с ядрами дислокаций несоответствия) шире с ростом температуры.

Следует заметить, что проведенные исследования относятся к структурно правильным и равновесным межфазным границам. В действительности контактирующие фазы на границе содержат различные несовершенства. Их роль в диффузии будет рассмотрена в последующих работах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №12-08-98046-р_сибирь_а, №12-02-98000-р_сибирь_а, №12-01-06067-г.

Список литературы

1. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
2. Бокштейн С.З., Болберова Е.В., Игнатова И.А., Кишкин С.Т., Разумовский И.М. Влияние величины несоответствия параметров решеток фаз на диффузионную проницаемость межфазных границ // Физика металлов и металловедение. 1985. Т.59. №5. С. 938-942.
3. Царегородцев А.И., Горлов Н.В., Демьянов Б.Ф., Старостенков М.Д. Атомная структура АФГ и ее влияние на состояние решетки вблизи дислокации в упорядоченных сплавах со сверхструктурой $L1_2$ // ФММ. - 1984. - Т.58, №2. - С. 336-343.
4. Харина Е.Г., Старостенков М.Д., Полетаев Г.М., Ракитин Р.Ю. Энергия активации самодиффузии по симметричным границам зерен наклона <111> в интерметаллиде Ni_3Al // Физика твердого тела. - 2011. - Т.53, №5. - С. 980-983.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ ПРИ МАЛЫХ СТЕПЕНЯХ НАПОЛНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Сенатова О.А., Бочкарева С.А.
Научный руководитель: Люкшин Б.А., д.т.н., профессор
Национальный исследовательский Томский государственный университет
senatova2@rambler.ru

Активное использование композиционных материалов (КМ) требует введения более точных методик расчета их эффективных характеристик. На сегодняшний день существуют различные модели, учитывающие различные особенности строения композиционного материала, которых, вообще говоря, немало. Одной из таких особенностей является наличие межфазного слоя.

При введении армирующих частиц в матрицу нарушается случайный характер расположения молекул матрицы в окрестности включения. Между матрицей и армирующей частицей образуется так называемый межфазный слой с переходными свойствами. Ориентация молекул здесь происходит преимущественно вдоль границы относительно жесткого включения, поэтому нужно учитывать

неодинаковость деформационно-прочностных свойств материала межфазного слоя в различных направлениях, т.е. анизотропию материала. По различным оценкам, известным из опубликованных данных в научно-технической литературе, толщина межфазного слоя составляет величину порядка 1/10 от радиуса включения, а модуль упругости примерно вдвое больше, чем у матрицы [1].

Целью работы является оценка степени влияния межфазного слоя и его анизотропии для слабонаполненного композиционного материла.

В работе рассматривается случай одноосного растяжения плоской пластины с равномерно распределенными включениями и межфазным слоем вокруг них. Задача решается в плоской постановке. Принимаются условия периодичности структуры дисперсно наполненной композиции и симметрии НДС в окрестности конкретного включения компактной формы относительно двух взаимно перпендикулярных осей.

Граничные условия для случая одноосного растяжения следующие: на нижней границе *(y=0)* выполняется условие скольжения вдоль жесткой стенки – перемещения вдоль оси *Oy* отсутствуют и касательные напряжения равны нулю. На верхней границе *(y=const)* – касательные напряжения отсутствуют, задана равномерно распределенная растягивающая нагрузка вдоль оси *Oy*. На левой границе *(x=0*) выполняется условие скольжения – перемещения вдоль оси *Ox* отсутствуют и касательные напряжения равны нулю. Правая граница *(x=const)* является свободной: отсутствуют касательные и нормальные напряжения.

В качестве расчетных параметров были взяты характеристики для СВМП. Модуль упругости для матрицы составляет E_m=208.8e6, для наполнителя E_f=208.8e9 и для межфазного слоя вдоль границы включения, как оговаривалось выше, вдвое больше модуля упругости матрицы E_m и равен $E_{мфс}$=417.6e6. Коэффициент Пуассона был введен для включения μ_f=0.45, для матрицы μ_m=0.3 и для МФС $\mu_{мфс}$=0.35. Плоская степень наполнения определялась как отношение площадей включения и матрицы и составила 14%. Для перехода к объемной степени наполнения необходимо помножить плоскую степень наполнения на 1.5.

Вычислительный алгоритм представляет собой конечно-элементную реализацию вариационного принципа Лагранжа. Этот принцип выгодно отличается от других вариационных принципов тем, что он является экстремальным (минимальным). Система линейных алгебраических уравнений, к которой приводится задача теории упругости при использовании метода конечных элементов, решается методом Гаусса. [2]

Для программирования выбран алгоритмический язык Фортран. В нем заложена строгая проверка соответствия типов данных, имеется достаточно удобная среда программирования и отладки.

Задача решается при помощи метода конечных элементов. Разбиение расчетной области делается таким образом, чтобы узлы конечно-элементной сетки приходились на границы раздела фаз, были использованы треугольные симплекс-элементы. Для удобства расчетов компактное включение круглой формы заменяется восьмиугольником. В данном случае ошибка линеариазии окружности меньше ошибки, возникающей при "схлапывании" элементов у границы включения.

Алгоритм решения плоской задачи теории упругости методом конечных элементов можно представить следующим образом:

1. Определение координат узлов.

2. Задание топологии (элемент – номер узла).
3. Задание свойств фаз E_i, ν_i.
4. Формирование матрицы жесткости.
5. Задание и учет граничных условий.
6. Решение системы уравнений, получение перемещений.
7. Вычисление напряжений и деформаций.
8. Вывод результатов.

После определения перемещений (компонент вектора перемещения в узлах конечно-элементной сетки) рассчитываются компоненты тензоров деформаций и напряжений. Таким образом, в каждой ячейке материала получаем параметры плоского напряженного состояния (перемещения, деформации, напряжения) с учетом заложенных в расчет характеристик этой ячейки [3].

Вычислительный алгоритм был протестирован задачей Кирша, которая имеет известное аналитическое решение. При ширине пластины в 2 раза больше, чем диаметр отверстия, максимальные напряжения возникают на конце горизонтального диаметра отверстия. При этом коэффициент концентрации напряжений составляет 4.3, то есть максимальные напряжения, возникающие в пластине, больше в 4.3 раза величины приложенной нагрузки. При решении этой задачи МКЭ значение максимального получилось равным 4,235*σ. Погрешность при этом составила 3,3%, что можно считать вполне приемлемым значением в рамках метода конечных элементов.

При решении поставленной задачи с помощью выше описанного вычислительного алгоритма были получены интересные картины распределения напряжений. Они приведены ниже в увеличенном виде для ¼ части включения (рис.1, рис.2).

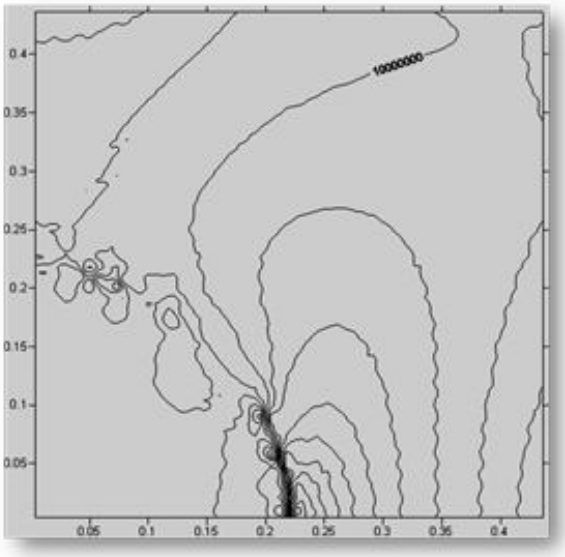


Рис.1 Распределение интенсивности напряжений без учета наличия межфазного слоя

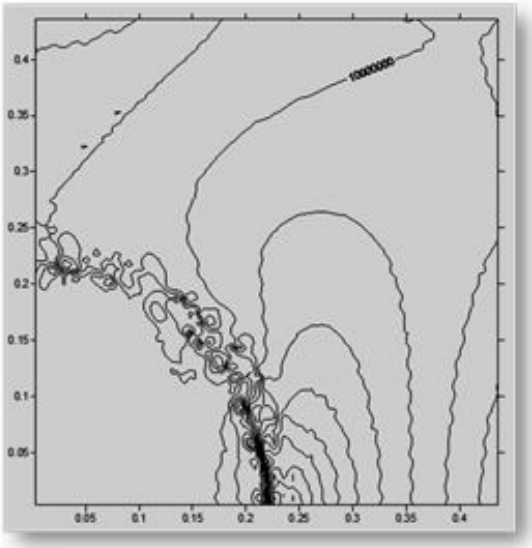


Рис. 2 Распределение интенсивности напряжений с учетом наличия межфазного слоя

В результате решения поставленной задачи были сделаны следующие вывод о том, что межфазный слой изменяет качественно картину НДС материала, сглаживая напряжения, возникающие на границе включения, уменьшая максимальные напряжения, возникающие в точке. При этом повышаются прочностные характеристики материала.

Количественно же получилось, что модуль упругости КМ без учета слоя составил E_C=286 МПа. Модуль упругости всего композиционного материала для данного случая составил E_C =294 МПа. Отличие модулей менее 3%, что укладывается в погрешность расчета. Учет межфазного слоя внес незначительные изменения модуля упругости всего материала при малых степенях наполнения. Однако, межфазный слой изменяет качественно картину НДС материала, сглаживая напряжения, возникающие на границе включения, уменьшая максимальные напряжения, возникающие в точке. При этом повышаются прочностные характеристики материала. Однако, вопрос влияния учета межфазного слоя для КМ с более высокой степенью наполнения требует дальнейших исследований.

Список литературы

1. В.В. Васильев. Механика конструкций из композиционных материалов. М: Машиностроение, 1988. .−271с.
2. Люкшин Б.А. Компьютерное конструирование наполненных полимерных композиционных материалов: монография // Б.А Люкшин, С.В. Панин, С.А. Бочкарева, П.А. Люкшин, Н.Ю. Матолыгина, Ю.В. Осипов; под общ. ред. Б.А. Люкшина. – Томск: Томск.гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2007.−216с.
3. Гришаева Н. Ю. Прямые и обратные задачи конструирования наполненных полимерных композиций с учетом влияния адгезии на эффективные деформационно-прочностные характеристики. Дис. канд. физ-мат. наук. Томск., 2010. 128с.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА В МЕТОДЕ АТОМАРНОЙ СТАТИКИ ДЛЯ ЗАДАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ С ГПУ-РЕШЕТКОЙ

И.Ю. Зубко, к.ф.-м.н., доцент, М.В.Симонов, студент гр. ММ09-1
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский просп., 29, Тел. (342) 219-80-67
E-mail: Stud-mmsp-mm09@yandex.ru

По сравнению с динамическими методами исследования физических свойств кристаллических материалов, метод атомарной статики является значительно более простым с вычислительной точки зрения, но отсутствие возможности контроля температуры является серьезным недостатком, ограничивающим область его применения. В работе предложен способ учета температуры при исследовании свойств монокристаллов с помощью подхода атомарной статики. Тепловые колебания атомов с некоторой заданной амплитудой А имитируются наложением на систему атомов случайных смещений с этой амплитудой при равномерном распределении направления смещений атомов в пространстве. Получение указанного распределения смещений эквивалентно построению равномерного

распределения точек по сфере. Частота этих смещений («колебаний атомов») в таком подходе рассматривается как независимый параметр, требующий идентификации. Обоснована равномерность распределения точек по сфере, построенного с помощью предложенного в работе алгоритма. Получены зависимости удельной потенциальной энергии и равновесного межатомного расстояния образцов различных размеров с ГПУ-решеткой от амплитуды А (аналога температуры). Показано, что кривые, отражающие зависимости удельной потенциальной энергии образца от температуры для ГПУ-монокристаллов различных размеров, имеют общую горизонтальную асимптоту. Зависимости параметров ГПУ-решетки и удельной потенциальной энергии от амплитуды тепловых колебаний являются монотонно возрастающими. Полученные кривые качественно верно отражают известные физические закономерности, что позволяет применять предложенный статистический подход к заданию температуры в методе атомарной статики при исследовании зависимости других физических свойств кристаллов от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-01-96033-р-Урал-а).

Список литературы

1. Зубко И.Ю., Трусов П.В. Определение упругих постоянных ГЦК-монокристаллов с помощью потенциала межатомного взаимодействия. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2011. № 1. С. 147-169.

2. Зубко И.Ю., Мелентьева О.В., Морозова В.П., Кочуров В.И. Вывод упругого закона монокристаллов металлов из потенциала межатомного взаимодействия. «Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского». – Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2011. №4. Ч.5. – С. 2181-2183.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛАМИ К ОЦЕНКЕ РАВНОВЕСНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГПУ-РЕШЕТКИ

И.Ю. Зубко, к.ф.-м.н., доцент, М.В.Симонов, студент гр. ММ09-1
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, г. Пермь, Комсомольский просп., 29, тел. (342) 219-80-67
E-mail: Stud-mmsp-mm09@yandex.ru

Материалы с ГПУ-решеткой имеют два параметра кристаллической решетки, один из которых представляет собой расстояние между слоями с одинаковой укладкой атомов, а второй — межатомное расстояние в слое. С помощью метода атомарной статики показано, что для многих металлов с ГПУ-решеткой использование потенциала Леннард-Джонса приводит к ошибкам при вычислении отношения двух межатомных расстояний, характеризующих ГПУ-решетку. В работе исследуются возможности потенциала Ми межатомного взаимодействия степенного типа при определении равновесных параметров гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки металлов. Предложено обоснование выбора безразмерных параметров (показателей степени) потенциала Ми для различных металлов. Показано, что любой паре значений показателей степени в потенциале Ми

соответствует определенное отношение параметров кристаллической ГПУ-решетки. Получены безразмерные показатели степени потенциала Ми, а также параметр размерности длины, соответствующие известным металлам с ГПУ-решеткой: титану, цинку и ряду других материалов. Установлено, что при использовании потенциала Ми варьирование двух безразмерных параметров потенциала m, n позволяет получать корректные значения равновесных параметров a, b и их отношения для любых металлических ГПУ-монокристаллов. В работе предложена процедура идентификации части параметров потенциала Ми межатомного взаимодействия и, по-видимому, впервые получены значения указанных параметров потенциала для ряда металлов с ГПУ-решеткой.

Проведено сравнение двух подходов к определению равновесных расстояний кристаллической решетки — более простой с вычислительной точки зрения силовой (равенство нулю результирующих сил на гранях образца) и энергетический (обеспечивается минимум потенциальной энергии всего образца). Показано, что оба подхода дают значения равновесных параметров решетки с отличием, составляющим менее 1%. Получена зависимость компонент тензора линейно упругих свойств от числа атомов на грани образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №11-01-96033-р-Урал-а.

Список литературы

1. Зубко И.Ю., Трусов П.В. Определение упругих постоянных ГЦК-монокристаллов с помощью потенциала межатомного взаимодействия. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2011. № 1. С. 147-169.

2. Зубко И.Ю., Мелентьева О.В., Морозова В.П., Кочуров В.И. Вывод упругого закона монокристаллов металлов из потенциала межатомного взаимодействия. «Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского». – Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2011. №4. Ч.5. – С. 2181-2183.

ДИНАМИКА ЗВУКОВЫХ ВОЛН В НАСЫЩЕННЫХ ГАЗОМ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Ситдикова Л.Ф., аспирант, Дмитриев В.Л., к.ф.-м.н., доц.
Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
453103, г. Стерлитамак, пр. Ленина, 49,
тел. (83473)-434-567
E-mail: admwell@yandex.ru

Изучение процессов распространения акустических волн в пористых средах важно как с точки зрения определения их характеристик и состава, так и с точки зрения получения сред с заданными физическими свойствами. При этом важно помнить, что тепловое взаимодействие между фазами среды может оказывать существенное влияние на распространение акустических волн.

Первая математическая модель пористой среды, состоящей из твердого тела (скелета), пронизанного длинными узкими каналами (порами), заполненными жидкостью, была изложена в [1]. Однако она была весьма идеализированной и

неполной, так как позволяла описать только характер затухания акустической волны и не объясняла другие значимые механические эффекты. Позже были разработаны несколько теоретических и полуэмпирических моделей, которые также имели весьма существенные недостатки. С их помощью не удавалось связать частотные характеристики (инерционные и диссипативные), скорость звука и его затухание с измеряемыми структурными элементами сред и физическими свойствами материалов.

Статья Х.А. Рахматуллина "Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред" [2] положила начало новому этапу развития механики многофазных сред. В ней объединились достижения, идеи и методы газодинамики, механики взаимопроникающих континуумов и реальных процессов межфазного взаимодействия.

Уравнения многоскоростного движения и тепломассообмена в многофазных средах, а также выражения для внутренних и межфазных взаимодействий в плотноупакованных зернистых, порошкообразных и пористых средах были впоследствии получены Р.И. Нигматулиным на основе пространственного осреднения [3, 4].

В сухой насыщенной газом пористой среде влияние теплообменных процессов на распространение волн исследовано в работе [5]. Указаны области частот, когда затухание волн в среде определяется в основном теплообменными процессами.

В данной работе рассматривается влажная насыщенная газовой смесью пористая среда, в которой жидкая фаза распределена внутри пористой среды в виде тонкого слоя на поверхности скелета. При описании распространения одномерных волн во влажной пористой среде примем следующие допущения: значения длин рассматриваемых волн намного больше размеров пор; скорости жидкой пленки и скелета при прохождении волны равны. В качестве характерных размеров среды примем средний радиус пор – a_0, среднюю толщину водной пленки – h_0 и среднюю полутолщину стенок пор – b_0.

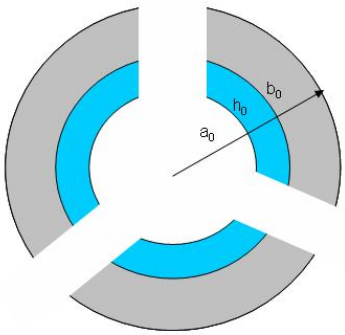


Рис. 1. Ячейка пористой среды.

Система уравнений, описывающих рассматриваемый процесс, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} + \rho_{j0} \frac{\partial \upsilon_j}{\partial x} = 0,$$

$$\rho_{g0}\frac{\partial \upsilon_g}{\partial t} = -\alpha_{g0}\frac{\partial p_g}{\partial x} - F, \qquad F = F_m + F_\mu + F_B,$$

$$\rho_{g0}\frac{\partial \upsilon_g}{\partial t} + \rho_{s0}\frac{\partial \upsilon_s}{\partial t} + \rho_{l0}\frac{\partial \upsilon_l}{\partial t} = \alpha_{s0}\frac{\partial \sigma_s}{\partial x} - (\alpha_{g0} + -\alpha_{l0})\frac{\partial p_g}{\partial x},$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{E_s}\frac{\partial \sigma_s}{\partial t} + \frac{\sigma_s}{\mu_s}, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial \upsilon_s}{\partial x}, \quad p_g = \rho_{g0}^0 B' T_g'.$$

Здесь p_g – давление в газовой фазе, α_s, α_l и α_g – объемные содержания твердой, жидкой и газовой фаз соответственно, σ_s – напряжение в скелете; F_m – сила присоединенных масс, вызванная инерционным взаимодействием фаз, F_μ – аналог силы вязкого трения Стокса, F_B – аналог силы Бассэ, проявляющейся при высоких частотах из-за нестационарности вязкого пограничного слоя около границы с твердой фазой], μ_g – динамическая вязкость газа; ρ_j, ρ_j^0, υ_j, p_j, α_j – средняя по объему и средняя по фазе плотности, скорость, давление, объемные содержания.

Дополнительным индексом (0) внизу снабжены параметры, соответствующие невозмущенному состоянию, а параметры без этого индекса выражают малые возмущения параметров от равновесного значения; верхний индекс (0) соответствует истинному значению параметра.

Для описания неоднородностей температуры произведем схематизацию структуры среды, используя ячеистую схему. При этом пористую среду, насыщенную газом, примем как систему сферических газовых пузырьков, окруженных слоем жидкости и материала скелета. Таким образом, в каждой макроскопической точке, определяемой координатой x, вводим типичную ячейку, состоящую из газового пузырька со слоем жидкости и приходящегося на него скелета. Внутри ячейки имеется распределение микропараметров, а именно температуры $T_j'(t,x,r)$ и плотности газа $\rho_g'^0(t,x,r)$, где r – микрокоордината, отсчитываемая от центра ячейки. В дальнейшем штрихами наверху снабжены микропараметры.

Распределения температур в ячейке пористой среды получим на основе системы уравнений теплопроводности:

$$\rho_{g0}^0 c_g \frac{\partial T_g'}{\partial t} = \lambda_g r^{-2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial T_g'}{\partial r}\right) + \frac{\partial p_g}{\partial t}, \quad (0 < r < a_0)$$

$$\rho_{l0}^0 c_l \frac{\partial T_l'}{\partial t} = \lambda_l \frac{\partial^2 T_g'}{\partial r^2}, \quad \left(a_0 < r < a_0 + h_0\right))$$

$$\rho_{s0}^0 c_s \frac{\partial T_s'}{\partial t} = \lambda_s \frac{\partial^2 T_s'}{\partial r^2}, \qquad (a_0 + h_0 < r < a_0 + b_0 + h_0)$$

где λ_j и c_j – соответственно коэффициенты теплопроводности и удельной теплоемкости при постоянном давлении $(j = g,l,s)$.

Граничные условия для данной системы имеют вид:

$$T_g{}' = T_l{}', \quad \lambda_l \frac{\partial T_l{}'}{\partial r} = \lambda_g \frac{\partial T_g{}'}{\partial r}; \qquad (r = a_0)$$

$$T_l' = T_s', \quad \lambda_s \frac{\partial T_s'}{\partial r} = \lambda_l \frac{\partial T_l'}{\partial r}; \qquad (r = a_0 + h_0)$$

$$\frac{\partial T_{vg}'}{\partial r} = 0, \frac{\partial g'}{\partial t} = 0 \quad (r = 0); \qquad \frac{\partial T_s'}{\partial r} = 0 \qquad (r = a_0 + b_0 + h_0).$$

Решение системы уравнений будем искать в виде затухающих бегущих волн:

$$\rho_j^0,\ \upsilon_j,\ p_j,\ a_j \cong \exp\left[i(Kx - \omega t)\right],\ T_j' = T_j(r)\exp\left[i(Kx - \omega t)\right], \quad K = k + i\delta,$$

где ω – круговая частота, K – комплексное волновое число, δ – коэффициент затухания.

На рис. 2 показаны зависимости коэффициента затухания δ и фазовой скорости C_p "быстрой" и "медленной" волн от частоты ω для системы "резина – вода – воздух".

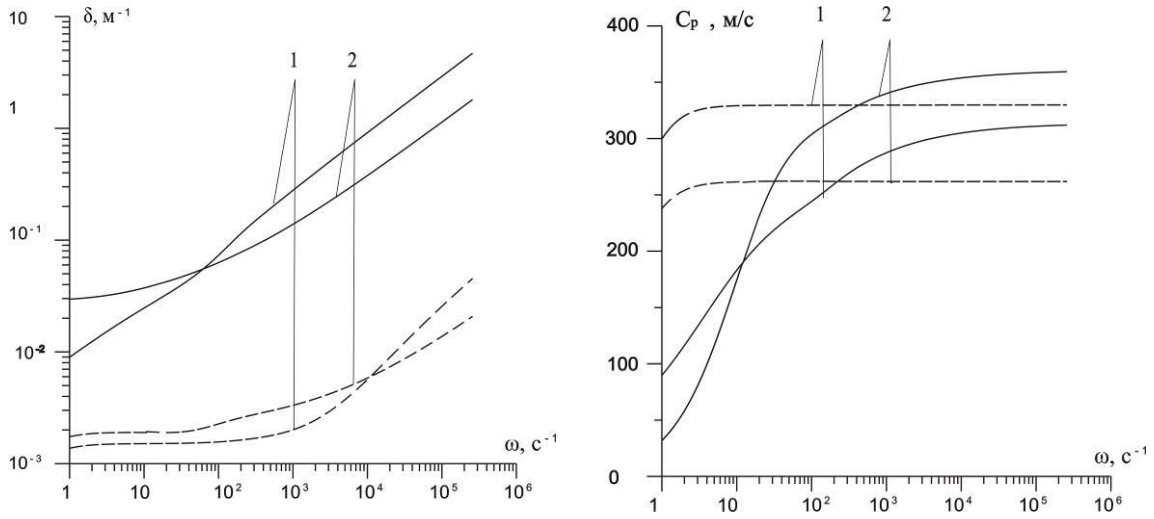


Рис. 2. Влияние водной пленки на коэффициент затухания и фазовую скорость C_p "медленной" (сплошные линии) и "быстрой" (пунктирные линии) волн. Линия 1 – жидкая фаза отсутствует $\alpha_{s0} = 0{,}2$, $\alpha_{g0} = 0{,}8$; линия 2 – $\alpha_{l0} = 0{,}07$, $\alpha_{s0} = 0{,}13$, $\alpha_{g0} = 0{,}8$.

Видно, что "утяжеление" скелета слоем воды приводит к интересным эффектам. Наличие жидкой пленки приводит к тому, что для "медленной" волны в диапазоне частот $0 \le \omega \le 60$ с$^{-1}$, а для "быстрой" волны в диапазоне частот $0 \le \omega \le 10^4$ с$^{-1}$ коэффициент затухания меньше, чем в случае "сухой" пористой среды. Это связано с тем, что водная пленка является дополнительным "балластом" для скелета и, таким образом, как бы увеличивает его массовую долю. Также из рис. 2 видно, что скорость "быстрой" волны из-за "утяжеления" скелета водой уменьшается на 68 м/с. Для "медленной" волны при частотах $0 \le \omega \le 2 \cdot 10$ с$^{-1}$ наличие водной пленки приводит к уменьшению ее фазовой скорости, а для высоких частот – к увеличению на 47 м/с по сравнению со случаем, когда водной пленки нет.

На рис. 3 представлены зависимости коэффициента затухания и фазовой скорости обеих волн от частоты для разных размеров пор среды. Линии 1 соответствуют размерам пор $a_0 = 10^{-3}$ м, $\alpha_g = 0{,}889$, $\alpha_s = 0{,}084$; линии 2 – соответствует порам $a_0 = 10^{-4}$ м, $\alpha_g = 0{,}364$, $\alpha_s = 0{,}515$.

Выявлено, что коэффициенты затухания "медленной" волны для рассматриваемых случаев отличаются приблизительно на два порядка – для более мелкодисперсной среды коэффициент затухания для соответствующих частот больше. Это объясняется тем, что при прохождении акустической волны по пористой среде она приводит газовую фазу, заключенную в ее порах, в колебательное движение, и более мелкие поры создают большее сопротивление потоку газа, чем крупные.

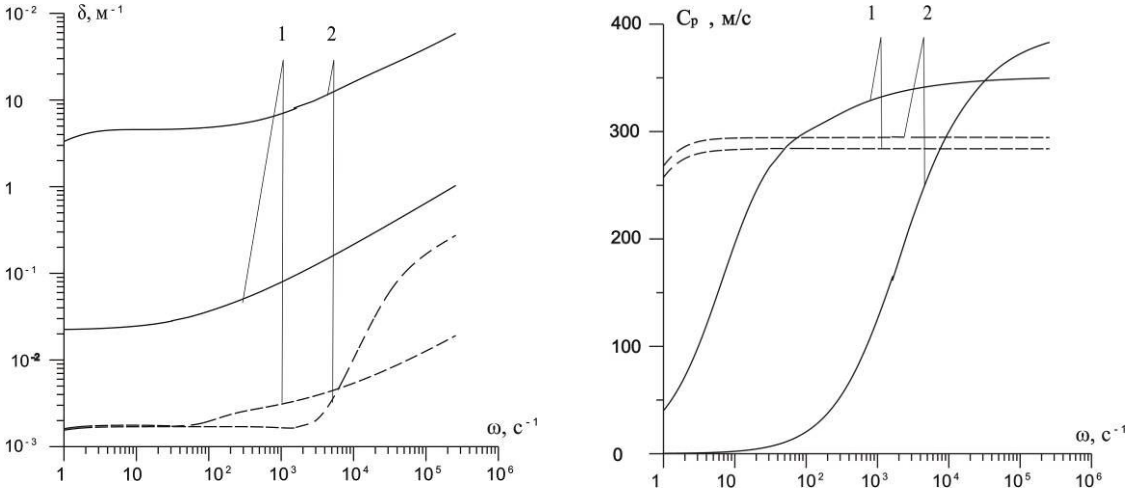


Рис. 3. Зависимость фазовой скорости C_p и коэффициента затухания δ "медленной" (сплошные линии) и "быстрой" (штриховые линии) волн от частоты ω для системы "резина – газовая смесь" (характерные размеры среды: линии $1 - a_0 = 10^{-3}$ м , линии $2 - a_0 = 10^{-4}$ м).

По результатам расчетов можно сделать следующие выводы. В зависимости от характерных размеров пор среды и диапазонов частот, на распространение акустических волн основополагающее влияние могут оказывать теплообменные процессы.

Проанализировав толщины слоев водной пленки можно заключить, что они сильно влияют на затухание и скорость "быстрой" волны: для меньших толщин пленки коэффициент затухания для соответствующих частот больше, соответственно скорость "быстрой" волны меньше. Скорость "медленной" волны изменяется при этом незначительно.

По проведенным исследованиям можно также заключить, что параметры материала скелета пористой среды влияют в основном лишь на затухание и скорость "быстрой" волны, в то время как параметры "медленной" волны зависят от них очень незначительно. С ростом плотности и модуля упругости материала скелета уменьшается затухание "быстрой" волны и увеличивается скорость ее распространения.

Список литературы

1. Crandall I.B. Theory of Vibrating System and Sound. N.Y.: D. Van Naostrand, 1927. – 172 p.
2. Рахматуллин Х.А. Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред. // ПММ, 1956, т. 20, № 2, с. 184-195.
3. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. – 464 с.

4. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978. – 336 с.
5. Шагапов В.Ш., Хусаинов И.Г., Дмитриев В.Л. Распространение линейных волн в насыщенных газом пористых средах с учетом межфазного теплообмена // ПМТФ. 2004. Т. 45. № 4. – С. 114-120.

МНОГОУРОВНЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УДАРНЫХ ВОЛН

Скрипняк В.В., аспирант, Ваганова И.К., аспирант, Скрипняк В.А., д. ф.-м. н., проф.
Томский государственный университет
634050 г. Томск, Ленина, 36,
Email: natali.skrp@mail.ru

В настоящее время многоуровневый подход интенсивно развивается для прогнозирования физико-механических свойств новых материалов.

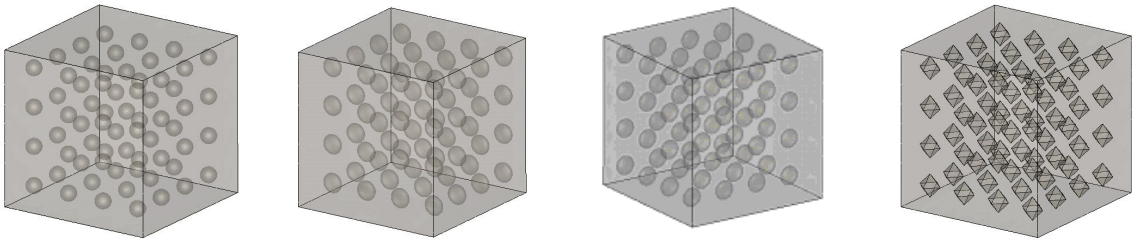
В данной работе обсуждаются подходы к решению проблем построения вычислительных многоуровневых моделей для прогнозирования процессов деформации и динамического разрушения в оксидных керамических материалах с учетом их структуры.

Рассмотрены особенности применения многоуровневого подхода для моделирования динамических воздействий на хрупкие материалы с гетерогенной структурой. Процессы деформации и повреждения на сопряженных структурных уровнях, как правило, имеют существенно различающиеся характерные времена релаксации. При описании процессов релаксации на более высоком структурном уровне предлагается учитывать интегральный результат протекания процессов на более низком уровне. В этом случае удобно использовать для описания структурных изменений не кинетические, а эволюционные уравнения.

В работе представлены результаты двухуровневого моделирования процессов деформации и повреждения и разрушения оксидных керамических материалов с поровыми структурами, а также керамических композиционных материалов [1-4]. Показано, что процесс фрагментации керамики при ударно-волновых воздействиях кластеры наноразмерных пор в керамических материалах являются центрами зарождения повреждений. При ударно-волновом нагружении керамических материалов наличие кластеры наноразмерных пор приводит к существенному снижению величины предела упругости Гюгонио.

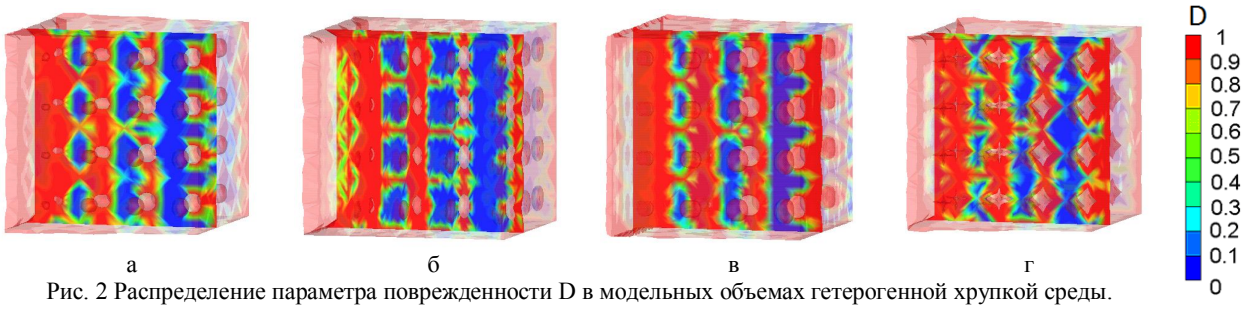
На рисунке 1 показано распределение пор в модальных объемах материала. Рассматривались модельные объемы с равномерным распределением пор сферической формы (а), эллипсоидной формы (b/a ~0.5) – (б), (b/a ~2) – (в), ромбоэдрической формы (b/a ~0.57) – (г).

На рисунке 2 показано распределение параметра поврежденности D в модельных образцах с поровыми структурами после нагружения плоской ударной волной с амплитудой 7,5 ГПа. Интегральная пористость для всех модельных объемов составляла 5%.



а б в г

Рис. 1 Распределение пор в модельных объемах материала



а б в г

Рис. 2 Распределение параметра поврежденности D в модельных объемах гетерогенной хрупкой среды.

Развитие повреждений проходит преимущественно в направлении, ортогональном направлению распространения ударной волны. Для ромбоэдрических пор области повреждений ориентированы под углами к направлению распространения ударной волны.

Вершины эллипсоидных и ромбоэдрических пор при гидростатическом сжатии являются концентраторами напряжений, которые обуславливают пространственную ориентацию зон с повреждениями.

Наличие эллипсоидных и ромбоэдрических пор приводит к существенному увеличению скорости накопления повреждений. Ориентация осей эллипсоидных пор относительно нормали к фронту ударной волны влияет на конфигурацию волн разгрузки и формирование поля напряжений вокруг пор за фронтом ударной волны. Скорости деформации конденсированной фазы в зоне концентраторов возрастают более чем на порядок. Возникающие градиенты поля напряжений способны как увеличить, так и уменьшить скорость развития повреждений. В условиях интенсивного динамического нагружения наличие пор в структуре хрупких материалов приводит к изменению механизма разрушения и возникновению неоднородного поля скоростей деформации.

Механический отклик хрупких гетерогенных материалов в широком диапазоне скоростей нагружения зависит от структурных факторов, к которым относятся пористость, размеры, форма и ориентация несферических пор.

Результаты моделирования объясняют ранее экспериментально наблюдавшиеся эффекты разброса прочностных и кинетических параметров разрушения в конструкционных керамических материалах.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии на кинетику повреждения не только формы пор, но и ориентации несферических пор относительно фронта ударной волны при одинаковой пористости и характерных размерах пор.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-01-00805) и Министерства образования и науки Российской Федерации, Соглашения 14.B37.21.0441 и 14.132.21.1700.

Список литературы

1 Скрипняк Е.Г., Скрипняк В.А., Козулин А.А., Скрипняк В.В. // Изв. ВУЗов. Физика. 2010. Т. 53. № 12/2. - С. 213-218.
2 Скрипняк Е.Г., Скрипняк В.А., Кульков С.С., Коробенков М.В., Скрипняк В.В. // Вестник Томского гос. университета. Математика и механика. 2010. Т.11. № 3. - С. 94- 101.
3 Skripnyak V.A., Skripnyak E.G., Pasko E.G., and Skripnyak V.V. // Physics of Extreme States of Matter-2010. Ed. V.E. Fortov, B.S. Karamursov, A.I. Temrokov et.al. Chernogolovka. 2010. – P.64-67.
4. Skripnyak V.A., and Skripnyak E.G. // Proc. Int. Conference "Shock Wave in Condensed Matter", Saint-Petersburg - Novgorod, 5-10 September, 2010. С. 319-322.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Скрипняк В.В., аспирант, Ваганова И.К., аспирант, Скрипняк В.А., д. ф.-м. н., проф.
Томский государственный университет
634050 г. Томск, Ленина, 36,
Email: natali.skrp@mail.ru

В настоящее время для прогнозирования физико-механических свойств материалов в экстремальных условиях нагружения интенсивно развивается многоуровневый подход компьютерного моделирования.

Физико-механические свойства материалов оцениваются по результатам компьютерного моделирования процессов деформации, эволюции структурно-фазовых превращений в модельных представительных объемах гетерогенных сред, протекающих при заданных внешних воздействиях.

Механическое поведение конструкционных керамических материалов определяется процессами развития повреждения на микро и мезоскопическом уровнях.

В данной работе многоуровневый подход [1,2] применяется для прогнозирования процессов высокоскоростной деформации и динамического разрушения хрупких гетерогенных сред.

Представленные результаты 3D компьютерного моделирования процессов деформации, развития повреждений и разрушения модельных структурированных объёмов оксидных нанокомпозитов при ударно-волновых воздействиях свидетельствуют о влиянии кластеров структурных элементов материала на механические свойства и протекание процессов фрагментации.

Показана возможность учета экспериментальных данных о микроструктуре опытных образцов нанокомпозитов Al_2O_3 - ZrO_2 на иерархических масштабных уровнях (нано-, микро, мезо-, макро-) при создании модельных структурированных представительных объемов керамических материалов.

В данной работе представлены результаты численного исследования процессов развития повреждений и фрагментации модельных объемов композиционных материалов с 5, 10 и 15 % объемного содержания упрочняющих частиц с субмикронными размерами при нагружении ударными импульсами с амплитудами до 10 ГПа. Модели структурированных элементарных объемов были созданы с учетом распределения пор по размерам, наличия кластеров наноразмерных пор и агломератов упрочняющих частиц на мезоскопическом уровне.

Разрушение керамических нанокомпозитов при ударно-волновых воздействиях рассматривается как результат зарождения и роста трещин на микроскопическом и мезоскопическом уровнях. Образование сдвиговых микротрещин на микроскопическом уровне, в объеме материальных частиц матрицы или упрочняющих частиц, составляющих модельный объем, описывалось в рамках модели повреждаемых сред.

Совокупность разрушенных частиц матрицы, образующих плоское скопление, может интерпретироваться как зарождение трещины на мезоскопическом уровне.

Кооперативное движение материальных частиц, граничащих со скоплениями разрушенных частиц, приводит к росту мезоскопических трещин в области взаимодействия волн разгрузки.

Результаты моделирования подтверждают предположение о том, что вязкость разрушения композита в условиях высокоскоростной деформации обусловлена изменением удельной энергии при распространении трещины вокруг упрочняющих частиц, изменением удельной энергии при интеркристаллитном разрушении матрицы, изменением удельной энергии вследствие соединения краев трещины упрочняющими частицами.

Моделировались условия нагружения модельного объема в зоне откольного разрушения при взаимодействии волн разгрузки. Моделирование выполнено с использованием метода SPH.

На рисунке 1а представлена фрагментация модельного 3D объема керамического композита с размерами 7,5 х 7,5 х 2 мкм^3 в зоне откольного разрушения.

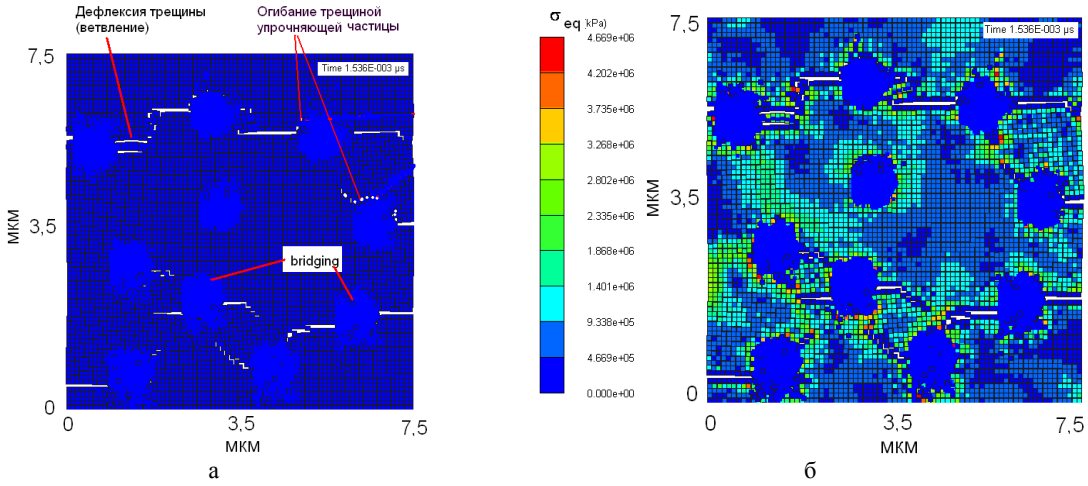


Рис. 1 Фрагментация в зоне откольного разрушения керамического композиционного материала

Распределение интенсивности сдвиговых напряжений в наноструктурной матрице композита показано на рисунке 1б.

Обнаружено, что при воздействии ударных импульсов до 6 ГПа не происходит зарождения повреждений вблизи фазовых границ наноструктурной Al_2O_3 матрицы и упрочняющих частиц с размерами 100 - 500 нм. Зарождение повреждений происходит вблизи кластеров нанопор и пор наибольших размеров – микро- и мезоскопических пор.

При амплитудах ударных импульсов, не превышающих величину макроскопического предела упругости Гюгонио керамических нанокомпозитов, фрагментация происходит в зоне взаимодействия волн разгрузки в условиях высокоскоростного растяжения.

Размеры фрагментов, формирующихся в зоне откола, уменьшаются пропорционально скорости деформации. Размеры фрагментов существенно превышают размеры материальных частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-01-00805) и Минобрнауки РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Гос. Соглашение № 14.132.21.1700 от 01.10.2012 г.).

Список литературы

1 Скрипняк Е.Г., Скрипняк В.А., Козулин А.А., Скрипняк В.В. // Известия ВУЗов. Физика. 2010. −Т. 53. − № 12/2. − С. 213−218.

2 Скрипняк Е.Г., Скрипняк В.А., Кульков С.С., Коробенков М.В., Скрипняк В.В. // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2010. −Т.11. −№ 3. − С. 94−101.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧЕЛОВЕКА С КОМПЬЮТЕРОМ НА ЕСТЕТСТВЕННОМ ЯЗЫКЕ

Д.А. Суранова, аспирант
Алтайский государственный университет,
656049, г. Барнаул, пр. Ленина,61, тел.(3852)-367018
E-mail: daria@suranova.ru

Персональные компьютеры в настоящее время активно используются как связующее звено между сложной вычислительной системой и человеком. Оператор - это человек, обладающий навыками работы с системой и занимающийся вводом и обработкой данных. Посредством программного интерфейса оператор отправляет запросы и получает результат. В процессе такого взаимодействия важными факторами являются:

- время, необходимое на формирование запроса к системе и получение ответа;
- количество ошибок, допускаемых при вводе данных;
- удобство использования системы, т.е. доступность и интуитивная понятность совершаемых действий;
- получение ожидаемого результата в наглядном виде.

Для большинства современных автоматизированных систем расчета главной задачей является получение правильного результата за разумное время, и далеко не все приложения, используемые для работы с такими системами, обладают вышеперечисленными свойствами [1]. В связи с этим операторы, работающие с

такими приложениями, испытывают неудобства и иногда допускают ошибки. Проблема актуальна в современных биллинговых системах, используемых для ежемесячного расчета платы за жилищно-коммунальные ресурсы.

Прогресс в области речевых технологий позволяет использовать голосовые решения в управлении сложными интеллектуальными системами. При этом для обеспечения взаимодействия оператора с ПК можно применить привычные средства коммуникации, минимизировав тем самым неудобства в работе и уменьшить вероятность ошибок. В данном докладе рассматривается пример использования речевых технологий для проектирования интерфейса ввода показаний по приборам учета в биллинговой системе. В рамках исследования была создана модель программы в виде интернет-сайта, в качестве системы синтеза и распознавания речи использованы сервисы Google[2].

Форма для внесения показаний по индивидуальным приборам учета используется ежемесячно, и ее оптимизация с применением речевых возможностей облегчит работу пользователям вычислительной системы. При занесений показаний в форму для каждого лицевого счета абонента указывается тип показания (начальное, конечное или разность) и величина показания. Показаний для каждого лицевого счета может быть одно, два или три. Работа по вводу показаний в форму может быть реализована в виде произнесения последовательности фраз, имеющих определенную структуру. В структуре будет объявлена информация о номере лицевого счета и его показаниях. Фраза должна содержать ключевые слова и значения справочных слов[3]. Ключевые слова должны делить фразу на смысловые части, а значения справочных слов определять величину введенных данных.

Последовательность для формы ввода показаний выглядит следующим образом:

КС«лицевой»_ЗС«лицевой счет»_КСТ_З [_КСТ_З][_КСТ_З], где

КС – ключевое слово,

ЗС – значение соответствующего справочника,

_ – символ-разделитель, например, пробел,

КСТ – одно из ключевых слов «начальное», «конечное» или «разность»,

З – значение показания (положительное число).

В квадратные скобки заключены необязательные выражения.

Для формы ввода показаний последовательность может быть такой:

лицевой_1234_начальное_5_конечное_6

или такой:

лицевой_2345_разность_3.

Для реализации программного модуля были использованы несколько структур в базе данных. Основные структуры: «Данные», «Ключевые слова», «Верификация». Вспомогательные структуры: «Настройки», блок навигации по страницам («Страницы», «Переходы по страницам», «Формы») и набор справочников. В структуру «Данные» в процессе распознавания последовательно помещаются отдельные слова, разделенные специальным символом. Разбор текста осуществляется с использованием регулярных выражений. При заполнении этой структуры происходит анализ слов, и по каждому из них определяется набор признаков. Ключевые слова используются как вспомогательные и в структуру не заносятся. Для каждого слова из справочника записывается его значение и определяется ключевое слово, к которому оно относится, а для некоторых происходит проверка наличия в соответствующем справочнике такого значения и

ставится признак (найден/не найден). Необходимость сверки со справочником определяется признаком ключевого слова. Правильное написание некоторых значений справочников необходимо проверить – за это отвечает признак сверки со справочниками. В случае если он установлен, будет производиться поиск введенного наименования в справочнике. Если запись не будет найдена, то слово введено с ошибкой, и система предложит повторить ввод, в качестве подсказки определив наиболее похожие значения справочника. Получив от пользователя правильное значение для всех элементов, на экран выводится заполненная форма показаний по приборам учета. После подтверждения информация сохраняется в базу данных.

Алгоритм и технологию хранения данных, разработанные и рассмотренные в рамках доклада, можно использовать для построения диалоговых интерфейсов в биллинговых системах. В общем случае схема взаимодействия с пользователем выглядит следующим образом (рис.1):

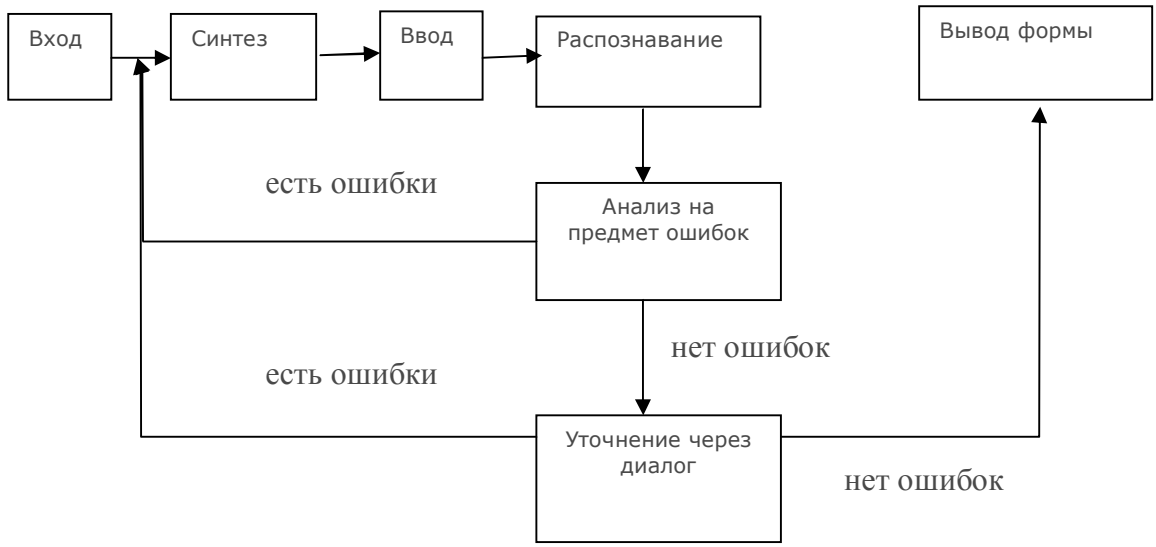


Рис. 1

Список литературы:

1. Аверилл М. Лоу, В.Дэвид Кельтон. Имитационное моделирование – Спб.:Питер, 2004.
2. Jonathan Strickland. Expert Stuff: Google's Mike Cohen [электронный ресурс] – Режим доступа: http://computer.howstuffworks.com/mike-cohen-google.htm
3. Батура Т.В. К вопросу об анализе текстов на естественном языке// Новые информационные технологии в науке и образовании / Т.В. Батура, О.Н. Еркаева, Ф.А. Мурзин. – Новосибирск, 2003. с. 7–58.

ИНЖЕНЕРИЯ ДЕФЕКТНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В КРИСТАЛАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Д.М. Фреик, д.х.н., проф., Т.А. Паращук, асп., Р.И. Грицак, студ.
Физико-химический институт,
Прикарпатський национальный университет имени Василия Стефаника,
ул. Шевченка, 57,76018, г. Ивано-Франковск, Украина
E-mail: taras-parashchuk@i.ua

Главной причиной повышенного интереса к полупроводникам типа $A^{II}B^{VI}$ является их широкое применение как в практической деятельности, так и в модельных исследованиях. В частности, халькогениды цинка применяются в полупроводниковой и квантовой электронике - солнечных батареях и детекторах X- и γ-излучения, лазерах, приемниках инфракрасного излучения и др.. Основные рабочие характеристики всех вышеперечисленных приборов определяются энергетическими характеристиками материалов, на которые значительное влияние имеет дефектная подсистема. Управление концентрацией собственными точечными дефектами (вакансиями металла и халькогена) позволит получать материалы с заданными свойствами.

За счет своей кристаллической структуры экспериментальные исследования цинк халькогенидов связанные с рядом проблем: высокой себестоимости материалов, сложности проведения синтеза, отсутствием необходимого оборудования для эксперимента, и тому подобное. Поэтому все более использованными в данном плане есть теоретические расчетные исследования. Среди которых плотное место занимают методы компьютерной квантовой химии. Это связано с тем, что с каждым днем возрастает мощность электронных вычислительных машин, увеличивается качество алгоритмов расчетов: это приводит к расширению круга задач, которые доступны для исследования. Возрастает, также, доля практических задач, решаемых с помощью расчетных методов.

Однако, несмотря на длительные научные исследования, проблема изучения энергетических параметров дефектов для ZnTe, ZnSe, ZnS является актуальной и сегодня. При вычислениях такого плана часто возникают проблемы непригодности уже созданных алгоритмов расчета к другим объектам, наличии больших погрешностей, необходимости в мощной компьютерной технике. Поэтому, важным есть поиск альтернативных подходов, что и является задачей данной работы, которая посвящена квантово-химическим расчетам структуры и энергии образования собственных точечных дефектов типа в решетке ZnTe, ZnSe, ZnS (вакансий цинка V_{Zn} и вакансий халькогена $V_{Te, Se, S}$).

Структурные и электронные параметры вакансий цинка и теллура рассчитаны методом функционала плотности. Для вычислений использовали кластерное приближение: из объема кристалла был выбран ограничений фрагмент, в котором исходные положения атомов соответствуют их положению в узлах реальной кристаллической решетки. Все расчеты проводились с помощью программного пакета Firefly (pcgames) [1]. Волновые функции атомов описывались базисным набором B3LYP [2], использование которого позволяет достаточно точно рассчитывать энергии химических связей в кристаллических структурах.

В качестве исследуемой модели например был выбран 29-атомный фрагмент кристаллической решетки ZnX (X = Te, Se, S), общая формула которого $Zn_4C_6H_6X_{13}$. Для насыщения предельных связей использовались шесть лигандов состав HCX_2 (рис. 1), которые устранили искажения электронной структуры, вызванные неспаренными электронами на поверхности кластера.

Построение компьютерной модели вакансии осуществлялась посредством удаления из узла кластера соответствующего атома: Zn в случае V_{Zn} или Te в случае V_{Te} (для теллурида цинка). Длина связи Zn-Te в кластере выбиралась равной 2,64 А, при этом постоянная решетки отвечала постоянной решетки объемного кристалла ZnTe - 6,01 А.

В результате расчета были получены энергии, необходимые для образования кристалла ZnTe из составляющих атомов для сфалеритнои модификации. Для учета начальных условий расчета, полученное значение общей энергии Т необходимо уточнить по формуле [2]:

$$E_{tot} = T - \sum E_{ел} + \sum ДН_{ат}, \quad (1)$$

где ДЕ - энергия, необходимая для образования кластера; Т - общая энергия системы, $E_{ел}$ - электронная энергия атомов, составляющих систему, $ДН_{ат}$ - энергия атомизации атомов. Общая и электронная энергия системы бралась из результатов расчета, а все остальные величины - с справочных материалов.

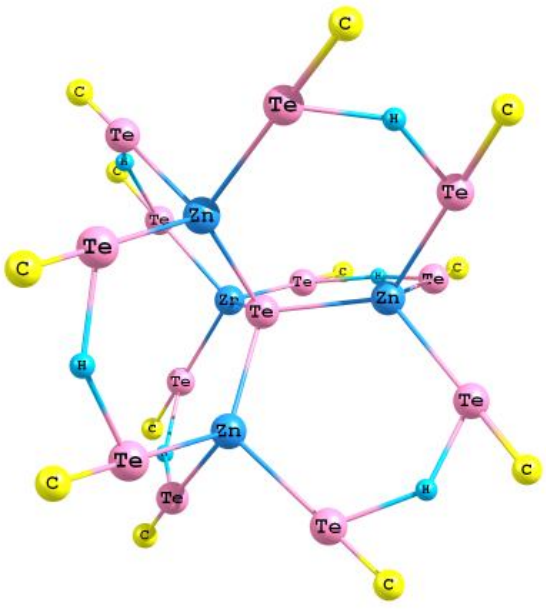


Рис. 1. Модель кластера $Zn_4Te_{13}C_{12}$

Для расчета структуры дефекта проводилась полная градиентная оптимизация геометрических характеристик кластера (длины связей, валентные и торсионные углов) в пределах первой координационной сферы. Данный подход позволяет определить релаксацию кристаллической решетки в области дефекта с учетом влияния кристаллического поля окружения.

Энергию формирования дефекта E_{def} рассчитывали как разницу полной квантово-механической энергии E_{tot} при наличии дефекта кластера и кластера с бездефектной структурой. Причем, число дополнительных атомов углерода и

атомов водорода, которые замыкают оборванные связи должно совпадать в обоих случаях:

$$E_{def} = E_{tot} - E_{tot}(defect).$$

В результате расчета было получено энергий образования вакансий металла и халькогена. Значение энергии рассчитаные для ZnTe: вакансия цинка - 2,25 эВ, вакансия теллура - 2,84 эВ.

Список литературы

1. Granovsky, PC GAMESS version 7.0, http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.htmlJ.
2. David C. Young. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. 2001 John Wiley & Sons, Inc. P. 370.
3. Редкол.: Зефиров Н.С. (гл. ред.) и др., *Химическая енциклопедия: в 5 т.: т. 5,* Триптофан – Ятрохимия Москва, Большая Российская енцикл., 1995, 458 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАПОЛНЕНИЯ ЗАКОЛОННОГО ПРОСТРАНСТВА СКВАЖИНЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Халитова Э.Г., аспирант, Белоусов А.О., магистрант
ФГБОУ ВПО УГНТ, г.Уфа, ул.Космонавтов,1, http://www.rusoil.net,
E-mail: X_elvina2005@mail.ru

Анализ литературных материалов по качеству крепления скважин показывает, что нарушение герметичности крепи происходит как на начальных стадиях твердения тампонажных композиций, так и в более поздние сроки. Каналы, образовавшиеся в цементном камне, либо на контактных зонах «цементный камень→обсадная колонна», «цементный камень→порода», служат проводниками пластовых флюидов.

Несмотря на постоянное совершенствование техники и технологии строительства скважин, на Бованенковском НГКМ межколонные перетоки остаются распространенным видом осложнений (инцидентов). Для выявления причин возникновения межколонных давлений проанализировано более 70 скважин месторождения, законченных строительством в 2008-2012 гг.

Для предотвращения газопроявлений при цементировании обсадных колонн протестированы рецептуры тампонажных растворов с повышенной герметизирующей способностью.

Использован экспериментальный стенд, позволяющий исследовать процесс герметизации заколонного пространства в первой приближенной модели цементного кольца в заколонном пространстве; собрать модель любой длины с подачи под давлением пластового флюида (газ, жидкость) в любом месте затрубного пространства и контроля давлений на любом участке секции; получить искусственные каналы и трещины в цементном камне, его контакте с колонной и оценить возможности применения композиции для их изоляции. Стенд состоит из соединенных между собой муфтами отрезков насосно-компрессорных труб (рисунок 1).

После приготовления тампонажного раствора и подбора длины модели ствола проводилась закачка его в секции труб установки с последующим ОЗЦ продолжительностью 24 часа. Затем к нижнему отводу 7 подводился газ, и создавалось избыточное давление с записью показаний манометров 1, 2, 3, 4, характеризующих прорыв газа по времени на всю длину секции.

На начальном этапе изучены герметизирующие способности портландцементного камня без добавок. Результаты оценки герметичности камня приведены в таблице 1.

Проведенный эксперимент показал, что герметизирующая способность цементного камня невелика. Отметим, что после механического воздействия на установку цементный камень достаточно быстро начал пропускать давление, что объясняется низкой удароустойчивостью цементной крепи.

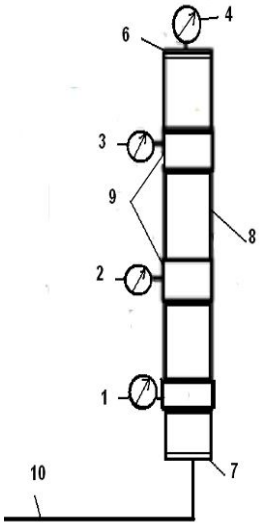


Рис. 1 - Схема экспериментальной установки
где 1, 2, 3, 4, 5 - манометры; 6 - верхняя крышка; 7 - нижняя крышка, 8 - труба (с исследуемым составом), 9 - соединительные муфты; 10 – труба для подвода газа

Таблица 1

Герметизирующая способность портландцементного камня

Состав тампонаж-ного материала	Время начала испытания после затворения, час	Время фильтрации газа, час	Давление на манометрах, МПа				
			на входе	1	2	3	4
Тампонаж-ный портланд-цемент	24,0	1,0	0,70	0,48	0,46	0,43	0,30
		2,0	0,70	0,48	0,47	0,43	0,35
	48,0	Механическое воздействие					
		0,5	0,70	0,58	0,57	0,57	0,55
		1,0	0,70	0,59	0,59	0,58	0,56

		1,5	0,70	0,61	0,61	0,60	0,58
Тампонаж-ный портланд-цемент + 0,5% базальто-вой фибры	24,0	1,0	0,70	0,55	0,53	0,52	0,50
		2,0	0,70	0,57	0,53	0,53	0,51
	48,0	Механическое воздействие					
		0,5	0,70	0,52	0,46	0,42	0,41
		1,0	0,70	0,54	0,48	0,43	0,41
		1,5	0,70	0,56	0,52	0,48	0,43
	72,0	Механическое воздействие					
		0,5	0,70	0,51	0,48	0,45	0,40
		1,0	0,70	0,52	0,49	0,46	0,40
		1,5	0,70	0,53	0,50	0,47	0,41
Тампонаж-ный портланд-цемент + 1,0% базальто-вой фибры	24,0	1,0	0,70	0,51	0,50	0,49	0,48
		2,0	0,70	0,52	0,51	0,51	0,49
	48,0	Механическое воздействие					
		0,5	0,70	0,51	0,49	0,48	0,47
		1,0	0,70	0,51	0,50	0,48	0,48
		1,5	0,70	0,51	0,50	0,49	0,48
	72,0	Механическое воздействие					
		0,5	0,70	0,50	0,49	0,48	0,47
		1,0	0,70	0,51	0,49	0,48	0,47
		1,5	0,70	0,51	0,49	0,49	0,47

С целью увеличения удароустойчивости цементного камня рекомендуется применять дисперсное армирование волокнистой арматурой.

Одним из вариантов может быть добавление в цементный раствор базальтовой фибры.

Базальтовая фибра представляет собой короткие отрезки базальтового волокна предназначенные для дисперсного армирования вяжущих смесей, типа бетона в строительстве.

Диаметр волокна от 20 мкм до 500 мкм. Базальтовая фибра производится из расплава горных пород типа базальта.

Результаты оценки герметичности портландцементного камня с добавлением 0,5% и 1% базальтовой фибры представлены в таблице 1, откуда видно, что добавление 0,5% базальтовой фибры повысило удароустойчивость цементного камня. Также была замечена гидратация цементного камня после 48 и 72 часов ОЗЦ.

Добавление более 0,5% фибры хоть и повышает устойчивость цементного камня к механическим нагрузкам, но заметно ухудшает прокачиваемость раствора (рисунок 2).

Результаты экспериментов показали, что добавка фибры повышает сопротивление цементного камня газопрорыву даже после внешних воздействий, имитирующих работу инструмента при углублении скважины.

Стоит отметить, что с увеличением концентрации фибры скорость нарастания давления при прохождении газа при перепаде давления 1,75 МПа/м через цементный камень, полученный из раствора с В/Ц=0,5, через 24 часа ОЗЦ, составила для камня из чистого цемента 0,6 МПа/м·час. Для камня из цемента с добавкой 0,5% базальтовой фибры - 0,48 МПа/м·час, а для камня из цемента с добавкой 1,0% фибры - 0,40 МПа/м·час.

Когда через 24 часа зацементированная колонна подверглась внешнему механическому воздействию скорость нарастания давления при миграции газа, при тех же условиях составила: 1,12; 0,48 и 0,41 МПа/м·час соответственно.

Повторное механическое воздействие через следующие 24 часа показало, что скорость нарастания давления при миграции газа, при тех же условиях составила: 1,3; 0,47 и 0,39 МПа/м·час соответственно.

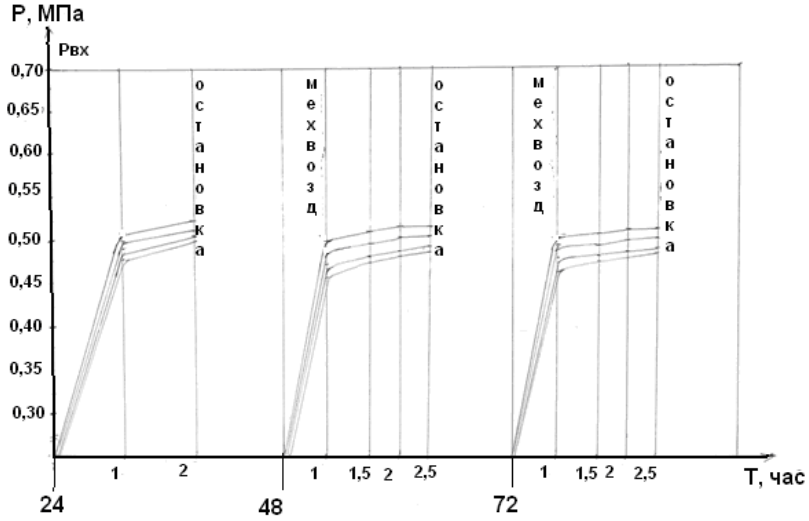


Рис. 2 Герметичность портландцементного камня с добавлением 1% базальтовой фибры в динамике

Полученные результаты свидетельствуют о том, что добавка базальтовой фибры в цемент привела к снижению начальной газопроницаемости крепи скважины, а также снизила уязвимость крепи скважины к механическим воздействиям. При этом повторное механическое воздействие не привело к дополнительному нарушению герметичности крепи, что может свидетельствовать и о некотором эффекте «самозалечивания» цементного камня.

ГЕНЕРАЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В МОДЕЛЯХ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ГЦК-МЕТАЛЛОВ, ОСНОВАННЫХ НА КОНЦЕПЦИИ УПРОЧНЕНИЯ И ОТДЫХА

Черепанов Д.Н., к.ф.-м.н., доц., Барбакова Е. А., ст.препод., Старенченко В.А. д.ф.-м.н., проф.
Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия
E-mail: d_n_ch@mail.ru

Исследования уравнений баланса деформационных порогов, описывающих динамическое равновесие процессов образования и аннигиляции новых, показало, что на линии дислокации быстро устанавливается некоторая стационарная

плотность элементарных порогов, длины которых равны модулям векторов Бюргерса пересекающихся дислокаций. В силу симметрии кристалла, число образующихся вакансионных и межузельных порогов одинаково. Движущиеся винтовые сегменты оставляют за собой цепочки точечных дефектов, которые распадаются на межузельные атомы, моновакансии и бивакансии. При достаточно низких температурах цепочки деформационных вакансий могут сохраняться в течение времени, большего, чем время испытания, однако с повышением температуры деформирования одна шестая часть цепочки распадается на моновакансии, а остальная – на бивакансии.

В случае термически активируемого процесса пересечения порогов кинетика порогов исследовалась при помощи системы уравнений Хирша-Мотта [1]. Основным результатом этого исследования была величина стационарной плотности порогов, пропорциональная плотности дислокаций ρ в степени 0,5. Для интенсивностей накопления деформационных точечных дефектов в процессе термоактивируемой деформации сдвига были получены следующие выражения [2]

$$\frac{\partial c_i}{\partial a} = 6{,}1 \cdot 10^{-3} b\sqrt{\xi\rho}\,,\ \frac{\partial c_{1\upsilon}}{\partial a} = \frac{1}{12\sqrt{2}} b\sqrt{\xi\rho}\,,\ \frac{\partial c_{2\upsilon}}{\partial a} = \frac{5}{12\sqrt{2}} b\sqrt{\xi\rho}\,. \qquad (1)$$

Здесь: a - сдвиговая деформация; c_i, $c_{1\upsilon}$, $c_{2\upsilon}$ - концентрации межузельных атомов, моновакансий и бивакансий, соответственно; b - модуль вектора Бюргерса; ξ - доля дислокаций «леса», пересекаемого движущимися сегментами.

Термактивируемая деформация является лишь небольшой частью общей сдвиговой деформации, так как после потери устойчивости дислокационного сегмента, способного к размножению по механизму Франка – Рида, дислокационный источник испускает серию ускоренно расширяющихся дислокационных петель. Пересечение дислокаций «леса» в случае ускоренного движения не требует термической активации. В результате потери устойчивости сегментом - источником после достижения критической конфигурации возникает локальное динамическое напряжение τ_{dyn}, которое производит работу по преодолению препятствий и волочению порогов.

Под действием динамического напряжения τ_{dyn} генерация точечных дефектов происходит с интенсивностями [3]

$$G_i = \frac{\partial c_i}{\partial a} = \frac{8\,\tau_{dyn}}{G},\ G_{1\upsilon} = \frac{\partial c_{1\upsilon}}{\partial a} = \frac{1}{6}\frac{8\,\tau_{dyn}}{G},\ G_{2\upsilon} = \frac{\partial c_{2\upsilon}}{\partial a} = \frac{5}{6}\frac{8\tau_{dyn}}{G}\,. \qquad (2)$$

Здесь: $\tau_{dyn} = \alpha_{dyn} G b \rho^{1/2}$, α_{dyn} - параметр, зависящий от скорости движения винтовых сегментов и от геометрии заметаемой ими площади, G - модуль сдвига. Межузельные атомы генерируются также интенсивно, как и вакансии. Предполагается, что дислокационные сегменты движутся с некоторой постоянной скоростью, не зависящей от дислокационной структуры.

Пусть в некоторый промежуток времени N дислокационных источников в единице объёма испускают по n дислокационных петель, заметающих площадь S_D, тогда происходит сдвиговая деформация $da = S_D b\, n\, N$. За этот же промежуток времени будет сгенерировано $n\, N\, dn_k$ точечных дефектов k - го вида, $k = i, 1\upsilon, 2\upsilon$, что соответствует увеличению их концентрации на $dc_k = dn_k b^3\, n\, N$. Приравнивая

суммарную энергию $\sum_k U_k^f dn_k \approx \sum_k w_k U_k^f \cdot \sum_k dn_k$ ($w_i = 1/2$, $w_{1\upsilon} = 1/12$, $w_{2\upsilon} = 5/12$) точечных дефектов к работе напряжения необходимой для волочения порогов $\tau_j b S_D^s$ в процессе заметания винтовыми сегментами площади S_D^s, получаем $dn_k = w_k \tau_j b S_D^s \Big/ \sum_k w_k U_k^f$.

Следовательно, генерация точечных дефектов происходит с интенсивностями

$$G_k = \frac{S_D^s}{S_D} \frac{w_k \tau_j b^3}{\sum_k w_k U_k^f} \approx \frac{S_D^s}{S_D} \frac{4 w_k \tau_j}{G} = w_k \frac{S_D^s}{S_D} c_j b . \qquad (3)$$

Здесь: τ_j - напряжение необходимое для волочения порогов; c_j - стационарная плотность порогов на винтовых сегментах; U_i^f и U_υ^f - энергии образования межузельного атома и вакансии, соответственно. Учитывается, что работа $\tau_j b dS_D^s$ по волочению порогов винтовыми сегментами, заметающими площадь dS_D^s, равна суммарной энергии образующихся точечных дефектов $c_j \sum U_k^f \, dS_D^s / b$, поэтому $\tau_j = 0{,}5 c_j (U_i^f + U_\upsilon^f)/b^2 \approx 0{,}25 G b c_j$ [4].

Изменение плотности порогов c_j со временем t описывается уравнением [4]

$$\frac{d c_j}{d t} = \beta_j \xi \rho \upsilon - \left(w_j c_j\right)^2 \upsilon_j , \qquad (4)$$

где $\xi = 0{,}5$ - доля дислокаций «леса», $\beta_j \approx (1 - \beta_r) 0{,}5 \approx 0{,}43$ - доля образующих пороги дислокаций «леса», при условии, что пороги и перегибы образуются с одинаковой вероятностью, υ - скорость движения дислокации, υ_j - скорость движения порогов вдоль линии дислокации. Оценка для доли реагирующих дислокаций леса $\beta_r = \beta_r^{(s)} \approx 0{,}14$ при пересечении с винтовой дислокацией имеется в работе [3]. Структура дислокаций «леса» в уравнении (4) описывается скалярной плотностью дислокаций ρ и варьируемым параметром w_j, который учитывает долю дислокаций одного знака, содержащихся в дислокационном «лесе».

Уравнения движения винтовых сегментов расширяющейся дислокационной петли имеют вид [2]

$$\frac{de_k}{dt} = \upsilon \left(\tau_{eff} \, b - 0{,}25 G b^2 c_j \frac{dS_D^s}{dS_D} - B_\upsilon \upsilon - \frac{\mu + e_k}{R} \right), \qquad (5)$$

$$\frac{dR}{dt} = \upsilon = c_s \sqrt{1 - \left(1 + \frac{e_k}{e_{ynp}} \right)^{-2}} , \qquad (6)$$

где $\tau_{eff} = \tau - \tau_R + \mu / b R_{FR}$ - эффективное напряжение, действующее на дислокацию, испущенную источником Франка-Рида [2], e_k - кинетическая энергия единицы длины дислокационного сегмента, R - пробег дислокационного сегмента в форме дуги окружности, B_υ - коэффициент динамического торможения. Предполагается, что большая часть зоны сдвига с площадью S_D заметается винтовыми сегментами,

поэтому $dS_D^s / dS_D \approx 1$, что приводит к верхней оценке интенсивности генерации точечных дефектов. Учитывается самодействие дислокационной петли в приближении постоянного линейного натяжения.

Начальную скорость движения петли $\upsilon_0 \approx 8\,м/с$ можно взять из экспериментальных данных на пределе текучести $0{,}25 МПа$. Для меди приняты следующие значения для скорости звука $\upsilon_j \approx c_s \approx 2260\,м/с$, и $B_\upsilon(300°K) \approx 1{,}7 \cdot 10^{-5}\,Па \cdot с$.

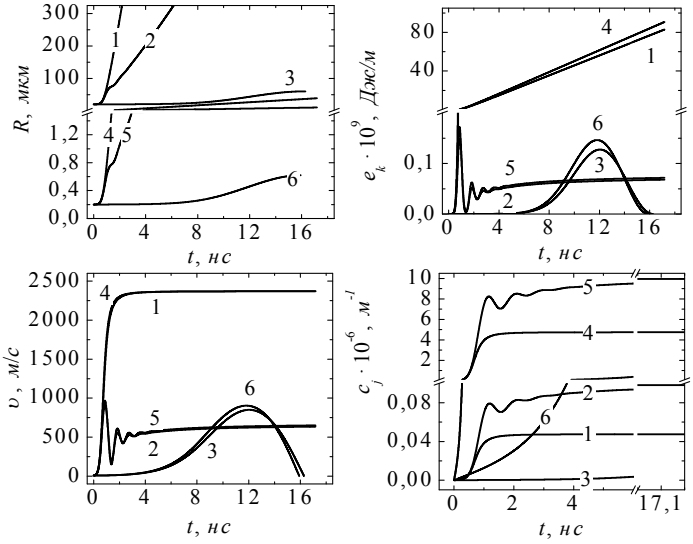


Рис. 1. Закономерности движения дислокационного сегмента винтовой ориентации при различных значениях параметров ρ и w_j

На рис. 1 показаны результаты расчётов для зависимостей от времени линейной плотности кинетической энергии e_k, радиуса R, скорости υ и линейной плотности порогов c_j. Плотность дислокаций и параметр w_j варьировались в пределах $\rho = (10^4 \ldots 10^8)\,мм^{-2}$ и $w_j = 0 \ldots 1$, соответственно. Цифры 1, 2, 3 соответствуют низкой плотности дислокаций, а остальные – высокой.

Большая величина параметра w_j соответствует случаю, когда дислокации разного знака представлены в равных долях, пороги быстро аннигилируют, и дислокационный сегмент движется со скоростью, близкой к скорости звука (1 и 4). При $w_j = 0$ структура дислокационного «леса» представлена дислокациями одного знака, пороги не аннигилируют, скорость υ и кинетическая энергия достигают максимума и затем падают до нуля (3 и 6). В случае $w_j = 0{,}25$ наблюдаются затухающие колебания кинетической энергии, скорости и плотности порогов при монотонном увеличении пробега (2 и 5).

Согласно исследованиям кинетики порогов [4], на движущихся со стационарной скоростью υ винтовых сегментах сохраняется стационарная плотность порогов

$$c_j = \frac{1}{w_j}\sqrt{\beta_j\,\xi\rho\,\frac{\upsilon}{\upsilon_j}}\ . \qquad (7)$$

На рис. 2, (*a*) приведены зависимости стационарных скоростей движения винтовой дислокации в свинце от деформирующего напряжения при различных температурах [5]. При высоких напряжениях скорость стремится к некоторой постоянной величине, зависящей от температуры деформирования. Предположим, что стационарная скорость υ движения винтовой дислокации подчиняется логистической зависимости от напряжения [4]

$$\upsilon = \left(w_j\right)^2 \frac{\upsilon_j V_a}{\beta_j \xi}\left(\frac{V_a}{\left(K_\upsilon\right)^2} + \exp\left(\frac{V_a\left(\tau_n - \tau\right)}{k_B T}\right)\right)^{-1}. \qquad (8)$$

Тогда стационарная плотность порогов подчиняется зависимости [4]

$$c_j^{stat} = \frac{1}{w_j}\sqrt{\beta_j \xi \frac{\upsilon}{\upsilon_j}} = \sqrt{V_a\left(\frac{V_a}{\left(K_\upsilon\right)^2} + \exp\left(\frac{V_a\left(\tau_n - \tau\right)}{k_B T}\right)\right)^{-1}}. \qquad (9)$$

В формулах (8) и(9): k_B - постоянная Больцмана, T - температура, V_a - «активационный объем», τ_n - пороговое напряжение. Параметры V_a и τ_n связаны с параметром w_j и определяют форму логистической зависимости. Цифрами 1, 2, 3 на рис. 2, (*a*) обозначены зависимости, полученные исходя из формулы (8). На рис. 2, (*b*) приведены результаты расчётов по формуле (8) для различных ГЦК – металлов. Скорость движения порогов вдоль дислокации υ_j принимается равной скорости звука в кристалле, вычисляемой исходя из величин упругих постоянных для монокристаллов.

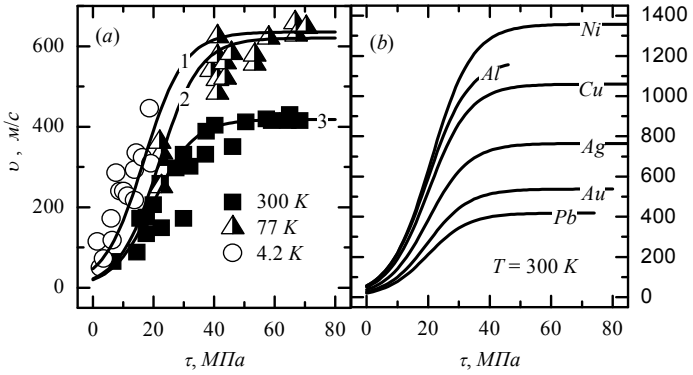


Рис. 2. Зависимость скорости движения винтовой дислокации в свинце от деформирующего напряжения (*a*) при различных температурах и зависимости скорости от деформирующего напряжения при комнатной температуре (*b*)

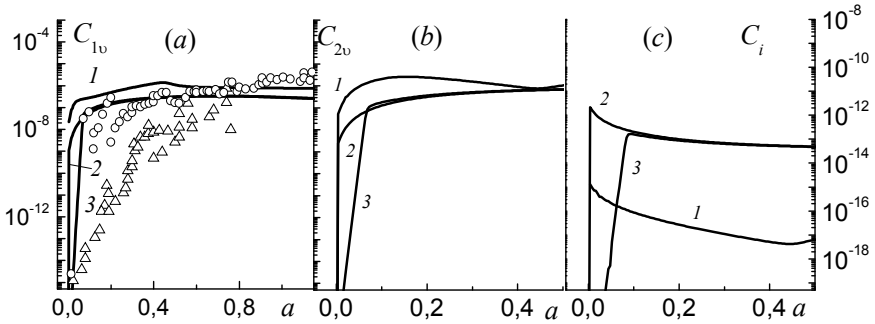


Рис. 3. Зависимости концентрации моновакансий (*a*), бивакансий (*b*), межузельных атомов (*c*) от степени деформации, рассчитанные для трех различных моделей

На рис. 3 приведены расчетные зависимости концентраций точечных дефектов от степени деформации в моделях с интенсивностями генерации, соответствующими формулам (1)-(3). На рис. 3 (*а*) проведено сравнение с экспериментальными данными для монокристаллов (треугольники) и поликристаллов (круги) меди [6].

Список литературы

1. Набарро Ф.Р., Базинский З.С., Холт Д.Б. Пластичность чистых монокристаллов.- М.: Металлургия.- 1967, 214 с.
2. Попов Л.Е., Кобытев В.С., Ганзя Л.В. Теория деформационного упрочнения сплавов.- Томск: ТГУ.- 1981, 176 с.
3. Колупаева С.Н., Старенченко В.А., Попов Л.Е. Неустойчивости пластической деформации кристаллов.- Томск: Изд-во ТГУ.- 1994, 301 с.
4. Черепанов Д.Н., Старенченко В.А., Слободской М.И. Кинетика порогов на движущейся винтовой дислокации в ГЦК - кристалле.// Изв. ВУЗов. Физика.- 2009, № 9/2, с. 108-117.
5. Parameswaran V.R., Weertman J.// Met. Trans.- 1971, 2, p. 1233–1243.
6. Старенченко В.А., Черепанов Д.Н., Соловьёва Ю.В., Попов Л.Е. Генерация и накопление точечных дефектов в процессе пластической деформации в монокристаллах с ГЦК - структурой.// Изв. ВУЗов. Физика.- 2009, № 4, с. 60-71.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВИД ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ОДНОМЕРНОГО ИЗИНГОВСКОГО МАГНЕТИКА

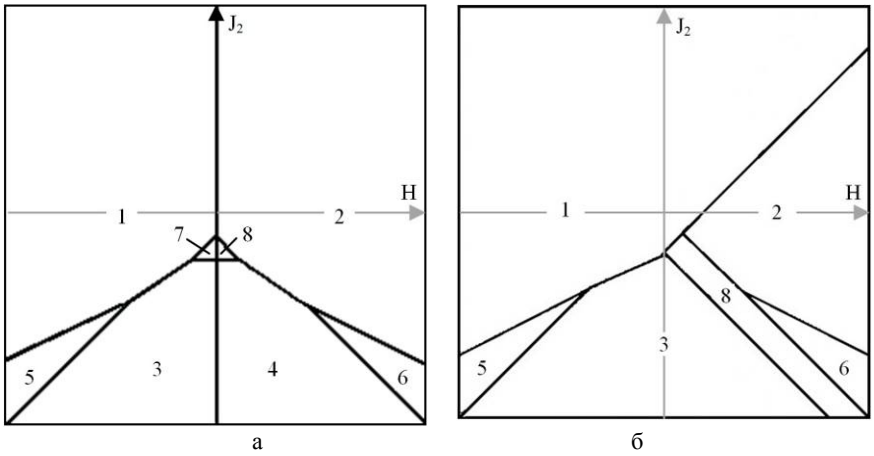
Е.В. Шабунина, аспирант, М.Е. Шабунин, магистр гр. ИМ-51, Д.В. Спирин, к.ф.-м.н.
Хакасский государственный университет, 655017, г. Абакан, пр. Ленина,90,
тел. (3902)222-163
E-mail: galichinaev@mail.ru

Построение фазовых диаграмм является универсальным методом, позволяющим определить, сколько и какие конкретно фазы существуют при данных значениях параметров состояния [1]. В магнитных системах интерес представляют диаграммы, на осях которых откладываются энергетические параметры, такие как напряженность внешнего магнитного поля и энергии взаимодействия соседних атомов. Каждая точка на фазовой диаграмме соответствует определенной конфигурации (магнитной фазе), соответствующей минимальной энергии при данной температуре. В нашей работе на основе обобщенной модели Изинга [2] разработан и реализован метод построения фазовых диаграмм одномерного наномагнетика с учетом влияния взаимодействия неближайших соседей [3].

Условимся, что если проекция безразмерного вектора s спинового магнитного момента узла на некоторую ось положительна, то будем сопоставлять этому узлу цифру 1, если отрицательна то цифру 0. Удобно магнитные конфигурации записывать не в двоичной форме, а соответствующей ей числом в шестнадцатеричной системе счисления [4].

Рассмотрим плоскость значений энергии обменного взаимодействия между вторыми соседями J_2 и проекции внешнего магнитного поля H (оба параметра

безразмерные, выражены в единицах энергии взаимодействия ближайших соседей J_1). Остановимся подробно на влиянии температуры в малой магнитной системе из 5 узлов. На диаграмме основных состояний (диаграмма стабильности фаз при температуре абсолютного нуля, J_2 и H меняются в интервале [-5;5] с шагом 0,1) наблюдается восемь различных областей: 2 ферромагнитных области (1 – «00» и 2 – «1F») – они являются наиболее протяженными и отличаются направлением результирующего магнитного момента; области 3 – «06;0C» и 4 – «13;19» соответствуют антиферроманитным областям, в которых чередуются пары спинов, однако из-за нечетного количества узлов для полной компенсации намагниченности недостает крайнего спина (области отличаются направлением результирующего момента); области 5 – «04» и 6 – «1B», 7 – «03;18» и 8 – «07;1C» соответствуют дефектным антиферромагнитным конфигурациям: спин «блуждает» по цепочке, нарушая антиферромагнитное построение [5].



а б

Рис. 1. Диаграмма системы из N=5 а) основных состояний T=0 б) фазовая T=0,01

При переходе к фазовым диаграммам при ненулевой температуре наблюдается смещение границ областей и появление новых фаз (при моделировании выбрано направление перехода слева направо). Так при относительной (безразмерной) температуре T=0,01 (единицы измерения $J_1/k_Б$) происходит рост первой ферромагнитной фазы – «00» за счет второй – «1F» (рис. 1,б). Этот эффект можно объяснить запаздыванием в перестройке магнитной структуры при увеличении внешнего магнитного поля, ведь начальными при H=0 являются конфигурации, когда все спины направлены вниз, что является метастабильным состоянием при положительной напряженности внешнего магнитного поля. Для выхода из метастабильного состояния значительного процента конфигураций необходимо либо увеличение температуры системы, либо сильное магнитное поле. В результате, при низких температурах наблюдается значительное запаздывание при переходе из ферромагнитной фазы с результирующим магнитным моментом направленным вниз в фазу со спинами направленным вверх. Область 3 – «06;0C» поглощает область 4, которая при T=0,01 не реализуется. Области 5 – «04» и 6 – «1B» тождественны аналогичным областям в диаграммах основных состояний. Фаза 7 – «03;18» не реализуется, а 8 – «07;1C» занимает часть антиферромагнитной фазы и проявляется для большего диапазона отрицательных значений энергии взаимодействия J_2.

На группе диаграмм рисунка 3 мы можем проследить изменения, происходящие с увеличением температуры. В области 8 – «07;1С» формируется область 4 – «13;19» и с ростом температуры вытесняет ее (область 8) в положение характерное для диаграммы основного состояния. Формируется область 7. Область 4 расширяется влево до прямой H=0. Уменьшается запаздывание в перестроении спинов из фазы 1 в фазу 2.

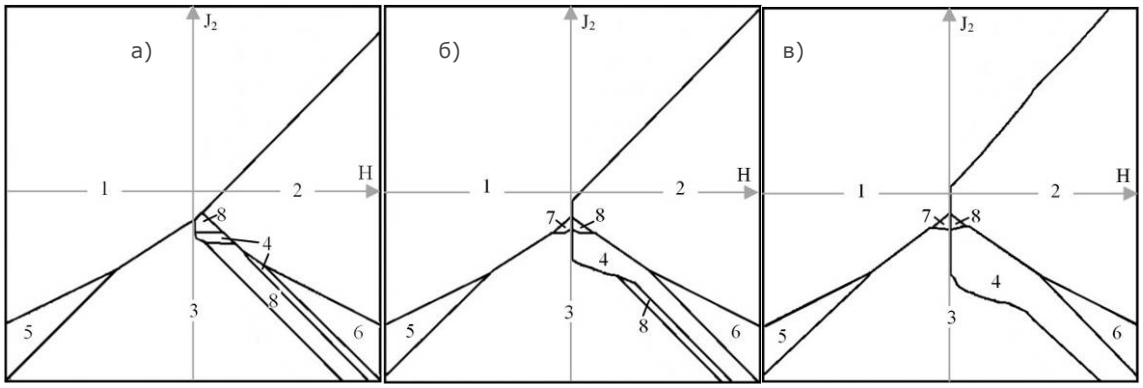


Рис. 2 Фазовые диаграммы для системы с N=5 при а) T=0,1 б) T=0,3 в) T=0,5

Дальнейшее увеличение температуры приводит к расширению антиферромагнитных областей 3 и 4 за счет поглощения областей 5 и 6 соответственно (рис. 3).

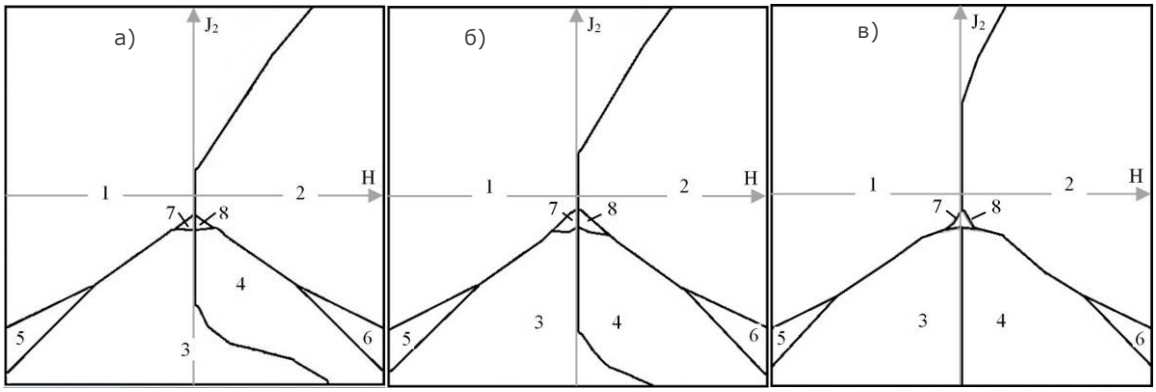


Рис. 3 Фазовые диаграммы для системы с N=5 при а) T=0,8 б) T=1 в) T=1,5

Подчеркнем, что наблюдается смещение границ области и против направления процесса (он протекает слева направо). При температуре T=1,5 в районе областей 7 и 8 наблюдается размытие границ между фазами – тепловое движение разрушает порядок. Таким образом, показано, что при низкой температуре вид диаграмм заметно отличается от диаграмм основных состояний для такой же системы. Далее с нагреванием образца происходит выравнивание границ и образование недостающих фаз (0,3<T<1), но при высокой температуре (T>1,5) тепловое движение приводит к размытию фазовых границ и областей.

Список литературы

1. Аплеснин С.С., Основное состояние и термодинамика фрустрированных магнетиков: монография. – Красноярск: Сиб. гос. аэрокосм. ун-т им. М. Ф. Решетнева, 2012. – 126 с.

2. Захаров А. Ю. Решёточные модели статистической физики: Учеб.-метод. Пособие. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2006. – 74 с.

3. Спирин Д.В., Удодов В.Н., Потекаев А.И.Влияние взаимодействия вторых соседей на тепловые и кинетические свойства малого одномерного магнетика // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – № 1. – С. 114-117.

4. Гашков С.Б. Системы счисления и их применение. – М.:МЦНМО, 2004. – 52 с.

5. Спирин Д.В. Диаграммы основных состояний малого изинговского магнетика // «Физика и химия высокоэнергетических систем». – Материалы III Всероссийской конференции молодых ученых. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2007. – С. 215-218

ОПИСАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕКУЧЕСТИ И УЧЕТ РОТАЦИОННОЙ МОДЫ ДЕФОРМИРОВАНИЯ В РАМКАХ УПРУГОВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

А.И. Швейкин, к.ф.-м.н., доц., Э.Р. Шарифуллина, студент гр. ММм-11
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, г.Пермь, пр.Комсомольский,29, тел.(3422)-391-297
E-mail: alexsh59@bk.ru, elvira16_90@mail.ru

На сегодняшний день одной из актуальных задач механики деформируемого твердого тела является разработка аппарата, позволяющего моделировать и анализировать эволюцию внутренней структуры материала, которая влияет на его реакцию на макроуровне и определяет эксплуатационные характеристики, что важно при создании новых материалов и технологий их обработки. Для решения данной задачи одним из интенсивно развивающихся направлений является развитие физических теорий пластичности, в основе формулировок определяющих соотношений, гипотез и основных положений которых лежит рассмотрение механизмов деформирования на мезо- и микромасштабах в явной форме за счет введения внутренних переменных [1].

Неупругая деформация в кристаллических металлах происходит преимущественно путем внутризеренного скольжения (ВДС) краевых дислокаций по кристаллографическим системам скольжения, кроме того, при деформировании могут происходить существенные ротации решеток кристаллитов. Целью данной работы является анализ описания этих ключевых механизмов неупругого деформирования поликристаллических металлов.

Предлагается двухуровневая конститутивная модель, в которой элементами мезоуровня являются отдельные кристаллиты, для связи моделей макроуровня и мезоуровня применяются гипотеза Фойгта и условия согласования [2].

В качестве модели мезоуровня используется упруговязкопластическая модель, определяющее соотношение – закон Гука в скоростной релаксационной форме, скорость неупругих деформаций связывается с ВДС, коротационная производная определяется тензором спина решетки. Движение дислокаций по системам скольжения определяется с помощью закона Шмида, который также определяет поверхность текучести в пространстве напряжений. Скорости сдвигов определяются через вязкопластическое соотношение, в котором варьированием параметра скоростной чувствительности можно исследовать скоростные эффекты в поведении материала.

Была найдена начальная поверхность текучести ГЦК-монокристалла с использованием закона Шмида для случаев использования симметричных и несимметричных мер напряжений (и симметричных или несимметричных ориентационных тензоров для систем скольжения). В симметричном случае имеем пятимерное девиаторное пространство напряжений, в котором у поверхности текучести два типа вершин: шестого и восьмого порядка. Таким образом, подтверждены известные данные о том, что в вершинах критерий Шмида выполняется одновременно либо на 6, либо на 8 системах скольжения (СС) [3]. Были рассчитаны интенсивности напряжений, в зависимости от которых все вершины делятся на 5 классов. В несимметричном случае имеем восьмимерное девиаторное пространство напряжений, поверхность текучести – многогранник с вершинами восьмого порядка.

Проанализировано вязкопластическое соотношение для определения сдвигов ВДС. Показано, что при уменьшении параметра скоростной чувствительности результаты модели в случае отсутствия упрочнения приближаются к полученным значениям интенсивностей напряжений для вершин начальной поверхности текучести и также делятся на 5 классов, т.е. изображающие точки в пространстве напряжений стремятся придти в вершины поверхности текучести. При увеличении параметра скоростной чувствительности диапазоны возможных значений интенсивностей напряжений для каждого класса увеличиваются.

Для определения спина решетки были рассмотрены и проанализированы известные модели ротации, предложено их развитие за счет учета несовместности скольжения дислокаций в соседних кристаллитах [2]. При моделировании представительного объема с использованием предложенной модели поворота получены прямые полюсные фигуры для меди с ГЦК-решеткой, из которых можно сделать вывод о появлении преимущественных ориентаций кристаллитов, что свидетельствует об образовании текстуры. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ №МК-3989.2012.1, РФФИ (гранты №12-08-01052-а, №12-08-33082-мол_а_вед, №12-01-31094-мол_а).

Список литературы:

1. Трусов П.В., Швейкин А.И. Теория пластичности. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2011. – 411 стр.
2. Трусов П.В., Швейкин А.И., Нечаева Е.С., Воле-гов П.С. Многоуровневые модели неупругого деформирования материалов и их применение для описания эволюции внутренней структуры // Физическая мезомеханика. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2012. – Т. 15, №1. – С. 33-56.
3. Kuhlmann-Wilsdorf D., Kulkarni S.S., Moore J.T., Starke E.A.JR.. Deformation Bands, the LEDS Theory, and Their Importance in Texture Devel-opment: Part I. Previous Evidence and New Ob-servations // Metallurgical and materials transactions A. Vol. 30A. September 1999. Pp. 2491–2501..

ИНИЦИИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ ЭНЕРГИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МАЛОЙ ДОЛЕЙ ПРОДУКТА

В.А. Щербакова, студентка гр. 4А00
Научный руководитель А.Г. Князева, д.ф.-т.н., проф.
Томский политехнический университет, 634050,г.Томск, пр.Ленина,30,
E-mail: venera92.09@mail.ru

Исследована задача об образовании устойчивого (растущего) зародыша продукта разложения азида серебра при поглощении энергии лазерного излучения. Дана простая оценка изменения давления в области, содержащей газообразный продукт реакции.

Введение

Инициирование химической реакции в энергетическом материале – сложный многостадийный процесс, включающий прогрев, образование первичных продуктов разложения, накопление продукта, образование устойчивого зародыша, распространение реакции из очага, сопровождаемое эволюцией поля температуры, ростом давление в образующейся газовой полости, появлением механических напряжений в окружающей матрице. Ниже предложена модель, включающая известные варианты задач об очаговом тепловом взрыве и развития реакции в окрестности поглощающего включения, например, [1-4], и позволяющая в дальнейшем рассчитать механические напряжения в окружающей матрице.

Постановка задачи

Задачу формулируем в сферической системе координат. Предположим, что поглощение излучения лазера происходит малой долей твердого продукта (которая и служит поглощающей неоднородностью). Сферическая симметрия является следствием поглощения и рассеивания излучения на иных неоднородностях. Систему координат свяжем с центром неоднородности. Теплофизические свойства считаем постоянными. Химическую реакцию опишем суммарной реакционной схемой «реагент – продукты реакции»:

$$2AgN_3 \rightarrow 3N_2 + 2Ag + Q$$

Среди продуктов – твердая фаза и газ, следствием чего будет повышение давления в образующейся вокруг поглощающей неоднородности полости. Плотность вещества и давление зависят от температуры и концентрации суммарного продукта или от концентрации газообразного продукта. Скорость суммарной реакции зависит от температуры и давления. С учетом сделанных предположений задача будет включать уравнение теплопроводности и уравнение кинетики для степени превращения:

$$c\rho\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial T}{\partial r}\right] + Q\varphi + W\,, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \kappa_0(1-\eta)F(p)\exp\left[-\frac{E}{RT}\right], \qquad (2)$$

$$W = \eta(0,x)q_0\begin{bmatrix}1, t < t_0\\ 0, t \geq t_0,\end{bmatrix} \qquad (3)$$

где c – удельная теплоемкость, ρ – плотность, λ – коэффициент теплопроводности, T – температура, t – время, t_0 – текущее время, r – пространственная координата, Q – тепловой эффект реакции, φ – ее скорость, W – мощность тепловыделения, связанная с поглощением энергии лазерного излучения; η – степень превращения, $к_0$ – предэкспонент, R – универсальная газовая постоянная, E – энергия активации химический реакции; функция $F(p)$ отражает зависимость скорости реакции от давления, связанного с температурой и плотностью (или степенью превращения) уравнением состояния.

В начальный момент времени имеем

$$T = T_0 \text{ и } \eta_s = \begin{cases} \eta_0, r < R_0 \\ 0, r \geq R_0, \end{cases} \quad (4)$$

где R_0 - радиус поглощающей неоднородности; η_0 - малая доля продукта реакции.

Граничные условия – симметрия в центре, отсутствие источников тепла и массы – при удалении от области прогрева и реакции:

$$r = 0: \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \frac{\partial \eta}{\partial r} = 0 \text{ и} \quad (5)$$

$$r \leftarrow \infty: \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \frac{\partial \eta}{\partial r} = 0. \quad (6)$$

Давление рассчитывали по формуле

$$p = p_0 + K_V(\alpha_T(T - T_0) + \alpha_{BA}(\eta - \eta_0)),$$

где p_0 - давление в начальный момент времени, K_V - объемный модуль всестороннего сжатия, α_T - коэффициент теплового расширения, α_{BA} - разность коэффициентов концентрационного расширения суммарного продукта реакции и реагента.

Задачу решали численно по неявной абсолютно устойчивой разностной схеме. Исследовали сходимость решения для различных предельных вариантов при варьировании параметров разностной сетки.

Пример расчета

На рис. 1 - 4 представлены зависимости от времени температуры в центре очага для различных значений плотности мощности лазерного излучения. Время действия импульса принято равным 0,05 с. Очевидно, чем выше q_0, тем выше температура. Перегиб на температурных кривых на рис.1 соответствует моменту подключения реакции. В любом из представленных случаев реакция в центре и в окрестности зародыша происходит до конца (рис.2), но при данном наборе параметров ($E = 250 \cdot 10^3$ *Дж / моль*, $R_0 = 10^{-2}$ *см*, $k_0 = 10^{18} c^{-1}$, $Q = 400$ *Дж / г*) с течением времени реакция тормозится (рис. 3). Координату фронта реакции ξ определяли по достижению степенью превращения величины $\eta = 0{,}5$. Оказалось, что давление в зоне реакции оказывается весьма высоким (рис.4) и способствует более быстрому распространению реакции из очага по сравнению с чисто тепловыми моделями (на рисунках не показано). Предполагается дальнейшее усовершенствование модели, например, за счет учета механических напряжений и деформаций в окружающем веществе [5].

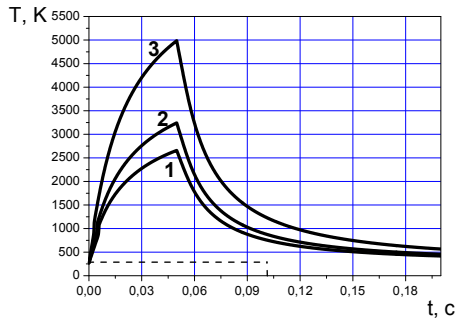


Рис.1

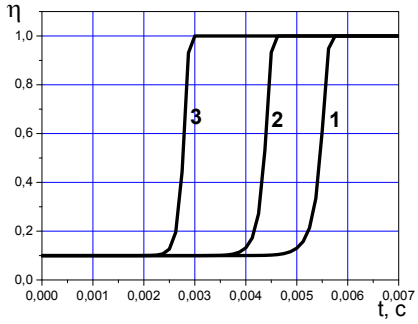


Рис.2

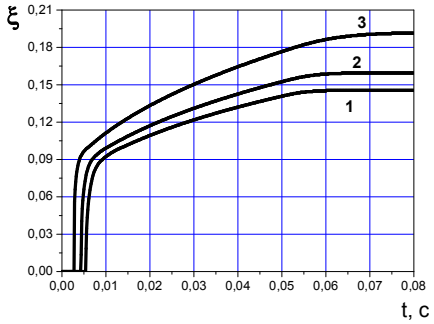


Рис.3

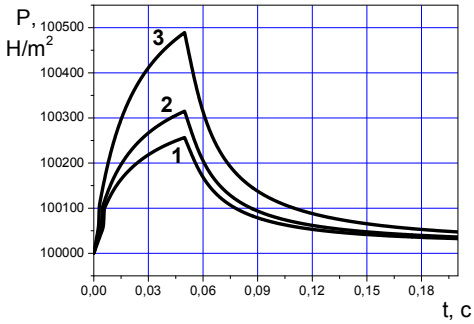


Рис.4

Зависимости от времени температуры (рис.1), степени превращения (рис.2) в центре очага, координаты зоны реакции (рис.3) и давления в полости (рис.4) для различных значение плотности мощности излучения:
*$q=2\cdot10^5$ (1); $2.5\cdot10^5$ (2); $4\cdot10^5$ (3) Дж/с*см^2*

Работа выполнена в рамках Госзадания «Наука», проект 2.3302.2011

Список литературы

1. Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Гонтковская В.Т. // Докл. АН СССРЮ 1963. Т. 148. № 2. С. 380.
2. Князева А.Г., Буркина Р.С., Вилюнов В.Н. Особенности очагового теплового воспламенения при различных начальных распределениях температуры // Физ. гор. и взр., 1988, Т. 24, № 3. - С.3-8
3. Александров Е.И., Ципилев В.П. Размерный эффект при инициировании прессованного азида свинца лазерным моноимпульсным излучением. // Физика Горения и Взрыва. 1981. - Т. 17 № 5. - С.77-81.
4. Лисицина В.М., Агеева Е.П., Яковлев А.Н. Модель формирования очага взрывного разложения в азидах тяжелых металлов при воздействии импульсов электронного и лазерного излучений // Изв. ВУЗов. Физика. 2011, Т. 54, № 1. С.60-67.
5. Князева А.Г. Воспламенение П-образного очага разогрева в деформируемой сплошной среде // Физ. гор. и взр., 1993, Т.29, № 4. - С.3-13

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРУЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ТЕОРИЙ ПЛАСТИЧНОСТИ

А.Ю. Янц[1], асс. каф. ММСП., П.В. Трусов[1], д.ф.-м.н., проф., Л.А. Теплякова[2], д.ф.-м.н., проф.
[1]Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614990, Пермский край, г. Пермь - ГСП, Комсомольский проспект, д. 29
[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003 г. Томск, пл. Соляная, д. 2
E-mail: maximus5.59@gmail.com

Введение

Большинство конструкционных металлических материалов представляют собой поликристаллы; для их описания с применением многоуровневых физических моделей [1] требуются адекватные теории для анализа деформирования монокристаллов. Известно, что в реальном поликристаллическом образце имеется значительное число механизмов, реализующихся в процессе деформирования: различные механизмы релаксации напряжений – неупругие (скольжение, двойникование) и ротационные моды деформирования, фазовые переходы и т.д.; упрочнение, как внутризеренное, так и на границах кристаллитов и многие другие.

В любых физических теориях всегда остро стоит вопрос об идентификации множества параметров, входящих в определяющие соотношения и эволюционные уравнения; физические теории пластичности (ФТП) не являются исключением. Следует отметить, что в связи с одновременной реализацией множества механизмов в процессах нагружения, задача идентификации ФТП значительно усложняется. При этом в таких теориях основополагающим элементом являются уравнения, описывающие эволюцию микроструктуры, среди которых: соотношения, определяющие скольжение и упрочнение в системах скольжения, ротации кристаллических решеток и т.д.

Эти соотношения и параметры, входящие в них, можно идентифицировать, основываясь на данных натурных экспериментов, полученных из нагружения монокристаллов, из которых можно получить более тонкую информацию об эволюции микроструктуры материала при интенсивных пластических деформациях, а именно: данные об эволюции дислокационных субструктур, фрагментации кристаллита, изначально имеющего относительно идеальную структуру, влиянии краевых эффектов. В монокристаллах, ввиду отсутствия границ, прилегающих к другим кристаллитам, будет отсутствовать вклад зернограничного упрочнения. Принимая во внимание вышесказанное, можно сказать, что монокристалл является «удобным» объектом для выявления зависимостей и идентификации ряда их параметров, ввиду сужения реализующихся механизмов при его деформировании.

Цель работы

Данная работа нацелена на идентификацию эволюционных соотношений и входящих в них параметров, описывающих механизмы деформационного упрочнения металлических материалов. Однако проведение такой работы требует детальных сведений о дислокационной структуре и ее эволюции в процессе деформации. Начиная с 50х – 60х годов XX века, исследователи активно изучали

дислокационную структуру деформированных материалов, в том числе – методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Много внимания уделялось монокристаллам ГЦК металлов, прежде всего Cu, Al и Ni. Исследования на монокристаллах дают возможность понять природу формирования дислокационной структуры в “чистом” виде, то есть в отсутствии других факторов, таких, например, как наличие границ зерен. Так, в работе [2] представлены сведения о результатах экспериментов по исследованию эволюции дислокационной структуры и механических свойств монокристаллов сплава Ni_3Fe с ближним атомным порядком; проведен анализ закономерностей эволюции дислокационной структуры монокристаллов сплава при различных ориентациях кристаллографической системы координат (КСК) относительно лабораторной системы координат (ЛСК) при одноосном деформировании.

Ввиду вышесказанного, **целью работы** является построение трехмерной конститутивной модели, позволяющей описывать процессы фрагментации и текстурообразования, влияние эволюции дислокационной структуры на характеристики материала, влияние краевых эффектов на эволюцию фрагментации в образце и процессы дислокационного скольжения. Также в рамках данной работы сделана попытка провести идентификацию и верификацию эволюционных уравнений и ряда параметров, характеризующих изменяющуюся микроструктуру кристаллического материала в процессах ИПД.

Концептуальная и математическая постановки задачи

В настоящее время все большее распространение получает так называемое прямое моделирование, позволяющее охватывать более низкие масштабные уровни. С одной стороны, реализация таких моделей связана с попыткой ухода от макрофеноменологических соотношений, получивших широкое распространение в описании технологических процессов, и внесение физических аспектов неупругого деформирования на всё более низких масштабных уровнях; с другой стороны – с появлением необходимых вычислительных мощностей для численной реализации таких моделей.

В данной работе для достижений поставленных целей будет использована прямая модель первого типа [3]. При этом уровень масштабного описания, в таком случае, будет представлять собой отдельный монокристалл (в исходном состоянии), который аппроксимируется множеством конечных элементов (КЭ). Каждой точке интегрирования каждого конечного элемента ставится в соответствие кристаллит, тогда в случае использования конечных элементов первого порядка, т.е. на каждый элемент приходится одна точка интегрирования, КЭ представляет собой кристаллит, объем которого находится в однородном напряженно-деформированном состоянии с однородным распределением ориентаций (рис. 1).

В свою очередь, отклик данного кристаллита определяется одной из моделей физических теории пластичности, которая будет описана ниже. На каждом шаге нагружения из решения краевой задачи определяются приращения перемещений каждой узловой точки, по этим приращениям определяются градиенты скоростей перемещений и скорости деформаций, которые являются кинематическими входными данными для модели кристаллита. Для скоростей деформаций принимается гипотеза о разложении на упругие и неупругие составляющие; матрица упругости каждого элемента полностью определяется тензором упругих свойств кристаллита; зная упругие деформации, из определяющих соотношений модели

(анизотропного закона Гука) рассчитывается НДС внутри КЭ. Данная модель также включает в себя эволюционные уравнения, учитывающие физические аспекты, как пластического течения кристаллов, так и упрочнения и ротации решеток. При таком порядке аппроксимации и выборе соответствия точки интегрирования кристаллиту, исходный моделируемый монокристалл представляет собой совокупность фрагментов – кристаллитов. Каждый фрагмент является отдельным конечным элементом, и его геометрия и положение в пространстве определяется конечно-элементной сеткой.

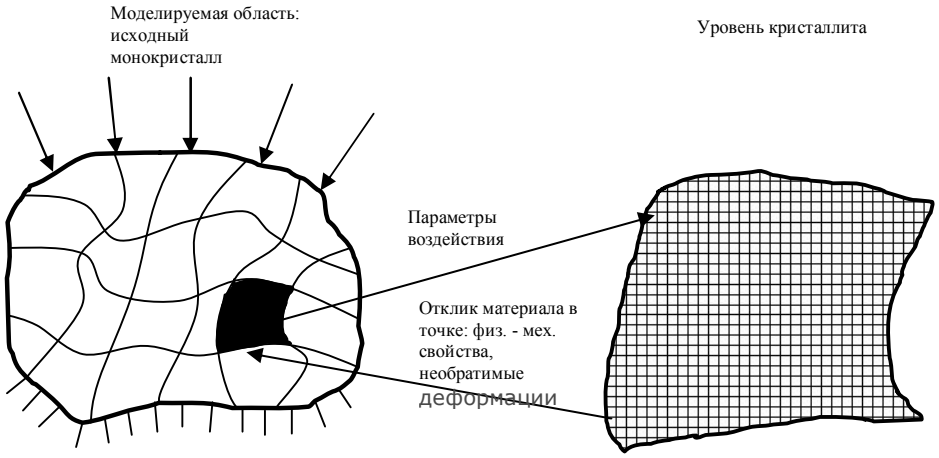


Рис. 1. Принципиальная схема решения краевой задачи деформирования изначально монокристаллического образца

Математическая постановка задачи. Метод решения

Из экспериментальных данных [*2,7*] известно, что при нагружении монокристаллических образцов имеет место так называемая макролокализация деформаций, заключающаяся в пространственной организации сдвига таким образом, что происходит разделение исходной однородной области на объемы, в которых сдвиговые деформации имеют различную интенсивность. Также в этих работах было показано, что при достижении полных деформаций порядка 6% в образце происходит фрагментация, проявляющаяся в разворотах некоторых областей, которые, как было замечено, располагаются преимущественно у торцов, прилегающим к пуансонам. В связи с этим, для описания представленных особенностей процесса, предлагается разбиение исходной области на фрагменты, имеющие в начальный момент одинаковую ориентацию.

Как отмечалось выше, в ходе решения краевой задачи на каждом шаге для каждого КЭ определяется тензор скорости деформаций $\mathbf{d} = sym(\mathbf{v}\nabla)$, являющийся мерой деформаций кристаллита, поставленного в соответствие данному КЭ. Эту мера представляется в виде суммы двух составляющих: скорости обратимых и необратимых деформаций. Необратимые деформации осуществляются сдвигами по вполне определенным кристаллографическим системам, для определения скорости сдвигов по системам скольжения используется вязкопластический закон [4, 5]. В любой момент деформирования (скольжением дислокаций) скорость необратимых деформаций определяется суммированием произведений скорости скольжения на диаду системы скольжения (СС) [1, 3-6]. Скорости изменения критических сдвиговых напряжений в каждой системе скольжения определяются некоторой функцией, которая определяется суммой слагаемых, определяющих различные

механизмы упрочнения [4]. В качестве определяющего соотношения используется закон Гука в скоростной релаксационной форме, независимый от наложенного жесткого движения [3]. Причиной ротации кристаллитов считается несовместность сдвигов по границам элементов [3].

Для моделирования реального процесса нагружения монокристалла сжатием, в качестве граничных условий, между пуансонами и образцом было задано кулоновское трение с коэффициентом μ, другие границы остаются свободными на протяжении всего процесса.

Результаты

Для моделирования процесса нагружения монокристалла алюминия параметры модели принимали следующие значения:

$$c_{hhhh} = 108.2 ГПа,\ c_{hhkk} = 28.5 ГПа,\ c_{hkhk} = 61.2 ГПа.$$

$$\dot{\gamma}_0 = 10^{-5};\ n = 0.03;\ \tau_{c0}^{(k)} = N\left[15,1\right] МПа,\ \mu = 0.2,$$

где начальные критические напряжения сдвига в системах скольжения распределены случайным образом по нормальному закону распределения, что объясняется неидеальной кристаллической структурой в состоянии поставки. Размер моделируемой области составлял 3x3x6мм, дискретизация составляла порядка 20 000 конечных элементов, таким образом, полученные характерные размеры КЭ соответствовали среднему размеру зерна в металлах.

Ниже на рис. 2 представлены результаты натурного и численного эксперимента по нагружению монокристалла алюминия. Из представленных результатов хорошо видно соответствие макролокализации неупругих деформаций (б, в).

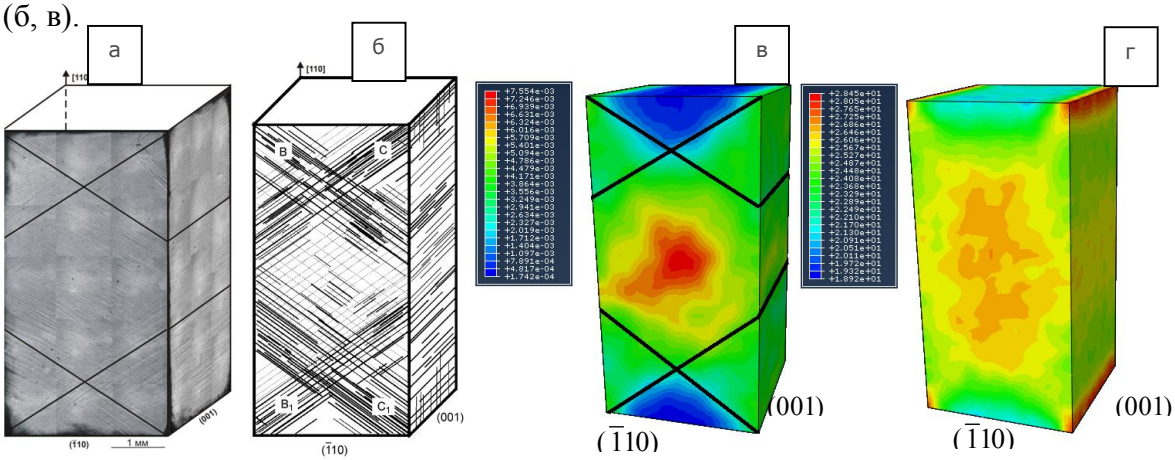


Рис. 2. Натурный (а, б) [7] и численный (в, г) эксперимент нагружения монокристалла алюминия; (а) – фотографии поверхностей после деформирования, (б) – схематичное изображение полос скольжения, (в) – интенсивность неупругих деформаций, (г) – интенсивность упрочнения

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №12-08-01052-а, №12-08-33082-мол_а_вед, №12-01-31094-мол_а, №13-01-00242-а, №13-01-96005-р_урал_а), гранта Президента РФ №МК-390.2013.1.

Список литературы

1. Трусов П.В., Волегов П.С. Физические теории пластичности: теория и приложения к описанию неупругого деформирования материалов. Ч. 2: Вязкопластические и упруговязкопластические модели // Вестник Пермского

национального исследовательского политехнического университета. Механика. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2011. – №2. – С. 101-131.
2. Конева Н.А., Теплякова Л.А., Куницына Т.С., Козлов Э.В.. Влияние ориентации кристаллов на эволюцию дислокационной структуры сплава Ni3Fe // В колл. монографии «Эволюция структуры и свойства металлических материалов». Томск, изд-во НТЛ, 2007, с.385-400.
3. Трусов П.В., Швейкин А.И. Многоуровневые физические модели моно- и поликристаллов. Прямые модели // Физическая мезомеханика. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2011. – Т. 14, №5. – С. 5–30.
4. Трусов П.В., Волегов П.С., Янц А.Ю. Описание внутризеренного и зернограничного упрочнения моно- и поликристаллов// Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2010. – №2. – С.110-119.
5. Trusov P.V., Ashikhmin V.N., Shveykin A.I. Physical elastoplastic analysis of deformation of fcc metals // Physical Mesomechanics. – Volume 14, Issues 1-2, January-April 2011. – Pp. 40-48.
6. Трусов П.В., Волегов П.С., Янц А.Ю. Несимметричная физическая теория пластичности для описания эволюции микроструктуры поликристалла// Физическая мезомеханика. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2011. – Т. 14, №1. – С. 19–31.
7. Теплякова Л.А., Лычагин Д.В., Беспалова И.В. Закономерности макролокализации деформации в монокристаллах алюминия с ориентацией оси сжатия [110] // Физическая мезомеханика. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2004 Т. 7, № 6. – С 63-78.

Научное издание

ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

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

двух томах

Том 2

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка *С.Н. Сорокова*
М.Е. Трусова
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