

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

---

---

# **НАУКА ТЕХНОЛОГИИ ИННОВАЦИИ**

---

---

**Сборник  
научных трудов**

**г. Новосибирск, 03-07 декабря 2018 г.  
в 9-и частях**

**Часть 3**

НОВОСИБИРСК  
2018

УДК 62(063)  
ББК 72.5я431  
Н34

**Н34 НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ** //Сборник научных трудов в 9 ч. / под ред. Гадюкиной А.В. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. – Часть 3. – 447 с.

ISBN 978-5-7782-3733-9  
Ч.3: ISBN 978-5-7782-3736-0

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

---

---

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

### **Председатель Оргкомитета:**

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

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

Вострецов А.Г., д.т.н., профессор, проректор по научной работе НГТУ  
Филатова С.Г., к.т.н., доцент, директор ИТЦ

### **Программный комитет:**

Драгунов В.П., д.т.н., профессор, начальник ОПК ВК  
Корель И.И., к.ф.-м.н., доцент, декан ФТФ  
Осьмук Л.А., д.социол.н., профессор, директор ИСТР  
Рева И.Л., к.т.н., доцент, декан АВТФ  
Ромм М.В., д.ф.н., профессор, декан ФГО  
Саленко С.Д., д.т.н., профессор, декан ФЛА  
Тимофеев В.С., д.т.н., доцент, декан ФПМИ  
Хайруллина М.В., д.э.н., профессор, декан ФБ  
Хрусталев В.А., д.т.н., профессор, декан РЭФ  
Вильбергер М.Е., к.т.н., доцент, декан ФМА  
Янпольский В.В., к.т.н. доцент, декан МТФ  
Чернов С.С., к.э.н. доцент, декан ФЭН

УДК 62(063)  
ББК 72.5я431

ISBN 978-5-7782-3736-0 (Часть 3)  
ISBN 978-5-7782-3733-9

© Коллектив авторов, 2018  
© Новосибирский государственный  
технический университет, 2018

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

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПУЗЫРЬКОВОГО КИПЕНИЯ  
НА КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОМ ПОКРЫТИИ  
ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ**

**А.А. Азарьева, В.И. Жуков**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, anatsl21az@gmail.com**

*Представлены результаты экспериментального исследования теплообмена при кипении n-додекана на капиллярно-пористой поверхности, созданной при помощи лазерного 3D-принтера. В данной работе исследуется зависимость коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока в условиях постоянного давления и уровня жидкости. Полученные экспериментальные данные сравнивались со значениями, полученными при кипении на гладкой поверхности в тех же условиях. Найдено, что коэффициент теплоотдачи при наличии модифицированной поверхности увеличивается в 2,5 раза.*

*The results of an experimental study of heat transfer during boiling of n-dodecane on a capillary-porous surface are presented. The surface is created using a laser 3D printer. In this paper the dependence of the heat transfer coefficient on the heat flux density under constant pressure and liquid layer height is studied. The obtained experimental data were compared with the values obtained during boiling on a smooth surface under the same conditions. The heat transfer coefficient was found increased by 2.5 times in the presence the modified surface.*

Использование кипящих тонких пленок жидкостей является одним из способов эффективного охлаждения поверхностей в электронике, термосифонах, тепловых трубах, насосах, промышленных аппаратах благодаря возможности отвода значительных тепловых потоков при малом температурном напоре.

При понижении давления уменьшается температура кипения насыщенной жидкости, но при этом возрастает разность температур поверх-

ности и насыщенных паров, что в свою очередь приводит к уменьшению коэффициента теплоотдачи. С целью уменьшения температурного напора и увеличения коэффициента теплоотдачи применяют интенсификацию теплового потока. Один из методов интенсификации – использование пористых покрытий [1].

В проведенных экспериментах использовалась микроструктурированная поверхность, полученная путем нанесения порошка X15H5Д4Б (с размером частиц 45-50 мкм) лазерным 3D-принтером. Показатель пористости покрытия  $\epsilon$  составляет 0,44. Профиль покрытия вычислялся по формуле:

$$y = \frac{A}{2} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_m} x\right) + \frac{A}{2} + \delta_0,$$

где  $\lambda_m = 2l_\sigma$ ,  $A = l_\sigma / 3$ ,  $\delta_0 = 50$  мкм,  $l_\sigma = \sqrt{\sigma / g(\rho_L - \rho_V)}$  – капиллярная постоянная.

Изображение покрытия представлено на рисунке 1, профиль покрытия – на рисунке 2.



Рисунок 1 – капиллярно-пористое покрытие

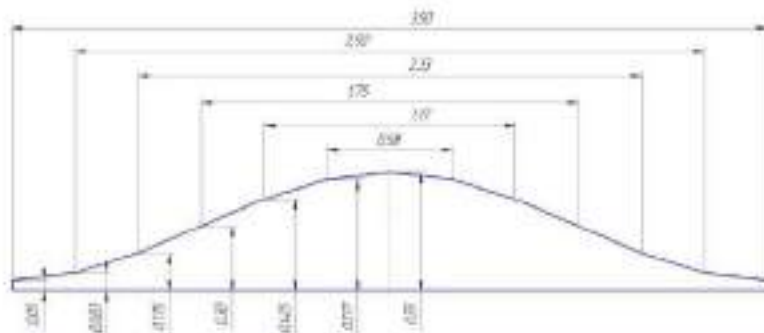


Рисунок 2 – профиль покрытия, использовавшегося в экспериментах

Рабочая камера экспериментальной установки, конструктивно выполненной в виде термосифона, представляет собой цилиндрический сосуд с внутренним диаметром 120 мм, высотой 300 мм и толщиной боковой стенки 1 мм из стали 12Х18Н10Т. Для охлаждения снаружи по периметру в верхней части расположен змеевик, по которому протекает вода. Также присутствует дополнительный змеевик для равномерного прогрева. К днищу рабочей камеры снизу прикреплен электронагреватель мощностью 1,4 кВт. Для измерения температуры используются 5 термопар, установленных в днище. Для визуальных наблюдений в верхней и нижней части рабочего объема предусмотрены смотровые окна со стеклами из кварцевого стекла. Более подробное описание установки представлено в [2].

Во время эксперимента с помощью натекателя и вентиля поддерживалось постоянное давление  $P = 2 \cdot 10^4$  Па. Используемая для исследования жидкость – *n*-додекан. Данные фиксировались с помощью подключенной к установке автоматизированной системы в среде пакета программ LabVIEW. По полученным экспериментальным значениям давления и температуры рассчитана зависимость коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока и построен график (рис. 3).

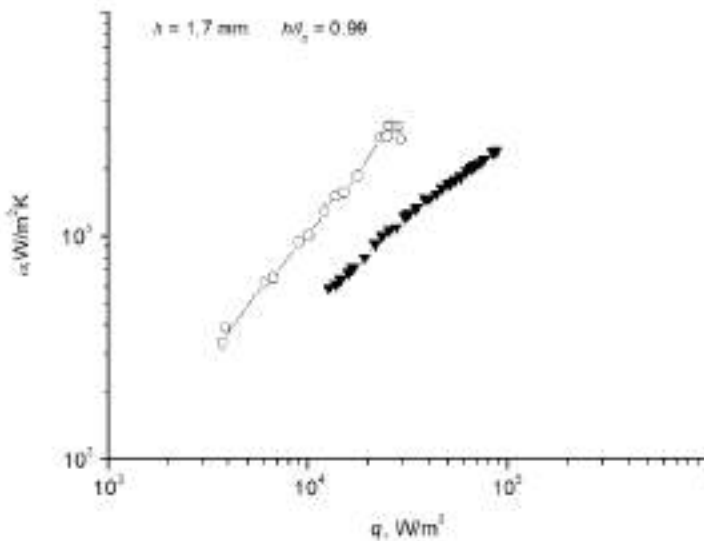


Рисунок 3 – зависимость коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока. Закрашенные символы соответствуют данным по кипению без покрытия, незакрашенные – на покрытии.

Коэффициент теплоотдачи характеризует интенсивность теплообмена между поверхностью тела и окружающей средой, и вычисляется по формуле:

$$\alpha = q / (T_w - T_s),$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/м<sup>2</sup>·К;  $q$  – плотность теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>;  $T_w$  – температура, поверхности, К;  $T_s$  – температура насыщенного пара, К;  $(T_w - T_s)$  – температурный напор, К.

При сравнении данных с теми, что получены при исследовании пузырькового кипения в тех же условиях без покрытия, найдено, что коэффициент теплоотдачи в среднем возрос в 2,1-2,8 раз в области с одинаковыми тепловыми потоками.

Из полученных результатов следует, что при использовании капиллярно-пористого покрытия в процессе пузырькового кипения при пониженном давлении кипение начинается при меньших тепловых потоках и меньших температурных напорах, и, как следствие, возрастает коэффициент теплоотдачи.

Авторы выражают благодарность В.П. Бессмельцеву, заведующему лабораторией ИАиЭ СО РАН за помощь в нанесении покрытия с помощью лазерного 3D-принтера.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-08-00545).

Литература:

1. Влияние трехмерных капиллярно-пористых покрытий на теплообмен при кипении жидкости / А.С. Суртаев, А.Н. Павленко, В.И. Калига, Д.В. Кузнецов, Д.И. Комлев, А.А. Радюк, А.Ю. Иванников // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42, № 8. – С. 1-9.

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

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОАЛМАЗОВ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТОВ

$(1-x) \text{CsNO}_2 - x\text{C}_{\text{nanodiamond}}$

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

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

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

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, [diman.95@list.ru](mailto:diman.95@list.ru)

*В работе представлены данные по исследованию зависимости транспортных свойств композиционных материалов  $\text{CsNO}_2 - \text{C}$  (наноалмаз) в зависимости от метода функционализации инертного компонента. На основании проведенных исследований выбраны составы композитов, удовлетворяющие требованиям для применения в качестве твердого электролита в суперконденсаторах*

*Research of the dependence of the transport properties of composite materials  $\text{CsNO}_2 - \text{C}$  (nanodiamond) depending on the method of functionalization of the inert component are presented in the work. Based on the research done, composites have been selected that meet the requirements for use as a solid electrolyte in supercondensers.*

В настоящее время проблемы энергетики занимают очень важное место и волнуют все мировое сообщество. Уже сейчас очень широкое

применение как в индустрии, так и повседневной жизни находят такие аккумулирующие энергию устройства как топливные элементы, аккумуляторы, суперконденсаторы и др. Любое электрохимическое устройство состоит из двух электродов, электролита и сепаратора. В качестве электролита чаще всего применяются различные водные или органические растворы кислот/щелочей или солей. Тем не менее основные ограничения таких электролитов – низкий диапазон рабочих температур и низкая механическая прочность. Эти проблемы можно решить, переходя к твердым электролитам, характеризующимися механической и термической прочностью, но недостаточной проводимостью и плохим контактом. Для частичного устранения этих недостатков используются твердые электролиты  $MX - A$ , где традиционно используются в качестве  $MX$  – ионные соли, а  $A$  – оксидные инертные добавки [1]. В настоящей работе мы предлагаем использовать в качестве инертной добавки нетрадиционный объект -  $C_{\text{наноалмаз}}$ . Наноалмаз – это инертный углеродный материал, обладающей кристаллической структурой алмаза (Fd3m), низкой удельной проводимостью, высокой площадью удельной поверхности ( $300 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$ ), термической стабильностью и механической прочностью, что удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к инертной добавке. В качестве ионного компонента был выбран нитрит цезия т.к. в ряду нитритов щелочных металлов он обладает наивысшим значением проводимости ( $10^{-5} \text{ См/см}$  при  $180^\circ\text{C}$ ) и термической стабильностью ( $T_{\text{пл}} = 398^\circ\text{C}$ ). [2]

Композит  $(1-x) \text{CsNO}_2 - xC_{\text{nanodiamond}}$  готовился методом пропитки с получасовым выдерживанием при температуре  $250^\circ\text{C}$  для равномерного распределения и аморфизации ионной соли в углеродной матрице. Исследование проводимости композитов показало, что наибольшим значением обладает композит  $0,95\text{CsNO}_2 - 0,05C_{\text{nanodiamond}}$  ( $1,02 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$  при  $180^\circ\text{C}$ ); как показывают вычисления, именно этот состав обладает равным соотношением компонентов по объему. Таким образом, применяя наноалмаз в качестве инертной добавки, мы добились увеличения проводимости на 2 порядка по сравнению с чистой ионной солью. Поскольку композиты данного состава обладали крайней механической хрупкостью, было решено для дальнейшей работы использовать  $0,9\text{CsNO}_2 - 0,1C_{\text{nanodiamond}}$ . Следующим шагом работы являлась функционализация инертной добавки различными методами. Мы полагаем, что такая модификация наноалмазов улучшит адгезию между компонентами композитной системы  $MX$  и  $A$  за счет образования плотного ДЭС. Целью данной работы является изучение проводимости композитов  $0,9\text{CsNO}_2 - 0,1C_{\text{nanodiamond}}$  с наноалмазами, модифицированными окислительной (жидкофазной и газофазной) и восстановительной функцио-



лизацией. Исследования показали, что окислительная обработка привела к увеличению проводимости композитных материалов в 2 раза ( $2 \cdot 10^{-3}$  См/см при  $180^\circ\text{C}$ ), а восстановительная в 4 раза ( $4 \cdot 10^{-3}$  См/см при  $180^\circ\text{C}$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках исследовательского проекта № 18-43-543030 r\_mol\_a

Литература:

1. Композиционные твердые электролиты: монография / Н. Ф. Уваров. - Новосибирск, Изд. СО РАН, 2008. - 258 с.
2. Ionic conductivity of alkali nitrites / Y. G. Mateyshina, N. F. Uvarov // Solid State Ionics/ - 2017. - Vol. 302. - P. 77-82. - doi: 10.1016/j.ssi.2016.11.023

## **СКОРОСТЬ РОСТА «КРАТЕРОВ» ПРИ ИСПАРЕНИИ В ТОНКОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОМ СЛОЕ ЖИДКОСТИ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЙ**

**Р.А. Баженова, В.И. Жуков**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, reginochka\_supper@mail.ru**

*В работе представлены результаты исследования геометрических и кинематических характеристик «кратеров», образующихся при испарении тонкого слоя жидкости на горизонтальной поверхности в условиях низких давлений под действием реактивной силы фазового перехода. «Кратеры», представляют собой углубления в слое жидкости конечных размеров, покрытые плоским остаточным слоем. Геометрические размеры, характер движения «кратеров» определяли по последовательности кадров, полученных видеокамерой с частотой съемки 240 кадр/сек.*

*The paper presents the results of the study of geometric and kinematic characteristics of "craters" that are formed in a thin horizontal layer of liquid during evaporation at low pressures and under the influence of the vapor recoil force. "Craters" are finite size depressions in a liquid layer covered with a flat residual layer. Geometrical dimensions and the nature of movement of "craters" were determined by the sequence of frames received by a video camera with a shooting frequency of 240 frames per second.*

Испарение тонких пленок жидкости нашло широкое распространение в химической промышленности, пищевой промышленности, криогенных аппаратах, пленочных испарителях и т.д. Это обусловлено их способностью обеспечивать перенос высоких плотностей тепловых по-

токов при большой поверхности контакта и малых температурных напорах. Высокоэффективный теплообмен в тонких слоях жидкости ограничен по тепловому потоку развитием кризиса. При достижении кризиса наблюдается ухудшение интенсивности теплообмена и повышение температуры поверхности нагрева [1].

В качестве рабочей жидкости в экспериментах использовался н-додекан.

В качестве экспериментальной установки использовался цилиндрический сосуд из стали 12X18Н10Т с внутренним диаметром 120 мм, высотой 300 мм и толщиной стенок 1 мм. На наружной поверхности верхней части расположен змеевик охлаждения.

Высота слоя жидкости в экспериментальной установке определялась при помощи координатного механизма. После создания слоя жидкости нужной высоты жидкость обезгаживалась. Для этого из объема откачивался воздух при помощи вакуумного насоса, далее жидкость кипятилась. После обезгаживания раствора рабочий объем оставался под вакуумом. После процесса обезгаживания повторно измерялась высота слоя жидкости. При увеличении нагрузки на нагреватель увеличивался тепловой поток, передаваемый жидкости. Температура жидкости постепенно возрастала. Режимные параметры, при которых проходили эксперименты, фиксировались в программе LabVIEW Signal Express.

При испарении наблюдалась деформация границы поверхности раздела. При высоких тепловых потоках наблюдались «кратеры».

Для определения скорости движения границы «кратера» в графическом редакторе проводилась кривая по линии границы «кратера» с промежутком времени 1-2 кадра (рисунок 1).

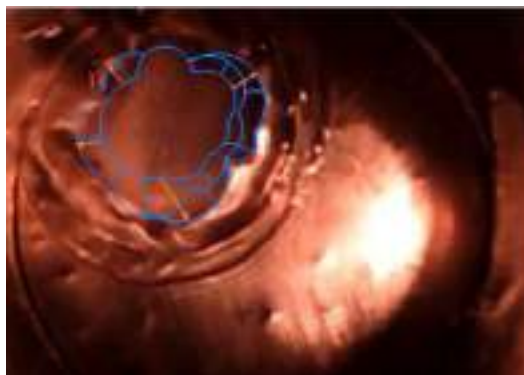


Рисунок 1 - Скорость границы движущегося «кратера».

На рисунке 2 представлен график зависимости диаметра от времени для движущегося «кратера» с постоянной скоростью роста.

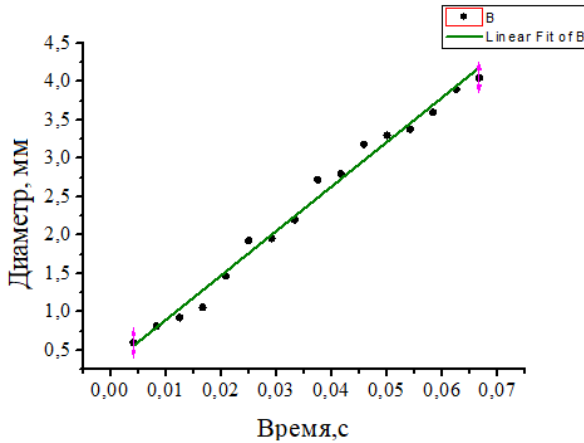


Рисунок 2 – Изменение диаметра движущегося «кратера» со временем, при  $h = 4$  мм,  $P = 67$  Па,  $(P/P_{cp}) = 3,68 \cdot 10^{-5}$ ;  $q = 9070$  Вт/м<sup>2</sup>

Скорость роста движущегося «кратера» находится в диапазоне от 0,525 до 0,40 м/с.

Изучены кинематические и геометрические характеристики «кратеров», образующиеся в тонком слое жидкости при его интенсивном испарении в условиях пониженных давлений. При низких тепловых потоках на месте массива «воронок», в результате разрушения одной из них, образуются неподвижные «кратеры». Определена зависимость роста «кратеров» от времени.

Литература:

1. Zhukov V.I., Pavlenko A. N. Critical Phenomena at Evaporation in a Thin Liquid Layer at Reduced Pressures // Journal of Engineering Thermophysics. 2013.

## СИНТЕЗ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

С.С.Башенко, Ю. Л. Крутский

Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, sofka\_972010@mail.ru

*Результаты исследования процессов синтеза карбида циркония приведены в статье. Карбид циркония был получен путем карботермического восстановления оксида циркония нановолокнистым углеродом в печи Таммана. Нановолокнистый углерод является перспективным углеродным материалом для синтеза карбида циркония. С использованием рентгенофазового (РФА) и рентгеноспектрального флуоресцентного анализов, пикнометрического анализа, определением удельной поверхности по методу БЭТ, седиментационного анализа, синхронной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены характеристики и свойства карбида циркония.*

*An experimental data on the synthesis of zirconium carbide out in laboratory scale is reported. Zirconium carbide was prepared by the reduction of zirconium oxide with nanofibrous in the Tamman stove. The sample of zirconium carbide were characterized by X-ray diffraction, elemental analyzes, scanning electron microscope, energy-dispersive X-ray spectroscopy, laser particle size analysis, simultaneous thermogravimetry and different scanning calorimetry.*

Применение карбида циркония в промышленности основано на его высокой износостойкости, тугоплавкости, высокой теплопроводности (коэффициент теплопроводности составляет 11,6 Вт/(м·К)), а также устойчивости ко многим агрессивным средам. Необходимость данного соединения в современной технике прослеживается в большом количестве статей, посвященных ему. Считается [1], что получение в значительных количествах карбида циркония с малым содержанием примесей целесообразно осуществлять сравнительно несложным печным синтезом путем карботермического восстановления оксида циркония.

Синтез проводился в центральной заводской лаборатории Новосибирского электродного завода с использованием печи Таммана. Установлена оптимальная температура синтеза карбида циркония. Она составила диапазон температур – 2000-2200 °С.

Для получения карбида циркония стехиометрического состава (ZrC) без примесей исходных реагентов шихту готовили строго по стехиометрии для реакции:



В качестве источника углерода был использован нановолокнистый углерод (НВУ). Нановолокнистый углерод (НВУ) содержит небольшое

количество примесей и является достаточно чистым: примеси представляют собой остатки исходного катализатора (90 мас. % Ni/ 10 мас. %  $Al_2O_3$ ), их содержание не превышает 1 мас. % а также достаточно высоким значением удельной поверхности (140-160  $m^2/g$ ) [2].

Начальный эксперимент по синтезу карбида циркония был проведен при температуре 2200 °С. Практическая убыль массы составила 33,9 мас. %. Полученное значение близко к расчетному – 35,2 мас. %. Следующий эксперимент был проведен при температуре на 100 °С ниже начальной – 2100 °С, убыль массы составила 34,5 мас. %, что также согласуется с расчетными данными.

В таблице 1 приведены данные по убыли массы в ходе процесса получения карбида циркония.

Таблица 1 – Маркировка образцов

Образец	Вещество	Условия	Убыль массы, %
1-2200	ZrC	T=2200 °С, 60 мин	33,9
2-2100	ZrC	T=2100 °С, 60 мин	34,5
3-2000	ZrC	T=2000 °С, 60 мин	34,4

На рисунке 1 представлена дифрактограмма полученного при T=2200 °С образца карбида циркония. На дифрактограмме отчетливо видно наличие рефлексов, относящихся к фазе карбида циркония.

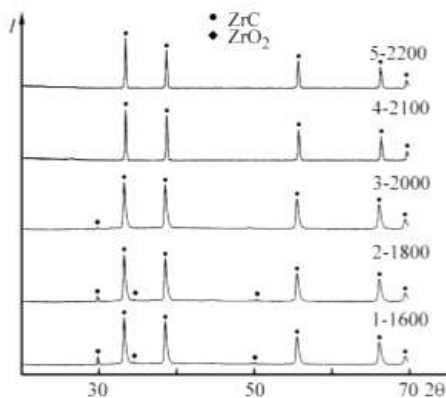


Рисунок 1 – Дифрактограмма образцов 1-2200, 2-2100, 3-2000

Следовательно, по полученным данным рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что при  $T=2200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  синтез карбида циркония прошел полностью. Образцы состоят только из фазы ZrC.

По данным электронно-микроскопического анализа размер частиц карбида циркония в однофазных образцах составляет 5-7 мкм, частицы агрегированны.

Тугоплавкие соединения зачастую используются в агрессивных средах. Поэтому их стойкость к кислороду при повышенных температурах является одним из ключевых свойств. Результаты термического анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты термического анализа

Образец	Прирост массы, %		Температура начала окисления, $^{\circ}\text{C}$
	Экспериментальный	Расчетный	
ZrC	~17	~19,4	480

Изучение стойкости образца карбида циркония к окислению при нагревании выполнялась на установке синхронного термического анализа. На рисунке 2 приведены данные результатов термического анализа образца 2-2100  $^{\circ}\text{C}$ .

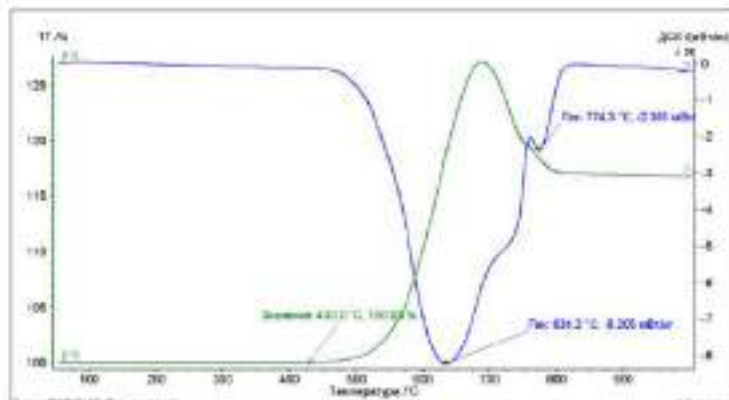


Рисунок 2 – Кривые ТГ и ДСК образца карбида циркония 2-2100

Окисление карбида циркония начинается при температуре  $\sim 480\text{ }^{\circ}\text{C}$  и практически заканчивается при  $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Тем самым выяснено, при достижении температуры  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  карбид циркония окислился полностью.

Рассматриваемый образец является стойким к действию серной кислоты концентрации 1:4, количество нерастворимого остатка составляет 98,65 %.

По данным определения удельной поверхности синтезированных образцов карбида циркония была составлена текстурная характеристика образцов, которая представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Текстурные характеристики образцов карбидов

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
1-2200	1,53	0,006	11,4
2-2100	1,31	0,005	11,6
3-2000	2,81	0,009	11,2

Литература:

1. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: учебник для вузов. - М.: Металлургия, 1986. - 928 с.

2. Крутский Ю. Л., Баннов А. Г., Сколов В. В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3/4. С. 22–27 (Krutskii Yu. L., Bannov A. G., Sokolov V. V. et al. // Nanotech. Russ. 2013. N 8. P. 191–198).

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ПЛАТИНЫ, А ТАКЖЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТА НА ПОВЕДЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/ZSM-23+AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В ПРЕВРАЩЕНИИ Н-ДЕКАНА**

**<sup>1</sup>Ю.С. Брестер, <sup>2</sup>М.Ю. Смирнова, <sup>1</sup>А.Е. Брестер**

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

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

**г. Новосибирск, yuliya.kapustina.94@mail.ru**

*В работе были приготовлены несколько серий бифункциональных катализаторов гидроизомеризации, различающихся между собой природой и способом нанесения предшественника платины. Размер частиц платины и их локализация были изучены методами ПЭМ и хемосорбции СО. Помимо условий нанесения предшественника платины в работе варьировали модуль цеолита. Каталитические свойства полученных образцов тестировали в превращении н-декана. Для изучения кислотных свойств использовали ИК-спектроскопию (ИКС) адсорбированного пиридина. Было установлено, что на селективность изученных катализаторов влияет как дисперсность частиц платины, так и*

концентрация Бренstedовских кислотных центров, тогда как активность определяется в основном модулем цеолита.

*In this work, several series of bifunctional hydroisomerization catalysts were prepared, differing in nature and the method of deposition of the precursor of platinum. The size of platinum particles and their localization were studied by TEM and CO chemisorption. In addition to the conditions of application of the precursor of platinum, the zeolite module was varied in the work. The catalytic properties of the obtained samples were tested in the conversion of n-decane. To study the acidic properties, IR spectroscopy (IR) of adsorbed pyridine was used. It was found that the selectivity of the studied catalysts is influenced by both the dispersion of platinum particles and the concentration of Bronsted acid sites, whereas the activity is determined mainly by the modulus of the zeolite.*

Гидроизомеризация н-алканов является важным процессом для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив и смазочных масел. Для данного процесса используют бифункциональные катализаторы, содержащие металлические центры, на которых протекают реакции гидрирования/дегидрирования, и кислотные центры на которых происходит превращение н-алканов в более разветвленные продукты.

В данной работе были приготовлены бифункциональные катализаторы на основе платины и одномерного среднепористого цеолита ZSM-23. Цеолиты с Si/Al = 45 и 63 были синтезированы в ИК СО РАН по методике [1] с использованием в качестве темплата ДМФА. Гранулы носителя готовили экструзией пасты, содержащей порошок цеолита и псевдобемит, полученный в ИК СО РАН по методике гидротермальной обработки активного гидроксиоксида алюминия. Доля цеолита в прокаленном образце составляла 70 мас.%. Для нанесения предшественника платины из гранул готовили фракцию с размером частиц 0,25-0,5 мм. В качестве предшественников использовали  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  (54,4% Pt) или  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (15.12 мг/г Pt), которые наносили методом пропитки или ионного обмена для получения 0,5 мас.% Pt в восстановленных катализаторах. После нанесения предшественников платины, образцы сушили при 120°C и прокаливали при 400°C. В таблице 1 представлены условия приготовления образцов Pt/ZSM-23+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 1 - Условия приготовления образцов Pt/ZSM-23+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Название	Pt, %	Предшественник Pt	Si/Al в цеолите	D, % (d, нм)
0,5-PtA-A	0,5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	45	12 (8.3)
0,5-PtA-I	0,5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	45	40 (2.8)
0,5-PtCl-A	0,5	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	45	30 (3.7)



	5			
0,5-PtCl-I	0. 5	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	45	31 (3.6)
0,5-PtA-A- 63	0. 5	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	63	19 (5.8)

I– пропитка, A – адсорбция, D– дисперсность, d – размер частиц, рассчитанный из данных хемосорбции CO.

Исследование каталитических свойств образцов, модифицированных платиной, в превращении н-декана проводили на проточной установке с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 250-340°C при давлении 35 атм., весовой скорости подачи алкана = 2,3 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении H<sub>2</sub>/алкан, равном 3,7. До начала экспериментов катализатор активировали in-situ при 400°C в течение двух часов.

На рисунке 1 представлена зависимость конверсии н-декана и селективности по продуктам изомеризации для образцов, приготовленных из разных предшественников платины. Из представленного рисунка видно, что все образцы имеют сопоставимые активности и селективности кроме 0.5-PTA-A, селективности которого несколько ниже. Такое поведение образца 0.5-PTA-A может быть вызвано более низкой дисперсностью платины в данном катализаторе (таблица 1). По-видимому, снижение количества металлических центров за счет снижения дисперсности, ведет к разбалансированию металлической и кислотной функций катализатора, в результате чего увеличивается вероятность протекания крекинга за счет увеличения времени нахождения карбокатионов на кислотных центрах [2].

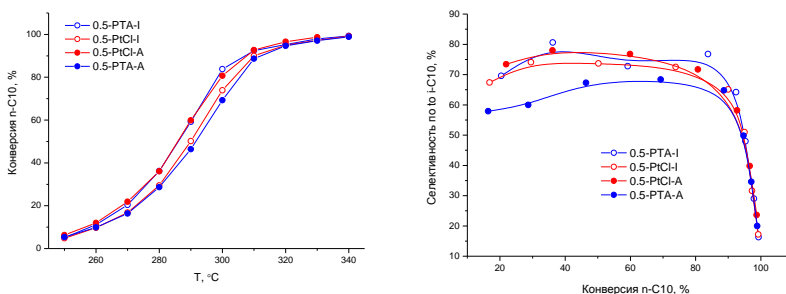


Рисунок 1 – Влияние условий нанесения предшественника платины на каталитические свойства образцов Pt/ZSM-23+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в превращении н-декана.

Следует отметить, что при нанесении платины методом ионного обмена в случае использования в качестве предшественника аммиачного комплекса, частицы платины наблюдались преимущественно на поверхности цеолитных кристаллов. Тогда как при нанесении гексахлорплатиновой кислоты платина размещалась в основном на оксиде алюминия (рисунок 2). Таким образом, место локализации платины, как и способ ее нанесения не оказывают заметного влияния на активность Pt/ZSM-23+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в превращении н-декана.

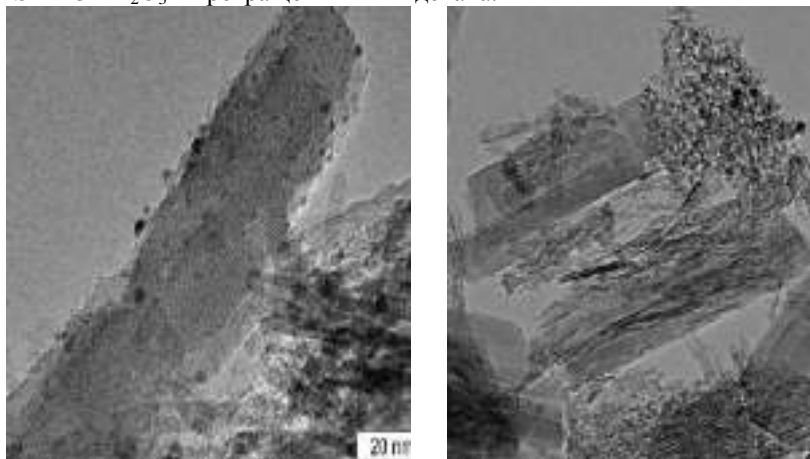


Рисунок 2 – ПЭМ снимки образцов 0.5-РТА-А (слева) и 0.5-РtСl-А (справа).

Помимо условий нанесения металлического компонента в работе варьировали модуль цеолита. Увеличение содержания алюминия в составе структуры согласно данным ИКС адсорбированного пиридина повышает содержание БКЦ в составе носителя ZSM-23+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Как видно из графиков, представленных на рисунке 3, повышение кислотности цеолита ведет к увеличению активности образцов на его основе в превращении н-декана, но снижает селективность по изомерам, что вероятно также является следствием отсутствием баланса между кислотной и металлической функциями катализатора.

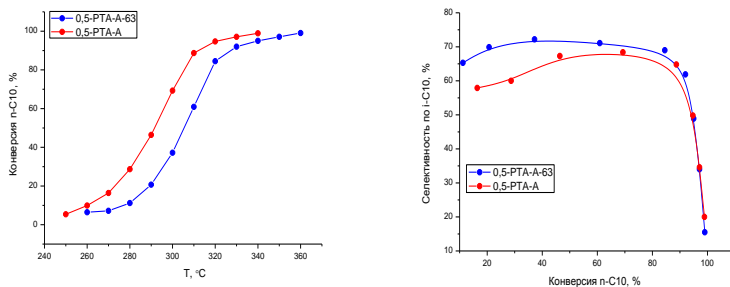


Рисунок 3 – Зависимость конверсии n-декана и селективности по изомерам от модуля цеолита.

Литература:

1. A novel approach to synthesize ZSM-23 zeolite involving N,N-dimethylformamide / B. Wang, Z. Tian, P. Li, L. Wang, W. Qu, Y. He, H. Ma, Z. Xu, L. Lin // *Microporous Mesoporous Mater.* 134, 203–209 (2010)
2. n-Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites / N. Batalha, L. Pinard, C. Bouchy, E. Guillon, M. Guisnet, J. Catal 307 (2013) 122–131

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ПУЛЬСАЦИИ ДАВЛЕНИЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ И КИПЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

**А.С. Бутько, В.И. Жуков, Х.М.Рахимьянов**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [anastasiya979760@gmail.com](mailto:anastasiya979760@gmail.com)

*В работе приводятся результаты анализа пульсаций давления, полученных при экспериментальном исследовании процессов испарения жидкостей в тонкой пленке при пониженном давлении. Построены зависимости спектральной мощности от частоты пульсаций давления. Было обнаружено несколько разновидностей кривых спектра мощности. В режиме конвекции спектр мощности пульсаций давления имел вид спектра белого шума. В режиме теплообмена, когда в слое наблюдались «кратеры», было замечено увеличение низкочастот-*

ной составляющей спектра, зависимость спектральной мощности от частоты близка к  $1/f$ . Такая зависимость характерна для фликкер-шума.

*The paper presents the results of the analysis of pressure pulsations obtained in an experimental study of the processes of evaporation of liquids in a thin membrane under reduced pressure. The dependences of the spectral power on the pulse of pressure pulsations have been constructed. Several varieties of power spectrum curves have been discovered. In convection mode, the power spectrum of pressure pulsations looked like a spectrum of white noise. In the heat exchange mode, when "craters" were observed in the layer, an increase in the low-frequency component of the spectrum was observed, the dependence of the spectral power on the frequency is close to  $1/f$ . This dependence is characteristic of flicker noise.*

Кризисные явления чаще всего характеризуются скачкообразным или резким изменением параметров. Данное поведение может приводить к критическим ситуациям на практике. Например, в случае кризиса теплообмена при фиксированном тепловом потоке происходит резкое повышение температуры теплоотдающей поверхности и возможен ее пережог. Такой характер кризисных режимов привлекает внимание исследователей для изучения причин и последствий кризисного поведения, а также и особенностей его протекания. Кризисные режимы сопровождаются интенсивными флуктуационными процессами. В данном изучении [1] спектральных характеристик этих флуктуационных процессов выяснили, что спектр мощности флуктуаций может изменяться обратно пропорционально частоте в области низких частот (фликкер или  $1/f$  – шум). Наличие таких флуктуаций в системе указывает на возможность крупномасштабных выбросов.

В качестве рабочей жидкости использовался н-додекан. Эксперименты проводились при высотах слоя  $h=1,7$  мм;  $h=4$  мм в диапазоне давлений от 33 до 133 Па. Полученные данные изменения давления со временем проведения экспериментов обрабатывались программой LabVIEW с помощью Фурье преобразования данные по изменению давления преобразовывать в зависимости флуктуаций спектральной мощности по частотам. В ходе обработки экспериментальных данных, по флуктуациям давления было обнаружено несколько разновидностей кривых спектра мощности.

На рисунке 1 представлен спектр мощности для высоты слоя  $h=1,7$  мм при тепловом потоке  $q=5,41 \cdot 10^3$  Вт/м<sup>2</sup> и при общем температурном напоре  $T_w - T_s = 35,9$  °C. При данном тепловом потоке в слое наблюдался режим конвекции. Поэтому данный спектр мощности пульсаций давления имел вид спектра белого шума, с равномерным распределением интенсивности флуктуаций по частотам.

На рисунке 2 изображен спектр мощности для этого режима испарения высоты слоя  $h=1,7$  мм при давлении 133 Па, когда наблюдались

«воронки» и «кратеры». На данном рисунке 3 видно, что в области низких частот спектра флуктуации давления вызваны периодическим образованием одиночных «кратеров», в области высоких частот кривая приближается к белому шуму.

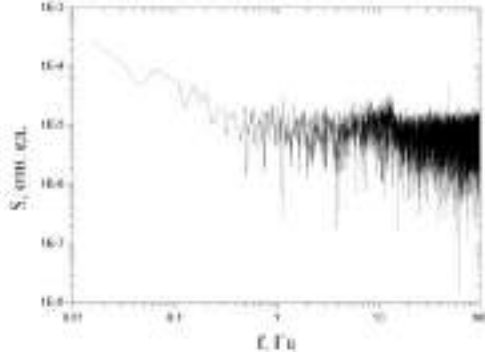


Рисунок 1 – Спектр мощности в режиме конвекции для высоты слоя  $h=1,7$  мм; давление  $P=67$  Па.

Рассмотрим спектр мощности (рисунок 3) для высоты слоя  $h=4,0$  мм, при давлении  $P=67$  Па. Тепловой поток  $q=3,421 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup>, общий температурный напор  $T_w - T_s = 26,6$  °C, это режим, когда в слое образуются только «кратеры». Кривая спектра мощности для данной высоты слоя и давления имеет вид фликкер-шума, а крайней его точкой является предкризисный режим испарения жидкости.

Фликкер-шум это шум, который можно наблюдать в областях низких частот, то есть от  $10^{-2}$  до  $10^2$ , в этих областях в работе [2] авторы наблюдали фликкер-шум в условиях взрывного вскипания жидкости.

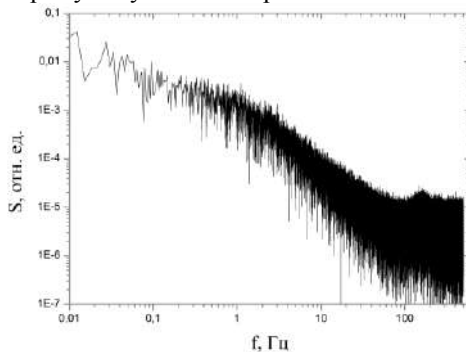


Рисунок 2 – Спектр мощности в режиме, когда наблюдались «воронки» и «кратеры» для высоты слоя  $h=1,7$ ;  $P=133$  Па.

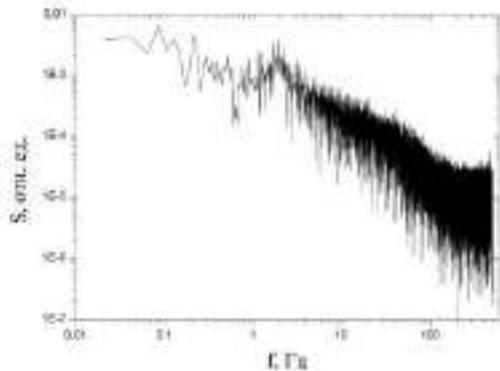


Рисунок 3 – Спектр мощности в режиме, когда наблюдались только «кратеры» слоя для высоты слоя  $h=4,0$  мм; давление  $P=67$  Па.

В [2] авторы рассматривали переход от пузырькового кипения к пленочному, то есть в неравновесных фазовых переходах. Был обнаружен фликкер-шум в момент перехода от пузырькового кипения к пленочному. В данном исследовании был обнаружен фликкер-шум в момент, когда в системе периодически образовались новые структуры. При их образовании пульсации давления были сравнимы со средним давлением в системе, что характерно для режимов, когда наблюдается фликкер-шум.

Выделено три характерных режима испарения. Режим конвекции, который дает спектр мощности соответствующий белому шуму (шум датчика). Режим, когда наблюдались «воронки» и «кратеры», этому режиму соответствует спектр мощности, в котором выделены низкочастотные пульсации и белый шум. Режиму, когда в слое наблюдались только «кратеры» соответствует спектр мощности, в котором выделены низкочастотные пульсации, это спектр фликкер-шума.

#### Литература:

1. Решетников А. В., Коверда В.П., Скоков В.Н..  $1/f$  – шум при неравновесном фазовом переходе. Эксперимент и математическая модель // ЖЭТФ. 1998. Т. 113, № 5. С. 1748–1757.
2. Решетников А. В., Скоков В.Н., Коверда В. П. Фликкер-шум и самоорганизованная критичность в кризисных режимах кипения // ПМТФ. 2002.Т. 41, № 1. С. 131–136.

## МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ ВЗРЫВЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Е.С. Васильева, А.В. Абизяева, Д.А.Синицын, А.М. Пыжов**  
**Самарский государственный технический университет,  
г. Самара, katich.1995@mail.ru**

*В данной работе представлены результаты исследований по усовершенствованию метода определения температуры вспышки энергонасыщенных материалов (ЭМ), которым в России принято характеризовать их чувствительность к длительному тепловому воздействию.*

*Впервые для повышения точности визуальной фиксации начального момента разложения ЭМ было предложено усиливать видимый эффект этой стадии за счет использования окислительных свойств газообразных продуктов разложения ЭМ – паров азотной кислоты и оксидов азота [1]. С этой целью были использованы гранулы активированного угля, взаимодействие с которыми продуктов разложения ЭМ приводило к образованию аэрозоля (дыма), что значительно повышало видимый эффект начальной стадии процесса.*

*В работе впервые оценивалась возможность повышения точности экспериментальной оценки температуры вспышки ЭМ – бризантных взрывчатых веществ (БВВ). Исследованию подвергались такие мощные БВВ различных классов как, пентаэритриттетранитрат (ТЭН) и циклотриметилентринитрамин (гексоген).*

*Показано, что погрешность оценки температуры вспышки по усовершенствованной методике не превышает двух процентов, что удовлетворяет ГОСТ Р 22.2.07-94 [2] и позволяет её использовать для лабораторного практикума студентов и проведения исследовательских работ по теории взрывчатых веществ.*

*The article presents the results of studies to improve the method of determining the temperature deflagration point in energy-saturated materials (EM), which in Russia is accepted to characterize their sensitivity to long-term thermal effects.*

*For the first time to improve the accuracy of visual fixation of the initial moment of decomposition of EM, it was proposed to enhance the visible effect of this stage by using the oxidative properties of gaseous decomposition products of EM – vapors of nitric acid and nitrogen oxides [1]. For this purpose, activated carbon granules were used, the interaction with which the decomposition products of EM led to the formation of aerosol (smoke), which significantly increased the visible effect of the initial stage of the process.*

*For the first time, the possibility of increasing the accuracy of the experimental estimation of the deflagration point of high-explosives (HE) was estimated. The research was carried out by such powerful HE's of different classes as pentaerythritol tetranitrate (PETN) and cyclotrimethylenetrinitramine (RDX).*

*It is shown that the error in estimating the deflagration point by the improved technique does not exceed two percent, which satisfies GOST R 22.2.07-94 [2] and*

*allows it to be used for the laboratory practice of students and research work on the theory of explosives.*

В наиболее общем смысле, под температурой вспышки ЭМ понимают температуру среды, при помещении в которую через какое-то время фиксируют процесс химического разложения ЭМ, сопровождающийся видимыми явлениями – выделением продуктов разложения, световыми или звуковыми эффектами [3]. Температурой вспышки конкретного ЭМ считается температура среды, которой соответствует время задержки в 5, 10, 300 с.

В основе практического метода оценки температуры вспышки ЭМ лежит фиксация времени задержки процесса химического разложения ЭМ при разных постоянных температурах среды. Наибольшая точность оценки температуры вспышки ЭМ достигается при визуальной фиксации начальной стадии процесса его разложения. Однако достаточно уверенно зафиксировать начало разложения ЭМ зачастую проблематично по причине его незначительного видимого эффекта, что вызывает затруднения, например, у студентов при прохождении лабораторного практикума или у начинающих экспериментаторов.

В основу опытной методики оценки температуры вспышки ЭМ был положен метод определения температуры вспышки инициирующих взрывчатых веществ (ИВВ) по ГОСТ Р 22.2.07-94, сущность которого заключается в нагревании навески ИВВ, расположенной в гильзе, до определенной постоянной температуры и фиксации времени, через которое происходит вспышка ИВВ. За температуру вспышки по этому методу принимают температуру, при которой воспламенение ИВВ происходит при 5-секундной задержке.

В соответствие с разработанной методикой, для усиления визуального эффекта начала процесса разложения ЭМ через дульце гильзы на определенную глубину вводилось некоторое количество горючего – одна или две гранулы высокоактивного угля, которые располагались в углублении медной сетки. При появлении первых газообразных продуктов химического разложения БВВ – паров азотной кислоты, оксидов азота происходило их взаимодействие с углеродом активного угля, в результате чего аэрозоль (дым) продуктов этого процесса появлялась над дульцем гильзы и фиксировалась экспериментатором, как начало разложения ЭМ. В качестве горючего был использован активированный уголь СКТ-10, имеющий большую удельную поверхность, равную 825 м<sup>2</sup>/г. Для сравнения, удельная поверхность древесного угля БАУ равна 14 м<sup>2</sup>/г. Схема расположения отдельных элементов гильзы, снаряженной ЭМ приведена в статье [1].



По найденным значениям периодов задержки и соответствующих им значений температур строилась кривая в координатах: время задержки – температура нагрева и определялась температура вспышки как температура, соответствующая 5 или 10 секундной задержке. Построение кривой проводилось не менее чем по пяти точкам. Для последующего расчета параметров уравнения Тодеса (энергии активации и предэкспоненциального множителя). экспериментальные данные обрабатывались на персональном компьютере с помощью соответствующей программы [3].

В течение учебного семестра при прохождении студентами технического университета лабораторного курса по теории ЭМ проводилось определение температуры вспышки бризантных ВВ ТЭНа и гексогена традиционным и усовершенствованным способами. Полученные результаты приведены в таблице. Для сравнения в таблице также приведены и литературные значения температур вспышки этих БВВ [4, 5, 6].

Таблица - Температура вспышки ТЭНа и гексогена при 5-ти секундной задержке

БВВ	Твсп, эксперимент. методика с углем, °С	Твсп, стандартная лабораторная методика, °С	Твсп, литературные значения, °С	Твсп, средние значения в течение учебного семестра, °С
ТЭН	222	222	225	232
Гексоген	260	258	260	269

В результате проведенных исследований было показано, что сравнение величин температур вспышки взрывчатых материалов, которые оценивали по экспериментальной методике, с литературными данными не превышала двух процентов, что удовлетворяет ГОСТ Р 22.2.07-94.

Таким образом, усовершенствованная методика оценки температуры вспышки ЭМ аппарата может использоваться как в лабораторном практикуме, так и в практическом изучении взрывчатых материалов.

#### Литература:

1. Новый метод определения температуры вспышки взрывчатых материалов / Абизяева А. В., Васильева Е. С., Пыжов А. М., Сеницын Д. А. // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 54. № 5. С. 125-130.
2. ГОСТ Р 22.2.07-94. Вещества взрывчатые инициирующие. Метод определения температуры вспышки. Принят и введен: в действие Постановлением Госстандарта России от 26.12.94 № 355.

3. Чувствительность энергетических материалов к тепловым и механическим воздействиям: уч. пособие/ сост. Рекшинский В.А., Пыжов А.М., Гидаспов А.А. Самара. Самар. гос. техн. ун-т., 2010. 101с.
4. С.Г. Андреев, А.В. Бабкин [и др]. Физика взрыва / Под ред. Л.П. Орленко. Изд. 3-е переработанное. В 2 т. Т. 1. - М: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 832с.
5. Баум Ф.А., Орленко Л.П., Станюкович К.П. и др. Физика взрыва. - М: Наука. 1975. 704с.
6. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. - М: Оборонгиз, 1960. 596с.

## ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Т.С. Виноградова<sup>1</sup>, А.И. Апарнев<sup>1</sup>,  
А.В. Логинов<sup>1,2</sup>, Афонина Л. И.<sup>1,2</sup>**

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

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

г. Новосибирск, [tatyana.vinogradova.1996@yandex.ru](mailto:tatyana.vinogradova.1996@yandex.ru)

*Проведен анализ литературы по способам синтеза оксида циркония(IV) с целью выбора метода получения, обеспечивающего высокую чистоту и однородность конечного продукта, а так же контроль его химического и фазового составов.*

*The analysis of literature on methods of synthesis of zirconium(IV) oxide in order to select the method providing high purity and homogeneity of the final product, as well as control of its chemical and phase compositions.*

Диоксид циркония широко известен рядом своих уникальных свойств, которые обуславливают его применение в различных областях промышленности: производстве огнеупоров, эмалей, стекол, различного вида керамик, в том числе и биоматериалов, а также в качестве катализаторов. Нанокompозиты на его основе обладают высокими показателями прочности, повышенной трещино-, износо- и термостойкостью, химической устойчивостью и биоинертностью, ионной проводимостью, стабильностью к различного рода излучениям, в том числе к нейтронному потоку [1-6].

Диоксид циркония существует в трёх кристаллических модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической, образующейся при температурах > 2370 °С, тогда как формирование первых двух возмож-

но в более мягких условиях. В литературе отмечается, что количественное соотношение между этими фазами в получаемых материалах оказывает заметное влияние на формирование свойств последних [1, 2]. Наибольшее значение для технологии имеет тетрагональная модификация  $ZrO_2$ , однако она термически неустойчива и легко превращается в моноклинную даже при комнатной температуре. Стабилизировать тетрагональную фазу  $ZrO_2$  можно путем допирования различными катионами, при этом легирующий оксид должен не только иметь соответствующий размер иона металла, но и образовывать твердый раствор с диоксидом циркония. Это существенно ограничивает число возможных стабилизаторов, в качестве которых чаще всего выступают оксиды редкоземельных металлов [1]. Еще один способ стабилизации тетрагональной фазы - уменьшение размера частиц оксида до 30 нм и ниже. Для этих целей часто используют цитратный метод (метод Печини), который при правильном выборе условий позволяет получать чистые не допированные наночастицы диоксида циркония размером менее 15–20 нм с содержанием тетрагональной фазы до 90% [2].

Для получения стабилизированных порошков оксида циркония используют различные методы. Однако не все они приводят к желаемому результату. Так, широко распространенный твердофазный метод получения циркониевой керамики, несмотря на простоту его осуществления и возможность проведения реакций в отсутствие растворителей, предоставляет мало возможностей для регулирования структурно-фазового состояния твердых веществ. Большое внимание в последнее время приобрели «растворные методы»: совместное осаждение, гидролиз, золь-гель технологии, гидротермальный, криохимический синтезы и др. Обладая относительной простотой выполнения, они дают возможность контролировать процессы образования частиц порошка, их размеры и морфологию, а также достигать высоких степеней гомогенности состава и чистоты. Одним из эффективных среди этих методов считается метод химического осаждения. Основные его преимущества – низкая себестоимость продукции и возможность получения порошков заданного состава в промышленных масштабах. Недостатками метода считаются широкое гранулометрическое распределение частиц по размерам, образование агломератов и микропор, которые отрицательно сказываются на процессах дальнейшего твердофазного взаимодействия [3]. В ряде случаев степень агрегирования частиц можно снизить, используя метод обратного осаждения [4].

В последнее время интерес вызывает получение порошков  $ZrO_2$  с нано структурированными частицами. Так, сообщается о получении нанотрубок и нанопроволок с упорядоченной структурой методами

темплатного синтеза, электрохимического анодирования. Большую популярность приобретает гидротермальный метод синтеза, который позволяет, варьируя условия, не только получать различные наноструктуры, но предотвращать агломерацию частиц, добиваться высокой кристалличности и гомогенности продукта и уменьшать температуру синтеза до 100-200 °С [5].

Таким образом, анализ литературы показал, что разработка эффективных методов получения стабилизированных порошков  $ZrO_2$  является важной задачей при создании материалов на их основе, поскольку правильно подобранные условия синтеза прекурсоров оказывают влияние на формирование фаз и их структурные особенности, что в конечном итоге сказывается на технологическом процессе получения и свойствах нанокмозитов.

В данной работе была приготовлена смесь из азотнокислого циркония и лимонной кислоты при мольном отношении 1:2 с добавлением азотнокислого иттрия (3 мол.%) в дистиллированной воде. После гомогенизации смесь была упарена при 110 °С. По данным рентгенофазового анализа образцы, отожжённые при температурах 250-400 °С, рентгеноаморфные, а при 450 и 700 °С представляют собой твердые растворы диоксида циркония кубической модификации с размером частиц 10-20 нм.

#### Литература:

1. Синтез и исследование нанопорошков состава  $0,97ZrO_2 \cdot 0,03 La_2O_3$  /С.И. Нифталиев, И.В. Кузнецова, А.М. Числов, Л.В. Лыгина, И.А. Зверева // Физика и химия стекла. – 2017. – №4. – С. 409-413
2. Синтез наночастиц диоксида циркония путем термического разложения комплекса с лимонной кислотой / И.В. Кривцов, А.В. Устименко, М.В. Ильяева, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».-2013.-т. 5, № 4.-С. 38-41.
3. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания /В.Б. Кульметьева, С.Е. Прозорова, Е.С. Гнедина // Порошковая металлургия и функциональные материалы. – 2011. – №2. – С. 3-9.
4. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида циркония, допированного иттрием / И.А. Кашпур, А.И. Апарнев // Современные техника и технологии. – 2014. – С. 329-330.
5. Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route / L. Kumari, W. Li, D. Wang // Nanotechnology 19 (2008) 195602 (7pp) (doi:10.1088/0957-4484/19/19/195602).

6. Synthesis and sintering of  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  powders using two Pechini-type gel routes / E. C. Grzebielucka, A. S. Chinelatto, S.M. Tebcherani, A.L. Chinelatto, / *Ceramics International*. – 2010. – Vol 36. – Iss. 5. – P. 1737-1742. doi: 10.1016/j.ceramint.2010.02.042.

## ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ

**А.А. Гайдамака<sup>1,2</sup>, В.Г. Пономарева<sup>1,2</sup>, И.Н. Багрянцева<sup>1,2</sup>**

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

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет,

г. Новосибирск, a.gaidamaka@ngs.ru

*Кислые соли щелочных металлов с общей формулой  $M_nH_m(AO_4)_p$  ( $M$  = щелочной металл,  $A = P, S, Se$ ) – важный класс протонных проводников. Эти соединения проявляют высокую протонную проводимость в интервале средних температур (130-250°C). Кислые соли могут быть использованы в качестве электролитов для создания протонных мембран среднетемпературных топливных элементов. Цель настоящей работы - получение полимерных тонкопленочных электролитов на основе  $CsH_2PO_4$  и сополимера тетрафторэтилена и винилидендифторида (Ф-42) и изучение свойств данных образцов (фазовый состав, транспортные и термические свойства) с помощью современных физико-химических методов.*

*Solid acids  $M_nH_m(AO_4)_p$  ( $M$  = alkali metal,  $A = P, S, Se$ ) present an important class of proton conductors. These compounds have high proton conductivity at the intermediate temperature range (130-250°C). Solid acids can be used as perspective electrolytes for proton membranes of the intermediate temperature fuel cells. The aim of the present work is a preparation of thin polymer electrolytes based on  $CsH_2PO_4$  and copolymer of tetrafluoroethylene and vinylidene difluoride (F-42) and investigation of the properties of obtained samples (phase composition, transport and thermal properties) by using a complex of novel physic-chemical methods.*

Кислые соли щелочных металлов с общей формулой  $M_nH_m(AO_4)_p$  ( $M$  = щелочной металл,  $A = P, S, Se$ ) – важный класс протонных проводников. Эти соединения проявляют высокую протонную проводимость в интервале средних температур (130-250°C). Кислые соли могут применяться в качестве электролитов в различных электрохимических устройствах. В частности, была показана возможность использования  $CsH_2PO_4$  в качестве протонпроводящей мембраны в среднетемпературных топливных элементах [1]. Протонпроводящая мембрана должна удовлетворять следующим критериям: высокая протонная и низкая электронная проводимость, химическая и термическая стабильность,

прочность, малая толщина. Несмотря на высокие значения протонной проводимости ( $\sim 10^{-2}$  См/см), применение  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в чистом виде затруднено вследствие высокой растворимости и механических свойств данного соединения. Получение гибких газонепроницаемых пленок малой толщины на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  является важной практической задачей и представляет интерес с точки зрения формирования композиционных полимерных систем. Появились первые работы по использованию в качестве матрицы перфторированных полимеров, таких как поливинилидендифосфат (ПВДФ) [2] и политетрафторэтилен (ПТФЭ) [3]. Образцы имеют ряд недостатков, связанных с электротранспортными свойствами, газонепроницаемостью. Необходимо усовершенствование способов получения пленок, в том числе повышение однородности распределения частиц соли, уменьшение их толщины.

Цель настоящей работы – изучение возможности получения тонких пленок на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и сополимера тетрафторэтилена и винилидендифторида (Ф-42) с равномерным распределением частиц соли, изучение свойств образцов и улучшение качества пленок. Фазовый состав системы был определен с помощью рентгенофазового анализа. Термические свойства были изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термической гравиметрии. Морфология образцов была изучена с помощью электронной микроскопии. Транспортные характеристики полученных пленок были исследованы с помощью импедансной спектроскопии.

#### Литература:

1. T. Uda, S.M. Haile // *Electrochem. / Solid-State Lett.* 2005. V. 8. A245-A246.
2. G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S.T. Oyama. // *J. Electrochem. Soc.* 2014. V.161. F451-F47.
3. И.Н. Багрянцева, Н.П. Лазарева, В.Г. Пономарева «Полимерные мембраны на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ » // Материалы 14 Международного совещания «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела», 9-13 сентября 2018 г. (Черноголовка, Россия). С.263.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА ВАНАДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

**М.В. Дубровская, Ю.Л. Крутский**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, Rita-8.09@mail.ru

*Результаты исследования процесса синтеза высокодисперсного порошка карбида ванадия состава  $VC_{0,88}$  приведены в статье. Карбид ванадия был получен восстановлением оксида ванадия (III) нановолокнистым углеродом (НВУ) в индукционной печи в среде аргона. НВУ – продукт каталитического разложения легких углеводородов. Основной характеристикой НВУ является высокое значение удельной поверхности. Изучены характеристики карбида ванадия с использованием рентгенофазового и элементных анализов, пикнометрического анализа, сканирующей электронной микроскопии с применением локального энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, низкотемпературной адсорбции азота с последующим определением удельной поверхности по методу БЭТ, седиментационного анализа, синхронной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученный при оптимальных параметрах материал представлен одной фазой – карбидом ванадия  $VC_{0,88}$ .*

*An experimental data on the synthesis of vanadium carbide ( $VC_{0,88}$ ) fine dispersed powder carried out in laboratory scale is reported. Vanadium carbide powder was prepared by the reduction of vanadium oxide (III) with nanofibrous carbon in an argon atmosphere. The powders of vanadium carbide were characterized by X-ray diffraction, elemental analyzes, scanning electron microscope, energy-dispersive X-ray spectroscopy, laser particle size analysis, simultaneous thermogravimetry and different scanning calorimetry. The resulting material contains a single phase – vanadium carbide ( $VC_{0,88}$ ).*

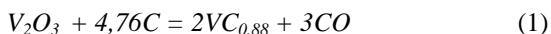
Развитие многих отраслей техники, особенно космической, электротехники, энергетики, металлургии, химии, связано с возрастанием параметров технологических и иных процессов. Соответственно возрастают требования к материалам. Это проблема решается использованием тугоплавких материалов, которые сочетают высокие температуры плавления с высокой термодинамической устойчивостью, твердостью [1]. Одним из наиболее важных соединений этого типа является карбид ванадия.

Карбид ванадия  $VC_{0,88}$  вследствие высоких значений температуры плавления, значительной химической инертности применяется в качестве легирующей добавки к металлокерамическим твердым сплавам на основе WC и TiC для повышения эксплуатационных характеристик материала. Карбид ванадия применяется как ингибитор роста зерен в твердых сплавах WC-Co, в частности в сталях, катализатор.

Карбид ванадия в порошкообразном виде может быть получен следующими методами: а) карботермическим восстановлением; в) синтезом из элементов; с) восстановлением оксида ванадия магнием или натрием в присутствии углерода или его соединений [1, 2].

В данной работе описывается получение высокодисперсного порошка карбида ванадия  $VC_{0,88}$  восстановлением оксида ванадия (III) НВУ при различных температурах (1400 °С, 1500 °С).

Для получения карбида ванадия, свободного от примесей реагентов, шихта должна готовиться строго в соответствии со стехиометрией для реакции:



В качестве источника углерода решено использовать нановолокнистый углерод (НВУ). Основной характеристикой НВУ является высокое значение удельной поверхности 160 м<sup>2</sup>/кг. Образец НВУ был получен при каталитическом разложении метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 500 °С и давлении реакционной среды 1 атм. Содержание примесей в НВУ находится на уровне 1 масс. %.

Первые эксперименты по синтезу карбида ванадия были проведены при температуре 1500 °С. Практическая убыль массы составила 40,5 %. Теоретическая убыль массы по данной реакции (1) составляет 40,6%. Так как эксперименты прошли удачно, было принято решение понизить температуру синтеза до 1400 °С. Данные по убыли массы в ходе экспериментов при 1400 °С так же хорошо согласуются с теоретическими. При температуре 1300 °С эксперименты прошли неудачно (данные по убыли массы существенно отличались от расчетных).

В таблице 1 приведены данные по убыли массы в ходе процессов получения карбида ванадия.

Таблица 1 – Маркировка образцов

Образец	Вещество	Условия	Убыль массы, %
1-1500	VC	T=1500 °С, 30 мин	40,5
2-1400	VC	T=1400 °С, 30 мин	40,4

На рисунке 1 представлен спектр полученного при T=1500 °С образца карбида ванадия. Для дифрактограммы характерно наличие рефлексов, относящихся к фазе карбида ванадия  $VC_{0,88}$  (пики в области 37°,



44°, 63°). Дифрактограмма образца карбида ванадия, полученного при T=1400 °С, аналогична данной. Пик при 2θ ~ 32° «паразитный», от полиэтилена.

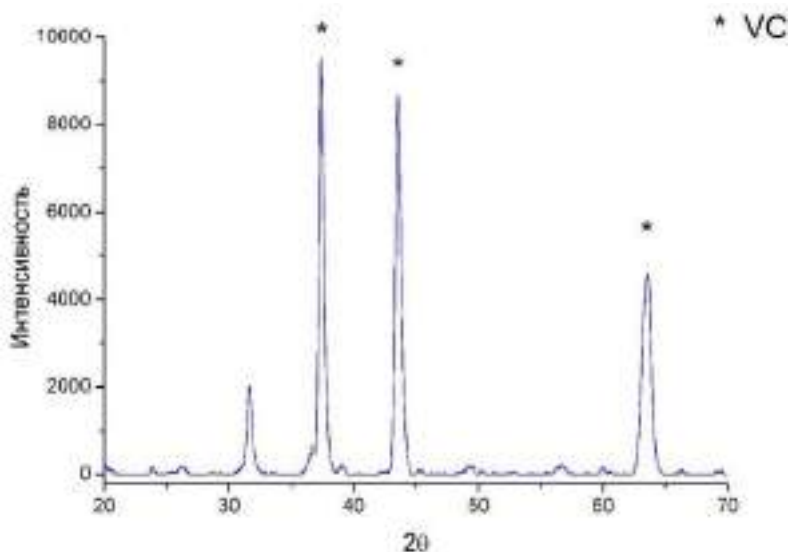
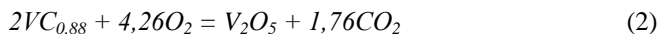


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца 1-1500

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа можно предположить, что при T=1500 °С и 1400 °С синтез карбида ванадия прошел полно, то есть образцы состоят только из фазы VC<sub>0,88</sub>.

Окисление карбида ванадия при нагреве проходит согласно наиболее термодинамически возможной реакции:



Полному окислению карбида ванадия по этой реакции соответствует увеличение массы образца до:  $(182/123,12) \cdot 100 = 147,82$  масс. %, то есть на 47,82 масс. %.

Изучение стойкости порошка карбида ванадия к окислению при нагревании выполнялась на установке синхронного термического анализа. Данные результатов термического анализа образца 1-1500 приведены на рисунке 2.

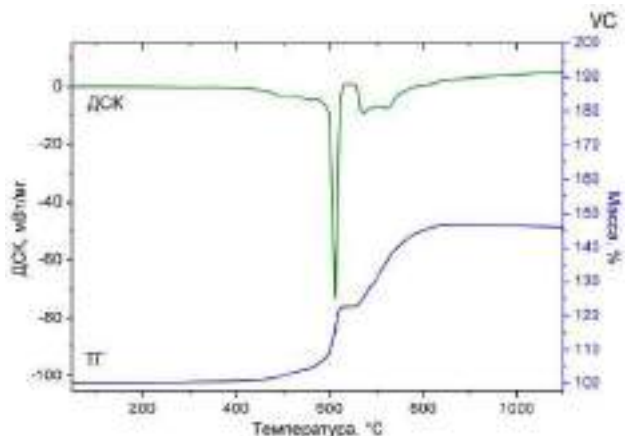


Рисунок 2 – Кривые ТГ и ДСК образца карбида ванадия (1-1500)

Окисление карбида ванадия начинается при температуре  $\sim 430$  °С и практически заканчивается при  $\sim 830$  °С.

Полученный при оптимальных параметрах материал представлен одной фазой – карбидом ванадия  $VC_{0,88}$ . По данным сканирующей электронной микроскопии частицы карбида ванадия агрегированы и имеют неправильную форму. Средний размер частиц преимущественно до 5 мкм. Удельная поверхность образцов составляет  $2,8-3,9$  м<sup>2</sup>/г, удельный объем пор ( $0,014-0,026$  см<sup>3</sup>/г) и средний диаметр пор (4-6 нм).

Показано, что для данного процесса нановолокнистый углерод является эффективным восстановителем и карбидизатором, и что оксид ванадия (III) практически полностью восстанавливается до карбида  $VC_{0,88}$ .

#### Литература:

1. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: учебник для вузов. - М.: Металлургия, 1986. - 928 с.
2. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ПУЗЫРЕЙ НА ТЕПЛООБМЕН В ОПУСКНОМ ГАЗОЖИДКОСТНОМ ТЕЧЕНИИ

**И.А. Евдокименко, В.О. Кончакова, П.Д. Лобанов**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, evdokimenko96@ngs.ru

*В данной работе представлены результаты исследований по влиянию дисперсного состава газовой фазы на характеристики теплообмена в опускном пузырьковом течении. Получены данные о влиянии крупных и маленьких пузырей. Так же представлены гистограммы распределения пузырей по размерам в потоке. Обнаружены интересные эффекты связанные как с интенсификацией, так и с ухудшением теплообмена.*

*This paper presents the results of studies on the effect of the dispersed composition of the gas phase on the characteristics of heat transfer in a bubbly gas-liquid flow. Obtained data on the effect of large and small bubbles. Histograms of the size distribution of bubbles in the flow are also presented. Interesting effects associated with both the intensification and the deterioration of heat transfer were found.*

В настоящий момент двухфазные потоки нашли применение в энергетике, в химической технологии и во многих других отраслях промышленности. Несмотря на то, что бурное изучение газожидкостных течений началось в середине прошлого века, интерес к ним остается высоким и по сегодняшний день.

Структура двухфазного течения определяется ориентацией канала и направлением в нем течения. По направлению потока в вертикальном канале течения бывают восходящие и нисходящие. Традиционно большее внимание было уделено изучению характеристик восходящего течения, но за последние годы интерес к опускным потокам значительно возрос.

Существует несколько режимов течений двухфазных потоков: пузырьковый, снарядный, вспененный и пленочный. Переход от одного режима течения к другому происходит при изменении концентрации газа в потоке. Изменение концентрации газа влияет на гидродинамическую картину, а, следовательно, и на теплообмен. В данной работе рассмотрено влияние размеров пузырей на теплообмен в нисходящем (опускном) пузырьковом течении.

Эксперименты проводились в вертикальной трубе с внутренним диаметром 20 мм. Для управления размерами пузырей был установлен смеситель особой конструкции, в который через массив капилляров подавался воздух. Участок трубы, используемый для измерений, нагревался электрическим током от источника.

Для определения размеров пузырей использовался метод теневой съемки цифровой камерой. Оптический участок представлял собой оргстеклянный бокс, заполненный иммерсионной жидкостью для предотвращения оптических искажений.

Эксперименты проводились в диапазоне чисел  $Re$  от 5000 до 12000 и локальном газосодержании от 0,5 до 5%. Для измерения температуры внешней стенки трубы использовались миниатюрные датчики сопротивления и скоростной тепловизор.

Проведены исследования теплообмена опускного пузырькового потока при субмиллиметровых ( $\sim 0,17$  мм) и значительно более крупных ( $\sim 2,5$  мм) размерах пузырей. Шаг измерения по числу  $Re$  был равен 1000, а по локальному газосодержанию  $\beta$  0,5%. Эксперименты проведены при двух средних размерах пузырей  $\langle d_p \rangle$ .

В работах [1,2] было выяснено, что добавление в поток маленьких пузырей приводит к ламинаризации потока в пристенной области, что может приводить к ухудшению теплообмена. В нашей работе наблюдалось ухудшение теплообмена на величину до 40%. Также выяснено, что при вводе в поток крупных пузырей наблюдается интенсификация теплообмена вплоть до 200% по отношению с теплообменом при однофазном течении. Это может быть связано с увеличением градиента скорости в пристенной области. На рисунке 1 представлен график изменения характеристик теплообмена, полученных при постоянной скорости и газосодержании, но при разных размерах пузырей.

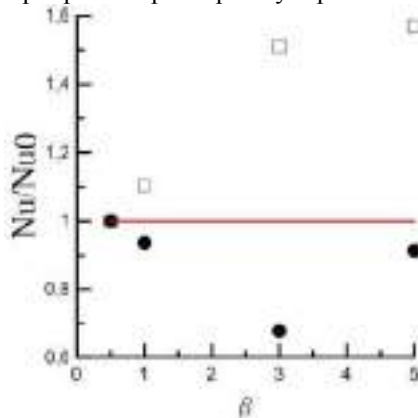


Рисунок 1 – Характеристики теплообмена  
Круг -  $d_p \sim 0,17$  мм; квадрат –  $d_p \sim 2,5$  мм

В настоящий момент в отечественной и зарубежной литературе подобных данных не представлено. Данная работа представляет новые

сведения о влиянии размеров газовой фазы на теплообмен в опускном пузырьковом течении.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ № 18-58-45006

Литература:

1. *Kashinsky, O.N., Randin, V.V.* Downward bubbly gas–liquid flow in a vertical pipe // *International Journal of Multiphase Flow*. –1999. –25. – P. 109–138.
2. *Kashinsky, O.N., Lobanov P.D., Randin V.V., et. al.* Experimental and numerical study of downward bubbly flow in a pipe.// *International Journal of Heat and Mass Transfer*. –2006. –49. –P. 3717–3727.

## **КОРРЕКЦИЯ ПРОФИЛЯ СКОРОСТИ В РЕАКТОРАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**С.В. Какаулин, Д.П. Езендеева, М.Р. Гордиенко, И.К. Кабардин**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, [kakaulin\\_sergei@mail.ru](mailto:kakaulin_sergei@mail.ru)**

*Выполнено измерение профиля скорости с помощью невозмущающего метода лазерной доплеровской анемометрии. Достигнута коррекция распределения поля скорости при изготовлении макета распределителя газовых потоков каталитических реакторов окисления летучих органических соединений.*

*The velocity profile was measured using the non-perturbing method of laser doppler anemometry, and the velocity field distribution was corrected during the manufacture of a model distributor for gas flows of catalytic oxidation reactors of volatile organic compounds.*

Снижение выбросов вредных веществ в атмосферу является современной проблемой в области экологической безопасности. Создание газоочистных установок зачастую обходится дороже, чем оплата штрафов за экологическую безопасность. Основной причиной высокой стоимости таких установок является дороговизна катализатора вследствие высокого содержания платины и других благородных металлов (0,2–0,5 %), а также большие габариты используемого оборудования. Вклад платиносодержащих катализаторов в стоимость каталитической установки может составлять 10–20 %. Габариты существующих каталитических установок обусловлены большими расходами газовых выбросов, низкой эффективностью теплообменного оборудования, а также большим объемом реактора и рекуперативного теплообменника, вызванным недоста-

точно высокой активностью катализатора [1–2]. Поэтому создание компактных, энергоэффективных каталитических установок для обезвреживания газовых выбросов от вредных летучих органических соединений является весьма актуальной задачей.

Ключевым компонентом таких установок является каталитический картридж. Эффективность его работы обеспечивается за счет подачи в картридж газового потока с равномерным полем скоростей. При возникновении неустойчивостей потока необходима коррекция поля скорости для эффективной работы каталитического картриджа.

Работа направлена на коррекцию распределения поля скорости при изготовлении макета распределителя газовых потоков каталитических реакторов окисления летучих органических соединений.

Для эффективного распределения газового потока в каталитической установке разработан и создан макет распределителя газовых потоков и аэродинамический измерительный стенд для его испытаний. Макет состоит из следующих блоков: секция смесителя, секция контроля, поворотное устройство, секция катализатора, узел форсунки. Из-за наличия поворотного устройства вследствие искривления течения потока на поток действуют центробежные силы, направленные от центра кривизны к внешней стенке воздуховода распределителя газовых потоков. Это воздействие обуславливает образование интенсивного струйного течения у внешней стенки и образование вихревой зоны, распространяющейся от поворота до каталитического картриджа. Такой характер течения сокращает сечение основного потока и существенно ослабляет эффективность работы каталитического картриджа.

Сбор данных и контроль поля скорости производился методом Лазерной доплеровской анемометрии. По полученным данным распределения скорости, выполнен анализ системы и степени неоднородности течения газа.

Профиль скорости после поворота при различных значениях массового расхода изображены на рисунке 1. Наблюдается образование мощной пристенной струи и рециркуляционную область.

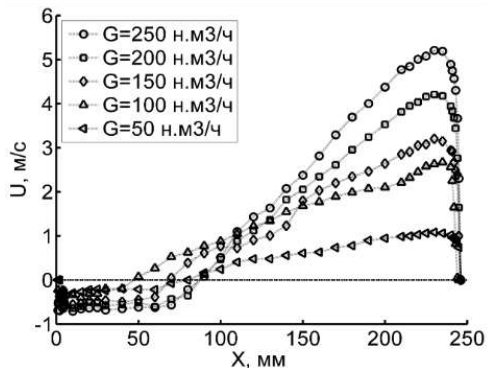


Рисунок 1 – Распределение скорости после поворота в отсутствии направляющих лопаток при различных значениях массового расхода

Применение метода быстрого прототипирования на основе 3D-печати позволило разработать и изготовить управляющие потоком лопатки для выравнивания профиля скорости перед каталитическим картриджем.

Выполнение коррекции течения газа в макете началось с модернизации экспериментального стенда посредством размещения в нем специально изготовленных управляющих потоком лопаток. Направляющие лопатки плавно поворачивали поток, обеспечивая тем самым равномерное поле скорости на каталитическом картридже и снижение гидравлического сопротивления.

Выбор координаты расположения и угла поворота каждой лопатки был сделан экспериментально путем итерационного перебора конфигураций крыловидного профиля. Конфигурация из шести направляющих лопаток даёт необходимое распределение скорости перед каталитическим картриджем, убирая зону возвратного течения и пристенную струю. Конечный вариант распределения газового потока в макете изображен на рисунке 2.

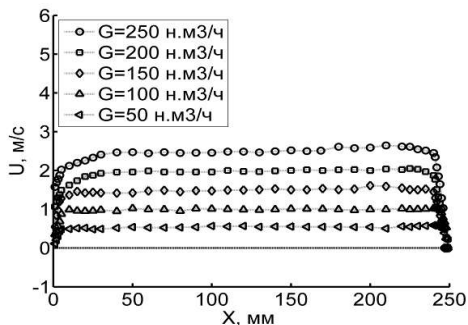


Рисунок 2 – Итоговое распределение газового потока

Литература:

1. Идельчик И. Е. Справочник по гидравлическим сопротивлениям. 3 изд. М. : Машиностроение, 1992. 672 с.

Glass Fiber Catalysis: Novel oxidation Catalysis and Catalysis technologies for environmental protection / B. S. Bal'zhinimaev, E. A. Paukshtis, A. N. Zagoruiko [et al.]. // Catalysis Today. 2010. Vol. 151, № 3. P. 195–199.

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТОНА В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОИНИЦИАТОРОВ

**С.А. Карасева, В.В. Ботвин, А.Г. Филимошкин**  
Национальный исследовательский  
Томский государственный университет,  
г. Томск, svetlana\_karasyova\_1997@mail.ru

*В работе исследован способ получения поли- $\epsilon$ -капролактона полимеризацией с раскрытием цикла  $\epsilon$ -капролактона. Изучено влияние температуры, функциональности гидроксилсодержащего соинициатора и соотношения [инициатор]:[соинициатор] на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера. Результаты показали, что увеличение температуры синтеза и функциональности соинициатора приводят к уширению молекулярно-массового распределения из-за протекания реакций обрыва.*

*In this study method of preparation of poly- $\epsilon$ -caprolactone by ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone was investigated. The influence of temperature, the functionality of a hydroxyl-containing co-initiator, and the ratio [initiator]: [co-*



initiator] on molecular weight and molecular weight distribution was studied. It was shown that increase of temperature and functionality of the co-initiator leads to broadening of the molecular weight distribution due to the occurrence of termination reactions.

В настоящее время одним из перспективных направлений в химии полимеров является синтез биоразлагаемых полиэфиров, которые широко используются в качестве биосовместимых материалов медицинского назначения.

Одним из представителей класса биоразлагаемых полиэфиров является поли-ε-капролактон – продукт полимеризации ε-капролактона. Данный полиэфир благодаря своим механическим и физико-химическим свойствам, успешно применяется в медицине в качестве шовного материала, полимерной составляющей композиционных материалов, используемых в ортопедии для регенерации костной ткани и оболочек систем адресной доставки лекарств [1].

Свойства поли-ε-капролактона зависят от его молекулярной массы, поэтому важно подобрать условия синтеза полимера с заданными характеристиками.

Цель исследования – получение поли-ε-капролактона и изучение влияния температуры, функциональности соинициатора и концентрации инициатора и соинициатора на его молекулярную массу и степень полидисперсности.

Поли-ε-капролактон получали полимеризацией с раскрытием цикла (рисунок 1). В качестве мономера использовали коммерческий ε-капролактон (99 %) (Sigma-Aldrich, Германия), перегнаный в вакууме при пониженном давлении для удаления следовых количеств воды.

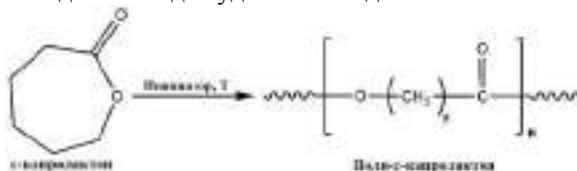


Рисунок 1 – Полимеризация ε-капролактона с раскрытием цикла

Синтез проводили в присутствии октоата олова  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , выступающего в роли инициатора, и спиртов различной функциональности – лаурилового спирта, пропиленгликоля и глицерина, выступающих в роли соинициаторов. Полимеризацию проводили в течение 5 часов в интервале температур 140 – 170 °С при варьировании соотношения [инициатор]:[соинициатор].

Молекулярную массу (ММ) и степень полидисперсности (D) полученного полимера определяли методом гель-проникающей хроматографии, конверсию мономера – методом ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии [2].

Полученные результаты для систем  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{лауриловый спирт}]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{пропиленгликоль}]$  и  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{глицерин}]$  представлены на рисунках 2, 3, и 4 соответственно.

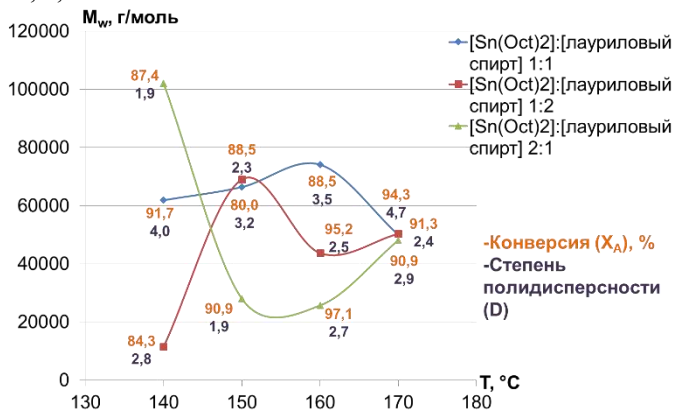


Рисунок 2 – Зависимость среднемассовой ММ ( $M_w$ ) от  $T$  для системы  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{лауриловый спирт}]$

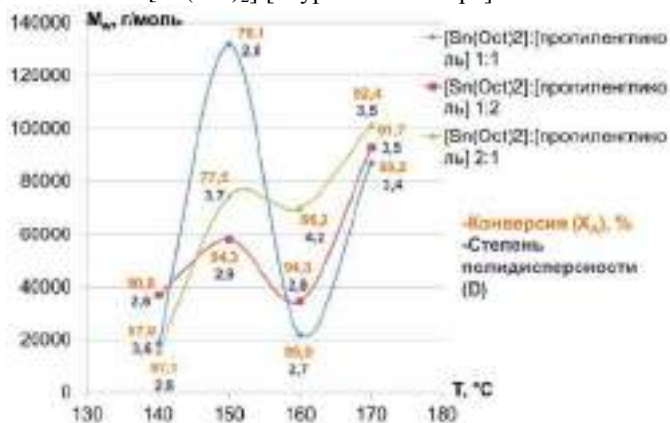


Рисунок 3 – Зависимость среднемассовой ММ ( $M_w$ ) от  $T$  для системы  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{пропиленгликоль}]$

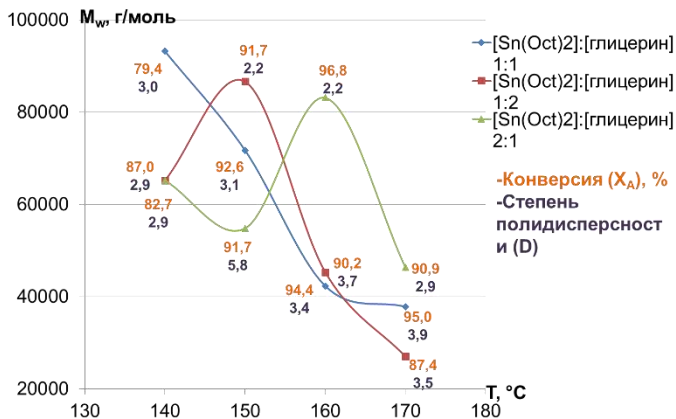


Рисунок 4 – Зависимость среднemasовой ММ ( $M_w$ ) от Т для системы  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{глицерин}]$

Для системы с лауриловым спиртом (рисунок 2) видно, что для соотношения  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{лауриловый спирт}]$  1:1 до 160 °C ММ полимера растет, но конверсия и D меняется немонотонно. При увеличении температуры до 170 °C происходит резкое снижение ММ и рост D. Для соотношения 1:2 оптимальная температура синтеза составляет 150 °C, при дальнейшем нагревании происходит сначала уширение молекулярно-массового распределения (ММР) за счет обрыва цепей и деполимеризации, затем его сужение. При соотношении 2:1 большая ММ достигается при 140 °C, после чего идет уширение ММР.

Для системы с пропиленгликолем (рисунок 3) прослеживается некая тенденция. Рост ММ идет до температуры 150 °C, после чего происходит обрыв материальной и кинетической цепей. При температуре 170 °C протекают побочные реакции переэтерификации, что подтверждается уменьшением конверсии и увеличением D.

Для системы с глицерином (рисунок 4) при высокой температуре синтеза (170 °C) наблюдаются высокие значения D, что говорит о процессах деполимеризации, ведущих к уширению ММР. Высокие ММ могут быть получены при соотношении  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]:[\text{глицерин}]$  1:1 и T=140 °C, 1:2 и T=150 °C и 2:1 и T=160 °C.

Обобщая результаты для всех трех систем, можно сказать, что высокие температуры синтеза приводят к протеканию побочных реакций переэтерификации, что характерно для иницирующих систем кислота Льюиса – нуклеофил.

Литература:

1. Woodruff M. A., Hutmacher D.W. The return of a forgotten polymer – polycaprolactone in the 21st century // Progress in Polymer Science. – 2010. – Т. 35, №. 10. – Р. 1217-1256.

2. Карасева С.А., Ботвин В.В. Получение поли-ε-капролактона как полимерной основы материалов биомедицинского применения // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 24–27 апреля 2018 г.): в 7 т. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2018. – Т. 2. – С. 141-143.

## СИНТЕЗ КАРБИДА БОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

**Е.Л. Кисорец, Ю.Л. Крутский**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, zhenya.kisorets@gmail.com**

*Представлены результаты исследования процесса получения высокодисперсного карбида бора методом синтеза из элементов – аморфного бора и нановолокнистого углерода (НВУ) в индукционной печи в инертной газовой среде. Наличие в образцах карбида бора установлено рентгенофазовым анализом. Содержание примесей определено рентгеноспектральным флуоресцентным методом. Определение текстурных характеристик образцов проводилось по изотермам адсорбции азота с последующим определением удельной поверхности по методу БЭТ, а так же была изучена термоокислительная стойкость.*

*The results of the study of the process of obtaining highly dispersed boron carbide by the method of synthesis from elements - amorphous boron and nanofibrous carbon (NVU) in an induction furnace in an inert gaseous medium are presented. The presence of boron carbide in the samples was established by X-ray diffraction. The impurity content was determined by X-ray fluorescence spectroscopy. The determination of the textural characteristics of the samples was carried out by nitrogen adsorption isotherms, followed by the determination of the specific surface by the BET method, and thermo-oxidative resistance was also proved.*

Благодаря широкому спектру физико-химических и механических свойств, карбид бора является одним из наиболее перспективных и широко используемых тугоплавких соединений. Прежде всего, карбид бора отличается высокой температурой плавления, значительной твердостью, низкой плотностью, химической стойкостью и полупроводнико-

выми свойствами [1]. Именно поэтому у него имеется много областей применения.

Он используется в качестве абразива при свободном шлифовании, полировании и притирке. Применяется для изготовления износостойких изделий, легковесной керамической брони и как упрочняющий наполнитель в композитах с металлической матрицей. Бор имеет высокое сечение захвата тепловых нейтронов, поэтому карбид бора, как соединение, богатое бором, используется в атомной энергетике для изготовления замедляющих стержней. Кроме того, карбид бора обладает значительной теплопроводной способностью и вследствие этого является перспективным топливом твердотопливных ракетных ускорителей.

Данная работа посвящена исследованию процесса получения карбида бора методом синтеза из элементов – аморфного бора и нановолокнистого углерода, имеющего развитую поверхность (~ 150 м<sup>2</sup>/г). Доказательством актуальности темы служит тот факт, что по результатам поиска в научной электронной библиотеке «eLIBRARY.ru» найдено в общей сложности 1997 публикаций на тему синтеза карбида бора и 4260 – по применению.

Синтез карбида бора проводился в индукционной печи косвенного нагрева в среде инертного газа – аргона. Основной целью нашей работы являлось получение карбида бора в порошкообразном состоянии, поэтому температура процесса должна быть заведомо ниже температуры его плавления (2450 °С). Известно, что синтез этого вещества из элементов начинается с температуры ~1600 °С. В связи с этим исследование процесса проводилось в интервале температур 1600–2075 °С. Массовое соотношение бора к углероду в шихте было 4 : 1. Образцы карбида бора были получены при температуре 1800°С и времени выдержки 15 и 40 мин (образцы № 1 и № 2 соответственно). Выявлены оптимальные параметры процесса: выдержка при температуре 1800 °С в течение 15 мин.

Полученный в результате синтеза карбид бора был исследован следующими физико-химическими методами: рентгенофазовым анализом, рентгеноспектральным флуоресцентным методом, растровой электронной микроскопией, измерением удельной поверхности по методу БЭТ, синхронным термическим анализом.

По данным РФА установлено, что образцы № 1 и №2 практически идентичны, а так же во всех случаях однофазны и содержат В<sub>4</sub>С. Размеры кристаллитов карбида бора для 104 и 021 рефлексов приведены в табл.1.

Таблица 1 — Результаты определения размеров кристаллитов в образцах карбида бора.

Образец	Положение рефлекса, $2\theta^\circ$	Полуширина пика $B$ , $2\theta^\circ$	Размер кристаллита $L$ , нм
№ 1	34,999*	0,424*	31,8*
	37,839	0,419	32,6
№ 2	35,124*	0,269*	73,1*
	38,065	0,257	82,0

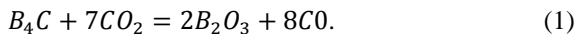
\* - для рефлекса 104.

Из полученных расчетных данных следует, что увеличение времени выдержки шихты в печи приводит к увеличению размеров кристаллитов, образующих частицы карбида бора.

Рентгеноспектральным флуоресцентным методом определили, что содержание примесей (Cr, Ni, Fe, Ti, Al, Ca, Si, S, Mn, Cu) в обоих образцах находится на следовом уровне. В образце №1 суммарное содержание легких элементов (до фтора включительно) оставляет 98,44 мас. %, а в образце № 2 – 99,06 мас. %. Таким образом, по совокупности рентгенофазового и рентгеноспектрального флуоресцентного методов анализа следует считать, что полученные продукты представляют карбид бора с крайне незначительным количеством примесей.

По данным сканирующей электронной микроскопии установлено, что эти образцы представляют собой мелкодисперсный однородный порошок. Частицы имеют неправильную форму, с размером частиц не более 1 мкм, большинство из них агрегировано. По изотермам низкотемпературной адсорбции и десорбции азота определены: удельная поверхность порошков (находится на уровне 4,2–5,4 м<sup>2</sup>/г), удельный объем пор (ему соответствует пористость 3–4 %) и средний диаметр пор (110–120 нм).

Окисление карбида бора при нагреве проходит согласно наиболее вероятной реакции[2]:



В этом случае при полном окислении карбида бора увеличение массы должно составлять:  $[(2 \cdot 70)/56] \cdot 100 = 250$  мас. %. Таким образом, степень окисления для образца № 1 составила  $140,9/250 = 0,56$ , для образца № 2 – степень окисления  $134/250 = 0,5$ .

В результате данной работы было выявлено, что прямой синтез из элементов является эффективным методом для получения достаточно чистого карбида бора. Один из исходных материалов – нановолокнистый углерод, полученный с высоким выходом и вследствие чего име-

ющий низкое количество примесей, может быть эффективно использован для синтеза одного из тугоплавких соединений – карбида бора.

Литература:

1. Кислый П.С., Кузенкова М.А. Карбид бора. — Киев: Наук. думка, 1988. — 215 с.

2. Крутский Ю.Л., Галевский Г.В., Корнилов А.А. Окисление высокодисперсных порошков карбидов бора, ванадия и хрома. Карбиды и материалы на их основе. — Киев: ИПМ АН УССР, 1983. — 133с.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРФТОРЭТИЛБЕНЗОЛА С ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛАМИ В СРЕДЕ ПЯТИФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ

<sup>1,2</sup>**В.В. Комаров, <sup>2</sup>Т.В. Меженкова**

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

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

им. Н.Н. Ворожцова, г. Новосибирск, morg3nscht3rn@gmail.com

*Реакция перфторэтилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы приводит к получению 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)тетрафторэтанов или соответствующих 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)трифторэтан-1-олов в зависимости от обработки реакционной смеси.*

*The reaction of perfluoroethylbenzene with tetrafluorobenzenes in the medium of antimony pentafluoride leads to 1-pentafluorophenyl-1-(tetrafluorophenyl)-tetrafluoroethanes or corresponding 1-pentafluorophenyl-1-(tetrafluorophenyl)-trifluoroethane-1-ols depending on the treatment of the reaction mixture.*

Фторсодержащие органические продукты находят широкое применение в материаловедении, технике, медицине, сельском хозяйстве и других областях деятельности человека, а также представляют большой интерес для фундаментальной органической химии [1-3].

Важным классом фторорганических соединений являются полифторарены. Проведены обширные исследования реакций этих соединений с реагентами различной природы [4]. В лаборатории галоидных соединений НИОХ найдены и изучаются скелетные превращения полифтораренов под действием кислот Льюиса, неизвестные ранее в ряду фторуглеродов [5].

Недавно было обнаружено, что перфтор-1,1-дифенилэтан под действием пятифтористой сурьмы циклизуется с образованием перфтор-9-

метилфлуорена [6]. Представляло интерес изучить влияние атома водорода, находящегося в различных положениях ароматического кольца полифтор-1,1-дифенилэтана, на возможность и условия циклизации дифенилэтана в соответствующий полифторфлуорен, однако такие соединения не были описаны.

Нами показано, что при взаимодействии перфторэтилбензола (**1**) с 1,2,3,4-, 1,2,3,5- и 1,2,4,5-тетрафторбензолами (**2 a,b,c**) в среде пятифтористой сурьмы с последующей обработкой реакционной смеси безводным HF образуются 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)-тетрафторэтаны (**3 a,b,c**), а при гидролизе реакционной смеси получены соответствующие 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)трифторэтан-1-олы (**4 a,b,c**) (Рисунок 1).

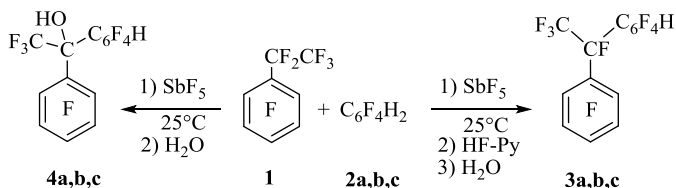


Рисунок 1. Взаимодействие перфторэтилбензола с тетрафторбензолами

Предполагаемый механизм реакции представлен на рисунке 2. Из этилбензола **1** под действием  $\text{SbF}_5$  генерируется перфторметилбензильный катион **A**, который атакует тетрафторбензол **2** с последующим элиминированием протона. Дифенилэтаны **3** в среде  $\text{SbF}_5$  существуют в виде 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)эт-1-ильных катионов (**5 a,b,c**), которые при гашении фтористым водородом дают снова дифенилэтаны **3**, а при гидролизе – дифенилэтанола **4** (Рисунок 2). Образование катионов **5 a,b,c** в условиях реакции этилбензола **1** с тетрафторбензолами **2** зафиксировано методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ .

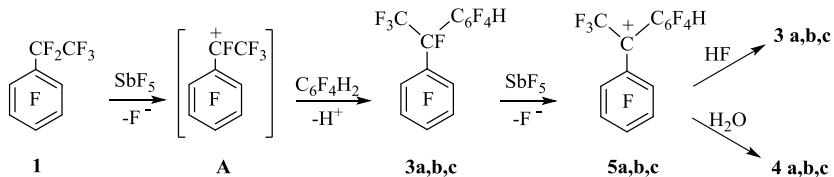


Рисунок 2. Механизм реакции



Состав и строение соединений **3 a,b,c** и **4 a,b,c** установлены на основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ . Строение катионов **5 a,b,c** установлено на основании спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и подтверждено строением продуктов их гидролиза.

Литература:

1. *Chambers R.D.* Fluorine in organic chemistry. – Oxford: Blackwell Publishing, 2004. – 406 p.
2. *Kirsch P.* Modern fluoroorganic chemistry. Synthesis, reactivity, applications. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 308 p.
3. *Banks R.E., Smart, B.E. Tatlow, J.C. (Eds.)*. Organofluorine chemistry: principles and commercial applications. – New York: Plenum, 1994. – 644 p.
4. *Brooke G.M.* The preparation and properties of polyfluoro aromatic and heteroaromatic compounds // J. Fluorine Chem. – 1997. – Vol. 86. – P. 1-76.
5. *Карпов В.М., Меженкова Т.В., Платонов В.Е.* Электрофильные реакции, карбокатионы и катионоидные скелетные превращения в ряду полифтораренов // Fluorine notes. – 2011: [http://notes.fluorine1.ru/public/2011/6\\_2011/retro/index.html](http://notes.fluorine1.ru/public/2011/6_2011/retro/index.html)
6. *Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Zonov Y.V.* Formation of polyfluoro-fluorenes in the reactions of perfluoro-1,1-diphenylalkanes with antimony pentafluoride // Journal of Fluorine Chemistry. – 2018. – Vol. 207 – P. 59 – 66. – doi: 10.1016/j.jfluchem.2017.12.018.

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И РЕЦЕПТУР ЗАМОРОЖЕННЫХ ВЗБИТЫХ ДЕСЕРТОВ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

**А.Н. Кудряшова, И.В. Мацейчик, С.М. Корпачева**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [annkud149@gmail.com](mailto:annkud149@gmail.com)

*В статье рассмотрена разработка технологии и рецептур взбитых замороженных десертов функционального назначения с использованием натуральных сахарозаменителей, структурообразователей растительного происхождения и местного растительного сырья. Проведен анализ рынка десертов г. Новосибирска. Разработаны технологии и рецептуры десертов и проведена оценка качества.*

*The article considers the development of technology and recipes for frozen whipped desserts for functional purposes using natural sweeteners, vegetable structu-*

*rators, local plant material. Market research of desserts in Novosibirsk was made. Technology and recipe of desserts has been developed and tested for quality.*

В настоящее время представленная на рынке десертов продукция практически не содержит важные функциональные ингредиенты, имеет большую калорийность и содержит синтетические красители и ароматизаторы, что ведет к нарушению обмена веществ. Целью исследования явилась разработка технологии и рецептов замороженных взбитых десертов функционального назначения на основе местного растительного сырья, натуральных сахарозаменителей и структурообразователей.

Разработаны линейка замороженных взбитых десертов на основе пюре и соков клюквы и жимолости, облепихи и апельсина. Оптимальное соотношение основных компонентов определено с помощью математического моделирования посредством программы MathCad.

В качестве сахарозаменителя использован экстракт стевии - безвредный при употреблении, с низким гликемическим индексом и высокими технологическими свойствами.

В качестве структурообразователей были выбраны: каррагинан, глюкоманнан, альгинат натрия, пектин, имеющие растительное происхождение и стабильные свойства при заморозке. Выбранные структурообразователи объединены в группы, обладающие синергическим эффектом: каррагинан с глюкоманнаном и альгинат натрия с пектином, что позволило скорректировать функционально-технологические свойства сырья и продукта, а также снизить экономические затраты на достижение требуемого эффекта.

Для выбора оптимальной концентрации смесей структурообразователей были приготовлены 16 образцов на различных растительных основах с концентрацией структурообразующих смесей от 0,5 до 2,0 г с интервалом 0,5 г. Выбор лучшей концентрации смесей был основан на оптимальном соотношении массовой доли плава и взбитости. В таблице 1 и на рисунках 1-2 представлены результаты эксперимента.

При увеличении концентрации каррагинана и глюкоманнана степень взбитости увеличивается, а минимальное значение массовой доли плава остается в средних значениях. При увеличении концентрации альгината натрия и пектина степень взбитости уменьшается, и массовая доля плава снижается до нуля, что связано с термической необратимостью альгинатных гелей. Образцы с концентрациями смеси глюкоманнана и каррагинана 1,0% и 1,5% и смеси альгината натрия и пектина 1,0% и 2,0% были выбраны как лучшие.

По результатам эксперимента можно судить о технологическом применении образцов. Установлено, что десерты с концентрацией смеси глюкоманнана и каррагинана 1,0% и 1,5% и смеси альгината натрия и пектина 1,0% оптимально использовать в качестве десертов, так как они имеют воздушную, нежную консистенцию и низкую массовую долю плава. Образцы с 2,0%-ной концентрацией альгината и пектина относительно плотные, сохраняют форму, что позволяет использовать их в качестве замороженного полуфабриката для отделки и начинки мучных кондитерских изделий.

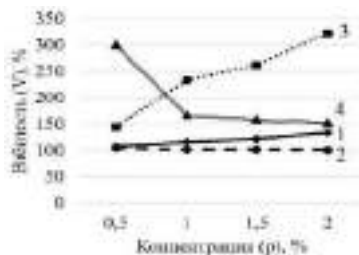
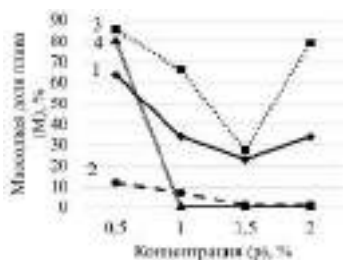


Рис. 1 – Зависимость массовой до-

Рис. 2 – Зависимость степени взито-

Для увеличения антиоксидантной активности десертов в рецептуру были добавлены цедра апельсина и порошок клюквы ИК-сушки.

В качестве технологии замораживания был выбран способ шоковой заморозки (минус 25 °С) при периодическом взбивании.

Таблица 2 – Изменение взбитости и массовой доли плава в зависимости от концентрации смесей структурообразователей

Наименование показателя	Десерты на смеси каррагинана и глюкоманнана (2:1)				Десерты на смеси пектина и альгината натрия (1:1)			
	Облепихово-апельсиновые <sup>1*</sup>				Облепихово-апельсиновые <sup>2*</sup>			
Концентрация смеси структурообраз-ля (р), %	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Взбитость (В), %	10,7	11,9	12,2	13,8	10,5	10,2	11,1	11,5
Массовая доля плава (М), %	63,7	33,9	23,2	33,8	11,7	7,4	0,0	0,0
	Клюквенно-жимолостные <sup>3*</sup>				Клюквенно-жимолостные <sup>4*</sup>			
Концентрация смеси структурообраз-ля (р), %	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0

Взбитость (V), %	14 4,8	23 3,3	26 2,5	32 3,1	30 0,0	16 6,7	1 57,1	1 51,7
Массовая доля пла- ва (M), %	85 ,6	66 ,3	67 ,5	79 ,2	80 ,1	0 0	0 ,0	0 ,0

\*Номер зависимости на рисунках

Образцы имеют высокие органолептические показатели: приятную консистенцию, свойственные вкус и запах, сладость при отсутствии сахара, без посторонних привкусов. По оценкам были выбраны лучшие образцы - из облепихи и апельсина: каррагинане и глюкоманнана со стевииозидом и цедрой (№11) и на альгинате натрия и пектине со стевииозидом и цедрой (№12), из клюквы и жимолости: каррагинане и глюкоманнана со стевииозидом и ИК-порошком клюквы (№9) и на альгинате натрия и пектине со стевииозидом и ИК-порошком клюквы (№10). Все образцы были исследованы по физико-химическим показателям. Исследования проводились по стандартным методам на базе биохимической лаборатории кафедры ТОПП и института химии твердого тела. В таблице 3 представлены результаты лучших образцов.

Таблица 3 – Физико-химические показатели лучших образцов

	Общ. титр. кис- лотнос, мг%	Массовая доля			Пек- тин. вещ-ва, г%	АО А, мкг рути- на/100г	β – каротин, мг%	К ало- рий- ность , ккал
		зо- лы, %	су- хих вещ-в, %	сахар- ов, %				
	0,0458± 0,2	0,62 ±0,1	7,6± 0,1	00,81± 0,1	1,32 ±0,4	-	-	4, 9
0	0,0532± 0,2	0,25 ±0,1	7,6± 0,1	00,81± 0,1	1,27 ±0,4	81,3 ±14	-	4, 9
1	0,0759± 0,2	0,70 ±0,1	7,1± 0,1	00,42± 0,1	2,14 ±0,4	-	1,323 ±0,1	2 6,1
2	0,0716± 0,2	0,25 ±0,1	7,0± 0,1	00,42± 0,1	1,62 ±0,4	31,3 ±2	1,323 ±0,1	2 6,1

Была исследована зависимость содержания витамина С от механического воздействия (на примере десертов с растительными добавками). Выявлено, что при замораживании и дальнейшем взбивании содержания витамина С уменьшается совсем незначительно (около 3% на каждом этапе), можно говорить, что витамин С устойчив при низких температурах и сохраняется в десертах. Так же была исследована зависимость антиоксидантной активности от механического воздействия (на примере десертов с растительными добавками). Выявлено, что при замораживании и дальнейшем взбивании антиоксидантная активность уменьшается на 40-50% на каждом этапе.

Для редукции эффектов уменьшения АОА и вит С: при производстве следует минимализировать контакт продукта с металлической посудой и соединять соки и смесь воды и структурообразователей при температуре не выше 70°C.

По результатам физико-химических исследований можно судить о функциональности готовой продукции. Одна порция готового десерта содержит более 15% от суточной нормы потребления антиоксидантов, пектина, бета-каротина и витамина С. По микробиологическим показателям продукция соответствует требованиям ТР ТС 021/2011 (Приложение 1, 2.).

Проанализировав полученные данные по себестоимости продукции можно сделать выводы об целесообразности замены сахара на сахарозаменитель и добавлении растительных добавок в рецептуры десертов по сравнению с базовыми (с содержанием сахара без добавок) по ключевых характеристикам. Исследование рынка десертов показало, что продукция имеет свободную рыночную нишу и потенциал импортозамещения. Разработанные десерты имеют высокие органолептические и структурно-механические характеристики. Показатели качества соответствуют требованиям технической документации. Замена сахара на сахарозаменители, отсутствие синтетических добавок, соответствие критерию функциональности позволяет использовать десерты в диетическом и лечебно-профилактическом питании, и как функциональный продукт.

#### Литература:

1. Кочеткова А.А. Функциональные продукты в концепции здорового питания // Пищевая промышленность. – 2009. - № 3. - С.4-5.
2. Мацейчик И. В. Использование стевии в производстве кондитерских желированных масс функционального назначения/ И. В. Мацейчик, И. О. Ломовский, Е. А. Сигина // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. - 2014. - № 10. - С. 206-212.
3. GOST R 54607.2-2012 Catering services. Methods of laboratory control of public catering products. Part 2. Methods of physical and chemical testing.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ CCVD-СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Co-Mo/MgO КАТАЛИЗАТОРА

<sup>1,2</sup> В.Р. Кузнецова, <sup>2</sup>Е.В. Лобяк, <sup>2</sup>Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб  
<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет  
<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, kuznetsova.viktoriya.98@mail.ru

*В работе представлен синтез углеродных нанотрубок (УНТ) методом каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD). Условия синтеза были оптимизированы для получения однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ).*

*This paper presents a synthesis of carbon nanotubes (CNT) using catalytic chemistry vapors deposition (CCVD) method. The optimal synthesis conditions such as temperature, carbon sources, gas flow rates and gas ratio were selected.*

В настоящее время УНТ представляют значительный коммерческий интерес при изготовлении композитных и электродных материалов из-за проявляемых ими рядом уникальных свойств, таких как, высокая прочность и упругость, химическая инертность, большая удельная поверхность и высокая электропроводность и др. [1]. Свойства УНТ определяют основные характеристики изготавливаемых на их основе материалов и приборов. Для повышения их эффективности в различных приложениях требуется однородный материал, состоящий из УНТ одинакового диаметра, длины и структуры. Наиболее подходящим для таких задач, экономически рентабельным и масштабируемым методом получения УНТ является CCVD-синтез.

Для создания УНТ с определённым набором характеристик необходимо правильно подобрать различные параметры CCVD-процесса, такие как: температура реакции, скорости потоков и соотношение газов, давление, состав катализатора [2]. Наиболее важным параметром роста УНТ является выбор катализатора. Стандартная процедура создания катализаторов для синтеза УНТ заключается в смешивании солей металлов и дальнейшей термической обработки. В таких условиях получение частиц одинакового размера является трудоёмкой задачей. Одним из возможных решений создания каталитических частиц одинакового размера может быть использование кластерных молекул переходных металлов, обладающих постоянным заданным составом и размером. Такими критериями обладают полимолибдаты переходных металлов [3]. Предполагается, что одна молекула такого кластера будет являться зародышем роста одной УНТ.

В настоящей работе для синтеза УНТ был использован полимолибдат Со  $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$  в качестве предшественника каталитических частиц, который имеет кластерное строение и обладает постоянным заданным составом, что является одним из определяющих факторов для формирования каталитических частиц одинакового размера [4]. Для равномерного распределения частиц катализатора полимолибдат Со был осажден на носитель. В качестве носителя выбран оксид магния MgO, так как обладает развитой удельной поверхностью и легко удаляется с помощью соляной кислоты после CCVD-процесса.

Синтез УНТ проводился в CVD-реакторе при температурах 900–1000 °С при варьировании скорости потоков газов и их соотношения в смеси:  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ , Ar/CO в течении 30 минут. По окончании CCVD-синтеза носитель удалялся с помощью соляной кислоты. Полученный углеродный материал был охарактеризован с помощью спектроскопии комбинационного рассеивания света (КРС), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В результате были получены УНТ с узким распределением по диаметрам, обладающие одинаковыми структурными характеристиками. Было установлено влияние параметров CCVD-синтеза на структуру и морфологию УНТ. Таким образом, использование кластерных молекул в качестве предшественников каталитических частиц и оптимизация параметров CCVD-синтеза является перспективным методом создания однородных УНТ с заданными характеристиками для использования в различных практических приложениях.

#### Литература:

1. K. Goss, A. Kamra, C. Spudat, C. Meyer, P. Kögerler, and C. M. Schneider. CVD growth of carbon nanotubes using molecular nanoclusters as catalyst // PACS. – 2009. – № 81. – С. 36–40.
2. G.D. Nessim. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition // Nanoscale. – 2010. – № 2. – С. 1306–1323.
3.  $[\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{30}(\mu_2\text{-OH})_{10}\text{H}_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4]$ , a highly symmetrical e-Keggin unit capped with four  $\text{Ni}^{\text{II}}$  centers: synthesis and magnetism / A. Müller, C. Beugholt, P. Kögerler, H. Bögge, S. Bud'ko, M. Luban // In-org. Chem. – 2000. – № 39. – С. 5176–5177.
4. CCVD synthesis of carbon nanotubes from (Mg Co, Mo) O catalysts: influence of the proportions of cobalt and molybdenum / E. Flahaut, A. Peigney, W.S. Bacsa, R.R. Bacsa, C. Laurent. // J. Mater. Chem. – 2004. – № 14. – С. 646.

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ПОКАЗАТЕЛЬ КИСЛОТНОСТИ 5' ФОСФАТНОЙ ГРУППЫ НУКЛЕОТИДА

Т.А. Левин, К.В. Семушев, Е.М. Турло

Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, timalevin@mail.ru

*В современном мире активно используются методы теоретической оценки свойств соединения, но достоверность предполагаемых свойств не может быть установлена без экспериментального доказательства, поэтому возникает актуальность подтверждения или опровержения ориентировочных свойств в условиях широкого применения нуклеотидных производных в противоопухолевых и противовирусных лекарственных средствах. Данная тема и является предметом обсуждения в представленной научной работе.*

*In the modern world, methods of theoretical evaluation of the properties of a compound are widely used, but the reliability of the alleged properties cannot be established without experimental evidence, therefore, there is an urgency to confirm or deny indicative properties under conditions of extensive use of nucleotide derivatives in antitumor and antiviral drugs. This topic is the subject of discussion in the presented scientific work.*

В настоящее время существует множество препаратов основанных на производных нуклеотидов, такие, как трифтортимидин, меркаптопурин и другие существуют проблемы связанные с фармакокинетическими и фармакодинамическими свойствами лекарственных препаратов, а именно неселективное накопление их в организме, в ходе длительного приёма. Или же наоборот преждевременный вывод препаратов через выделительную систему. В связи с этим возникает необходимость в модификации используемых нуклеотидных производных, из чего вытекает ещё одно затруднение, а именно невозможность предугадать поведение электронной плотности в исследуемом соединении.

Сейчас учёными активно используются методы теоретической оценки свойств соединения, но достоверность предполагаемых свойств не может быть установлена без экспериментального освидетельствования, поэтому возникает актуальность подтверждения или опровержения ориентировочных свойств в условиях широкого применения нуклеотидных производных в противоопухолевых и противовирусных лекарственных средствах.

Для определения изменений электронной плотности мы провели ряд экспериментов, а именно: титровали различные нуклеотидные производные в различных условиях и измеряли показатели Ph, которые связаны с распределением электронной плотности. На следующем этапе работы мы измерили кинетику реакции с помощью спектрофотометра



полученные результаты обработали и сверили с расчетными результатами опубликованными в научной литературе.

Для определения изменений электронной плотности мы провели ряд экспериментов, а именно:

1) титровали тимидин-5`-фосфат (1М) раствором LiOH (1М). Титровали по одному микролитру LiOH и измеряли показатели Ph, которые напрямую связаны с распределением электронной плотности;

2) смешивали в равных молярных концентрациях (1М) тимидин-5`-фосфат с раствором LiOH, затем титровали по 1 микролитру соляной кислоты и также измеряли показатели Ph;

3) измеряли кинетику реакции с помощью спектрофотометра, полученные результаты обработали и сверили с расчетными результатами, опубликованными в научной литературе.

4) строили кривую титрования в дифференциальном виде, определяли константы диссоциации исследуемых соединений и сравнили с расчетными результатами, опубликованными в научной литературе.

В ходе работы с помощью потенциометрического титрования были получены константы диссоциации нуклеотид-5`-монофосфатов и производного монофосфата – ацетилфосфогидразида тимидина.

Константы ионизации нуклеотидов и ацетилфосфогидразидов нуклеотидов статистически не отличаются. Несмотря на разность электроотрицательности атомов кислорода и азота, индуктивного эффекта гидразидной группы не наблюдается, что говорит о изоэлектронности гидроксильной и гидразидной групп.

#### Литература:

1. Périgaud C., Gosselin G., Imbach J. L. Nucleoside analogues as chemotherapeutic agents: a review //Nucleosides & nucleotides. – 1992. – Т. 11. – №. 2-4. – С. 903-945.

2. Galmarini C. M., Mackey J. R., Dumontet C. Nucleoside analogues and nucleobases in cancer treatment //The lancet oncology. – 2002. – Т. 3. – №. 7. – С. 415-424.

3. Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвиник В. В. Химия природных соединений:(Углеводы, нуклеотиды, стероиды, белки). – АН СССР, 1961.

4. Чебышев Н. В. и др. Биология: справочник. – ГЭОТАР-Медиа, 2002.

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{SnO}_2/\text{MeO}$ (Me - Mg, Ba)

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

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

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН  
г. Новосибирск, aloginov@ngs.ru

*Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота изучены продукты совместного осаждения гидроксидов олова(IV)-магния и олова(IV)-бария. На основании результатов измерений ионной проводимости композитов  $\text{MgSnO}_3/\text{SnO}_2\text{-CsNO}_2$  и  $\text{BaSnO}_3/\text{SnO}_2\text{-CsNO}_2$  сделан вывод о перспективности использования станнатов магния и бария в качестве гетерогенной добавки в композиционные твердые электролиты.*

*The products of joint precipitation of tin(IV)-magnesium, and tin(IV)-barium hydroxides were studied by methods of differential thermal analysis, x-ray diffraction and low-temperature adsorption of nitrogen. Based on the results of measurements of ion conductivity of  $\text{MgSnO}_3/\text{SnO}_2\text{-CsNO}_2$  and  $\text{BaSnO}_3/\text{SnO}_2\text{-CsNO}_2$  composites, the conclusion was made about the prospects of using magnesium and barium stannates as heterogeneous additives for composite solid electrolytes.*

Оксидные материалы на основе  $\text{SnO}_2$ , модифицированные оксидами металлов (Mg, Ba, Ca, Sr, Bi, In, Ni, Co и др.), обладают многофункциональными свойствами, что обуславливает их широкое применение в качестве анодных материалов для Li-ионных батарей, электродных материалов для суперконденсаторов, сенсоров, электродных слоев для электрохромных устройств, катализаторов, сегнетоэлектрических и сверхпроводящих материалов [1, 2]. Синтез данных материалов проводят керамическим, механохимическим или гидrolитическим способами [3, 4]. Цель данной работы заключалась в подборе оптимальных условий синтеза нанодисперсных станнатов щелочноземельных и переходных металлов.

Смешанные гидроксиды олова-магния и олова-бария получали совместным их осаждением из солянокислых растворов (при мольном отношении 1:1) гидроксидом натрия или аммония при pH = 8-9. Термическую обработку образцов проводили в диапазоне температур 140-750 °С. Результаты термогравиметрического анализа образцов получали с помощью прибора для синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (Netzsch, Германия), сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS403C (Aedos, Германия). Фазовый анализ порошков осуществляли методом рентгеновской дифракции с помощью прибора ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Текстурные характеристи-

ки порошков были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота и электронной микроскопии.

В работе показано, что в системах Sn-Mg-O и Sn-Ba-O при термолизе осажденных смешанных гидроксидов олова(IV)-магния или бария выше 900 °C образуются наноконпозиты с размерами частиц 20-100 нм состава  $MgSnO_3/SnO_2$  и  $BaSnO_3/SnO_2$  соответственно. Полученные оксидные материалы различных составов использовали в качестве гетерогенных добавки в композиционных твердых электролитах. Показано, что добавка смешанного оксида приводит к существенному, на два-три порядка величины, увеличению проводимости композиционных твердых электролитов  $MgSnO_3/SnO_2-CsNO_2$  и  $BaSnO_3/SnO_2-CsNO_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Новосибирского государственного технического университета (проект С-16, 2018 г. и ТП-ХХТ-1\_17 Тематического плана НГТУ).

#### Литература

1 Lu Z., Liu J., Tang Y., Li Y. Hydrothermal synthesis of  $CaSnO_3$  cubes // *Inorganic Chemistry Communications*. - 2004. - Vol. 7, N 6. - P. 731-733.

2 Feng Huang, Zhengyong Yuan, Hui Zhan, Yunhong Zhou, Jutang Sun Synthesis and electrochemical performance of nanosized magnesium tin composite oxides // *Materials Chemistry and Physics*. - 2004. - Vol. 83, N 1, P.16-22.

3 Синтез станната висмута / Апарнев А.И., Юхин Ю.М., Малиновская Т.Д., Смирнов В.И. //Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 3. С. 367–371.

Synthesis of nanocomposite materials in the  $SnO_2-NiO$  system / *Aparnev A.I., Golubchik A.A., Chukanov I.S., Uvarov N.F.* // *Glass Physics and Chemistry*. 2012. Vol. 38. № 1. pp. 131–136.

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Е.А. Ложкина<sup>2</sup>, А.А. Барабанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН,

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, mearies@inbox.ru

*В работе получены данные о влиянии условий полимеризации на кинетику и свойства получаемых полимеров при полимеризации этилена на бис(имино)пиридиновых комплексах железа с различными активаторами. Определено число активных центров и константа скорости роста для этих комплексов. Получены данные о влиянии времени полимеризации на скорость и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров.*

*In the work, data on the effect of polymerization conditions on the kinetics and properties on the polymerization of ethylene on bis (imino) pyridine iron complexes with various activators are obtained. The number of active sites and the growth rate constant for these complexes are determined. Data are obtained on the effect of polymerization time on the rate and molecular-mass characteristics of the polymers obtained.*

На сегодняшний день существует множество каталитических систем для полимеризации этилена, позволяющих получать полиэтилен с различными свойствами. Одними из наиболее интересных являются недавно открытые пост-металлоценовые катализаторы, на основе бис(имино)пиридиновых комплексов железа, содержащие симметричные [1,2] и несимметричные [3] заместители в арильных кольцах лиганда. Эти системы используются вместе с различными алюминийорганическими активаторами.

Бис(имино)пиридиновые комплексы железа позволяют получать полимеры с различным молекулярно-массовым распределением, при этом преимуществом несимметричных комплексов является повышенная термическая стабильность в полимеризации этилена.

Вместе с тем, кинетика полимеризации этилена на этих системах и свойства получаемых полимеров сильно зависят от условий полимеризации и состава используемого активатора.

В работе [4] было найдено, что условия полимеризации (время, концентрация комплекса, состав активатора и растворителя, присутствие сомономера) этилена на несимметричных бис(имино)пиридиновых комплексах железа существенно влияют на активность и свойства получаемого полимера. В частности, при определенных условиях на этих катализаторах можно получить бимодальный полиэтилен, который используется в производстве труб. Он обладает высокой жесткостью, хо-

рошей перерабатываемостью и улучшенными механическими свойствами.

Ранее, в работе [5] при полимеризации этилена на симметричных комплексах железа было показано, что анализ данных о числе ( $C_p$ ) и реакционной способности (константа скорости роста,  $k_p$ ) активных центров, полученных методом ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода ( $^{14}\text{CO}$ ), может способствовать установлению причин резкого изменения активности катализатора и выработке подходов к контролируемому регулированию свойств получаемого полимера.

Для новых несимметричных комплексов железа эти данные в литературе отсутствуют. Таким образом, целью настоящей работы является получение и анализ данных о числе активных центров и их реакционной способности в реакции роста полимерной цепи, и установление связи этих данных с молекулярно-массовыми характеристиками получаемого полимера.

В настоящей работе проведены эксперименты по влиянию времени полимеризации этилена на активность каталитической системы  $\text{Me}_3\text{Ph}(\text{PhRCI})\text{LFeCl}_2 + \text{MMAO}$  и свойства получаемого полимера. Показано, что при увеличении времени полимеризации с 2 до 15 мин происходит резкое снижение скорости полимеризации этилена и уширение ММР с одновременным увеличением вклада высокомолекулярного плеча и среднечисловой молекулярной массы.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что увеличение времени полимеризации позволяет получить бимодальный полиэтилен с значительной долей высокомолекулярного компота, что положительно сказывается на свойствах конечного полимера. Анализ о числе активных центров катализатора показал, что при увеличении времени полимеризации с 2 до 15 мин происходит снижение числа активных центров одновременно с уширением ММР и увеличением вклада высокомолекулярного плеча, а также среднечисловой молекулярной массы.

Полученные данные позволяют заключить, что с увеличением времени полимеризации происходит дезактивация части высокоактивных центров, производящих низкомолекулярный полиэтилен и образование менее активных центров, производящих высокомолекулярный полиэтилен.

#### Литература:

1. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt / *G.J. Gibson, V.C. Kimberley, B.S. Maddox* // Chem. Commun. – 1998. – Iss. 7. – P. 849–850. – doi: 10.1039.

2. Highly active iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene / *B.L. Small, M. Brookhart, A.M. Bennett* // Journal of the American Chemical Society – 1998. – Vol. 120, iss. 16. –P. 4049–4050. – doi: 10.1021.
3. Activity and Thermal Stability of Iron Precatalysts Using 2-(1-{2,6-bis[bis(4-fluorophenyl) methyl]- 4 -methylphenylimino}ethyl)-6-[1-(arylimino) ethyl] pyridines / *W.H. Sun, W.Z. Zhao, C. Redshaw* // Macromolecular Chemistry and Physics – 2012. – Vol. 213, iss. 12. – P. 1266–1273. – doi: 10.1002.
4. Origin of «Multy-like» Ethylene Polymerization Behavior of the Single-Site Nonsymmetrical Bis(imino)pyridine Iron(II) Complex in the Presence of Modified Methylaluminoxane / *N.V. Semikolenova, W.H. Sun, I. E. Soshnikov, M.A. Matsko, V.A. Zakharov* // ACS Catalysis – 2017. – Vol. 7, iss. 4. –P. 2868–2877. – doi: 10.1021.
5. Kinetic peculiarities of ethylene polymerization over homogeneous bis(imino)pyridine Fe(II) catalysts with different activators / *A.A. Barabanov, G.D. Bukatov, V.A. Zakharov, T.B. Semikolenova, L.G. Echevskaja, M.A. Matsko* // Macromolecular Chemistry and Physics – 2005. – Vol. 206, iss. 15. –P. 2292–2298. – doi: 10.1002.

## НАНОКОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ БИОСЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

**И.А. Мальбахова<sup>1</sup>, А.С. Улихин<sup>2</sup>, А.И. Титков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Новосибирский национальный исследовательский  
государственный университет

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН  
г. Новосибирск, [malbakhova.inna@yandex.ru](mailto:malbakhova.inna@yandex.ru)

*В работе представлен способ синтеза и результаты исследований физико-химических и электрохимических характеристик нанокomпозитных материалов для биосенсоров на основе графита, модифицированного наночастицами серебра.*

*The synthesis and the results of the studied chemical and electrochemical characteristics of nanocomposite materials for biocensors based on graphite modified with silver nanoparticle are presented.*

По данным ВОЗ, сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смерти во всем мире, поэтому разработка надежных методов диагностики таких заболеваний является актуальной задачей [1]. Для диагностики ССЗ традиционными методами клинического монито-

ринга необходимо иметь высокоточные быстродействующие биосенсоры, обеспечивающие надежную информацию о динамике биологических процессов в организме. В настоящее время для этих целей широко используются хлорсеребряные электроды, обладающие очень низким соотношением сигнал-шум. Данные электроды состоят из металлического серебра с нанесенным на его поверхность слоем хлорида и работающие в среде гидрогеля, предварительно нанесенного на чувствительный элемент [2]. Недостатком хлорсеребряных электродов является относительно высокий импеданс, что приводит к появлению дополнительных шумов, особенно при наличии других источников электрических флуктуаций. Поэтому поиск более надежных электродных материалов для регистрации биосигналов является актуальной задачей. Ранее были разработаны экспериментальные образцы наносенсоров на основе композитов, состоящих из алюмокремниевой оксидной керамики, модифицированной наночастицами серебра [3]. В отличие от известных аналогов, данные наносенсоры обеспечивают многоканальное измерение биопотенциалов сердца с участков поверхности тела человека с минимальным соотношением шум/сигнал. Данное достоинство обеспечивается благодаря конструктивно-технологическим особенностям биосенсоров. Для обеспечения высокой эффективности данных устройств, необходимо, чтобы биосенсоры обладали низким значением сопротивления (единицы Ом в диапазоне частот от 1 Гц до 10 кГц). Таким образом, главным недостатком сенсоров на основе алюмокремниевой оксидной керамики, является необходимость обеспечения высокого значения электронной проводимости. Это приводит к тому, что для повышения электронной проводимости необходимо введения в керамическую матрицу большого количества металлического серебра, так как необходимо сформировать хлорсеребряный электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  и обеспечить качественный съем сигнала. Одним из решения данной проблемы может быть использование в качестве матрицы соединения, обладающего высокой электронной проводимостью, что позволит существенно снизить содержание металлического серебра в готовом устройстве при сохранении минимального соотношения шум/сигнал.

В настоящей работе были получены и исследованы нанокompозитные материалы для биосенсоров на основе графита, как материала, обладающего высоким значением электронной проводимости, модифицированного наночастицами серебра, которые необходимы для формирования на поверхности графита потенциометрического электрода.

Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и оптической спектроскопии исследован процесс восстановления нитрата серебра в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты (2-[2-(2-

метоксиэтокси)этокси]уксусная кислота) бензиловым спиртом с образованием наночастиц серебра, проведена модификация графита полученными наночастицами и исследованы физико-химические и электрохимические характеристики полученных нанокомпозитов в зависимости от условий модификации. Изучены зависимости структурных характеристик частиц серебра от условий проведения синтеза, в том числе от температуры, времени восстановления, концентрации соли серебра и стабилизатора. Концентрации серебра варьировались в пределах 0.05 - 0.5 моль/л. Температура восстановления варьировалась в интервале 80 – 170 °С. Мольное соотношение кислоты к серебру варьировалось в интервале от 0.5:1 до 3:1.

Установлено, что в зависимости от условий продукт восстановления представляет собой серебряные наночастицы и нанопластины. Температура, количество введенного стабилизатора и время восстановления влияют на скорость их роста, и как следствие, на средний размер частиц и распределение по размерам. Процесс восстановления идет медленно при температуре 80-100 °С, после 1 ч продукт реакции представляет собой частицы 2-5 нм, небольшую долю частиц 5-15 нм и значительное количество невосстановленного комплекса серебра с 2-[2-(2-Метоксиэтокси)этокси]уксусной кислотой. При температуре 130-140 °С, после 1 ч продукт реакции представляет собой преимущественно частицы 5-12 нм, которые при увеличении времени реакции агрегируют с образованием более крупных пластин 0.2-1.0 мкм. Уменьшение концентрации нитрата серебра приводит к уменьшению размера образующихся частиц.

Количество серебра в композите варьировалось от 1 до 30 вес.%. Проведена оптимизация условий модификации и последующей термической обработки. Определение оптимального содержания серебра в композитах определялось путем измерения электропроводности синтезированных материалов. Исследования проводились методом Ван-дер-Пау. Для чего исследуемые образцы предварительно таблетировались путем прессования при давлении 5.1 МПа/см<sup>2</sup>, после чего помещались в ячейку с четырьмя прижимными зондами. Для обеспечения качественного токосъема на торцевую поверхность образца были нанесены точечные серебряные контакты.

Показано, что зависимость электропроводности композита от концентрации серебра изменяется нелинейно и имеет вид сигмоидной кривой. Оптимальным для дальнейшего использования в качестве компонента биосенсора, является композит, начиная с которого значение проводимости с увеличением концентрации серебряных частиц, остается



неизменным, что соответствует выходу на плато на кривой зависимости проводимости от состава.

Для получения биосенсора, композит, содержащий необходимое количество частиц серебра, выдерживался в растворе HCl (HI) для формирования на поверхности графита потенциометрического электрода. После чего из полученного материала путем прессования был изготовлен макет, представляющий собой цилиндр толщиной 1.5-2 мм и диаметром 1 см. Исследование электрохимических характеристик проводилось на модельном стенде.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11054-мк.

Литература:

1. Искаков Е. Б. Эпидемиология сердечно-сосудистых заболеваний // Медицина и экология. – 2017. – №2. – С. 19–28.
2. A power-efficient bio-potential acquisition device with DS-MDE sensors for long-term healthcare monitoring applications / Chang C. L., Chang C. W., Huang, H. Y., Hsu, C. M., Huang, C. H., Chiou, J. C., Luo, C. H. // Sensors. – 2010. – 10(5). – P.4778 – 4793.
3. Preparation of electroconductive aluminium-silicon oxide ceramic sensors modified with silver and bismuth nanoparticles / Mishchenko K. V., Avdeeva D. K., Yukhin Yu. M., Titkov A. I., Logutenko O. A. // European Journal of Nanomedicine. – 2016. – V. 8. – Is. 4. – P.195-202.

## **ВЛИЯНИЕ СОФОРМЕРА НА МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕТУЛИНА**

**А.В. Михайловская<sup>1,2</sup>, С.А. Мызь<sup>2</sup>,**

**С.А. Кузнецова<sup>3</sup>, Т.П. Шахтшнейдер<sup>2</sup>**

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

**<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, mihailovskaya.a@list.ru**

**<sup>3</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
г. Красноярск, ksa@icct.ru**

*Показано влияние структуры софформера на возможность получения смешанного кристалла бетулина методом механической обработки с добавлением небольшого количества растворителя и его свойства.*

*Effect of co-former structure on availability of betulin co-crystal formation by solvent drop grinding and its properties was shown.*

Универсального и общепринятого определения, характеризующего, что представляют собой фармацевтические смешанные кристаллы, на данный момент не существует. Однако можно выделить общее из всех существующих определений: со-кристаллы – это кристаллические материалы, которые составлены, как минимум, из двух разных компонентов, одним из которых является активный фармацевтический ингредиент (АФИ), в качестве второго компонента выступает соформер, который оказывает влияние на структуру и свойства смешанного кристалла [1].

Фармацевтические смешанные кристаллы обладают множеством преимуществ, такими как улучшенные физико-химические и технологические свойства, а также они более перспективны при патентовании, в сравнении с гидратами и полиморфными формами АФИ [2].

Целью данной работы является исследование влияния соформера на образование и свойства смешанных кристаллов бетулина с дикарбоновыми кислотами.

Бетулин (Рисунок 1, а) – пента-циклический тритерпеновый спирт  $C_{30}H_{50}O_2$  лупанового ряда, который добывают из коры некоторых видов берёзы, в частности из берёзы белой [3]. Несмотря на широкий спектр биологической активности бетулина [4], его ограниченно применяют в фармации из-за его плохой растворимости. Как известно, получение смешанных кристаллов АФИ может улучшить его физико-химические свойства, являющиеся клинически важными, в том числе скорость растворения и растворимость, как это было показано, например, для мелоксикама [5], в том числе в наших работах [6].

Механохимический метод с добавлением небольшого количества растворителя среди прочих методов получения смешанных кристаллов пользуется наибольшей популярностью, благодаря тому, что можно быстро обнаружить принципиальную возможность существования смешанных кристаллов в каждом конкретном случае, перебрав при этом несколько компонентов (соформеров) и соотношений реагентов для одного АФИ.

Адипиновая и янтарная кислоты (Рисунок 1, б) - двухосновные предельные карбоновые кислоты, которые широко используются в промышленности, в том числе в фармакологии для получения смешанных кристаллов различных АФИ.

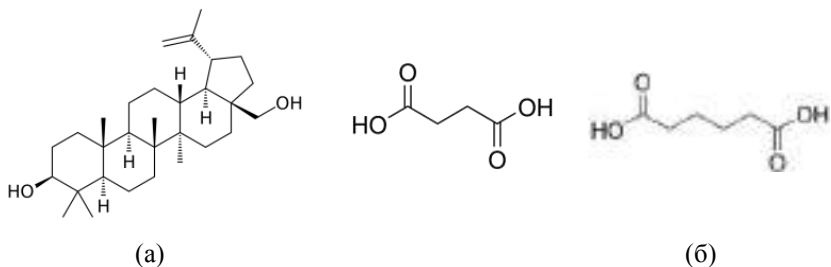


Рисунок 1 - Молекулярные структуры бетулина (а),  
адипиновой и янтарной кислот (б).

В работе использовали бетулин, полученный в ИХХТ СО РАН (Красноярск) по оригинальной технологии [7]. В качестве второго компонента (соформера) для со-кристалла были использованы адипиновая и янтарная кислоты производства «Hebei Welcome Pharmaceutical Co., Ltd» (Китай).

Механическую обработку проводили в мельнице SPEX 8000 (Certiprep Inc., USA) в стальном барабане объёмом 60 мл, используя стальные шары диаметром 6 мм. Масса образца составляла 2 г, отношение массы навески к массе шаровой загрузки - 1:15. Нагрузка на шар – 8–10 г. Смеси бетулина с кислотами обрабатывали сначала без растворителя в течение 5 мин, затем добавляли диоксан в количестве 1 мл и продолжали обработку ещё 10 мин. Исследование полученных комплексов проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8-ADVANCE (Bruker), излучение  $\text{CuK}\alpha$ . ИК-спектры в диапазоне частот  $4000 - 580 \text{ см}^{-1}$  регистрировали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на Фурье ИК-спектрометре Digilab Excalibur 3100 (США) без прессования образцов.

В результате механической обработки бетулина с адипиновой кислотой на дифрактограмме смеси исчезают рефлексы исходных компонентов и появляются новые, что свидетельствует об образовании смешанного кристалла бетулина с адипиновой кислотой (Рисунок 2). В случае с янтарной кислотой не наблюдается появления новых пиков, следовательно, образования смешанного кристалла не происходит.

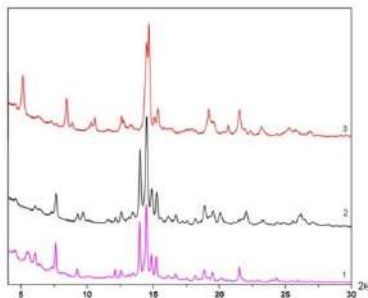


Рисунок 2 – Дифрактограммы бетулина (1) и механически обработанных в присутствии диоксана смесей бетулина (1:1, моль) с янтарной кислотой (2) и адипиновой кислотой (3).

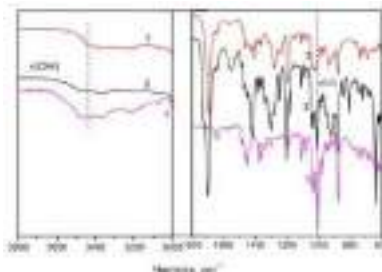


Рисунок 3 – ИК-спектры бетулина (1) и механически обработанных в присутствии диоксана смесей бетулина (1:1, моль) с янтарной кислотой (2) и адипиновой кислотой (3).

В ИК-спектрах (Рисунок 3) в случае адипиновой кислоты наблюдаются сдвиги полос валентных колебаний OH с  $3470$  на  $3437\text{ см}^{-1}$  и валентных колебаний CO с  $1004$  на  $1026\text{ см}^{-1}$ , чего не происходит в случае янтарной кислоты. Это говорит о том, что при образовании смешанного кристалла функциональные группы бетулина участвуют в образовании водородных связей с молекулами адипиновой кислоты.

При исследовании динамики растворения обработанных смесей показано, что скорость перехода в раствор бетулина из смешанного кристалла возрастает в несколько раз по сравнению с исходным бетулином. В случае отсутствия образования смешанного кристалла с янтарной кислотой бетулин растворяется как исходный.

Таким образом, в работе показано, что структура соформера влияет на возможность образования смешанного кристалла бетулина и его свойства.

#### Литература:

1. *Schultheiss N., Newman A.* Pharmaceutical cocrystals and their physicochemical properties. // *Crystal Growth & Design.* - 2009. – V. 9. – N. 6. – P. 2950-2967.
2. *Pharmaceutical cocrystals: Along the path to improved medicines / N.K. Duggirala, M.L. Perry, O. Almarsson, M.J. Zaworotko.* // *Chem. Commun.* - 2016. – V. 52. – P. 640-655.

3. *Кислицын А.Н.* Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // Химия древесины. - 1994. - No 3. - С. 3-28.
4. Screening and characterisation of antimicrobial properties of semisynthetic betulin derivatives / S. Haque, D.A. Nawrot, S. Alakurti, L. Ghemtio, J. Yli-Kauhaluoma, P. Tammela // PLoS ONE. – 2014. Vol. 9, iss. 7. – e102696/ doi:10.1371/ journal.pone.0102696.
5. Improving solubility and pharmacokinetics of meloxicam via multiple-component crystal formation / D.R. Weyna, M.L. Cheney, N. Shan, M. Hanna, M.J. Zaworotko, V. Sava, S. Song, J.R. Sanchez-Ramos // Molecular Pharmaceutics. - 2012. – Vol. 9(7). – P. 2094-2102.
6. Получение и исследование смешанных кристаллов мелоксикама с карбоновыми кислотами / С.А. Мызь, Т.П. Шахтшнейдер, Н.А. Туманов, Е.В. Болдырева // Известия АН, Серия химическая. - 2012. - No 9. - С. 1782-1793.
7. Патент 2264411 С1 Российская Федерация. Способ получения бетулина / С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, А.Г. Михайлов, В.А. Левданский. – 2004122661/04; заявл. 23.07.2004, опубл. 20.11.2005, Бюлл. 32.

## **КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ**

**Е.А. Мозгунова, Ф.В. Светлов, Е.М. Турло, Е.Г. Бушуева**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, [stibium96@mail.ru](mailto:stibium96@mail.ru)**

*В нефтедобывающей промышленности существует необходимость использования материалов, обладающих высокой устойчивостью к агрессивной рабочей среде. Одним из таких материалов является коррозионностойкая сталь 12Х18Н9Т. Основным недостатком данного материала является низкая устойчивость к воздействию частиц породы, которые вызывают значительный абразивный износ поверхности изделия. Методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки были получены борсодержащие покрытия толщиной до 3 мм, повышающие износостойкость стали, имеющие различную толщину. Однако коррозионная стойкость этих покрытий малоизученна. Целью данной работы является изучение влияния толщины износостойкого покрытия на коррозионную стойкость материала.*

*In the oil producing industry are widely used corrosion resistance materials. One of these materials is corrosion resistant steel 12X18H9T. The main disadvantage of*

*the steel is low wear resistance. Boron-doped coatings were obtained by atmospheric electron beam cladding. The coatings thickness made up about 3 mm. The effect of structural transformations during the with an amorphous boron powder on corrosion resistance of austenitic chrome-nickel steel surface layers was investigated.*

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых смесей проводилась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН на промышленном ускорителе электронов модели ЭЛВ-6. В качестве основного материала использовали пластины из стали 12Х18Н9Т размером 100x50x10 мм. Обработка осуществлялась в сканирующем режиме по следующим параметрам: энергия электронного пучка – 1,4 МэВ; максимальная мощность 100 кВт; частота сканирования 5 Гц; скорость перемещения образца относительно пучка – 10 мм/с; ток пучка 22-24 мА; масса упрочняющего порошка на единицу площади – 0,33 г/см<sup>2</sup>. В процессе обработки порошковая смесь, состоящая из аморфного бора, железа и флюса, равномерно распределялась по поверхности основного материала.

Испытания полученных покрытий на стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) проводились в соответствии с ГОСТ 6032-2003. Анодное травление образцов проводилось в ингибированной серной кислоте. Раствор для испытаний содержал 20 см<sup>3</sup> раствора уротропина с массовой долей 0,5% и 1000 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с массовой долей 60%. Плотность тока –  $0,65 \cdot 10^4$  А/м<sup>2</sup>, температура испытания – 20-30°С, катод свинцовый.

Оценка результатов испытания проводилась методом растровой электронной микроскопии на микроскопе CarlZeiss EVO50 XVP. Изображение поверхности образцов формировалось в режиме вторичных электронов при увеличении от 500 до 1000.

В качестве эталона была выбрана сталь 12Х18Н9Т без покрытия.

При ближайшем рассмотрении образцов видно, что МКК происходит в основном в области нанесенного на сталь покрытия, в то время как сама сталь подвергается коррозии в гораздо меньшей степени. Внешний вид образцов указывает на то, что полученные покрытия можно считать анодными, т.е. имеющими в данной среде более отрицательный электродный потенциал, чем у стали. За счет этого может достигаться коррозионная защита стали.

Покрытия, участвовавшие в испытании (Рисунок 1), имели разный ток наплавки, что повлияло на их толщину. Покрытие, сформированное при токе 22 мА (5 образец) имеет толщину покрытия 2,5 мм, при токе 23 мА (13 образец) – 2,7 мм, при токе 24 мА (12 образец) – 3 мм. С увеличением тока наплавки увеличивается толщина покрытия.

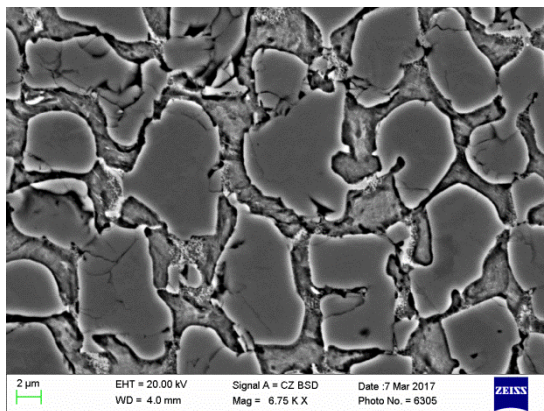


Рисунок 1 – РЭМ изображение структуры покрытия

В ходе работы была рассчитана относительная коррозионная стойкость образцов по формуле:

$$K_{ст} = \frac{\Delta t(\text{эталона})}{\Delta t(\text{образца})}$$

Полученные данные (Рисунок 2) указывают на то, что наплавка порошковых смесей позволила получить материал, обладающий большей коррозионной стойкостью, чем исходная нержавеющая сталь (образец № 12, ток наплавки - 24 мА).

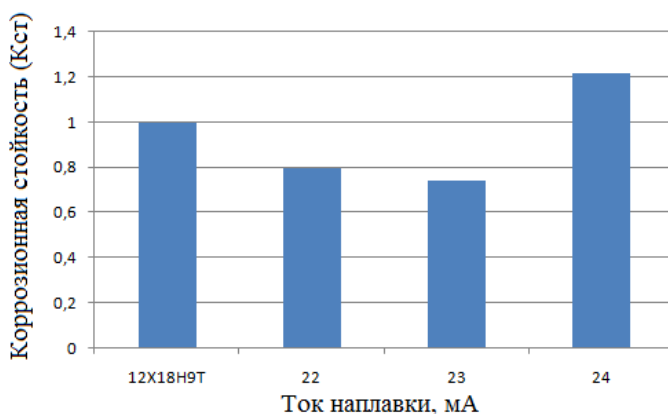


Рисунок 2– Распределение значений относительной коррозионной стойкости образцов

Таким образом, вневакуумная электронно-лучевая наплавка позволяет получить износостойкие покрытия, незначительно уступающие по коррозионной стойкости исходной стали. Покрытие №12, коррозионная стойкость которого превышает данное значение для исходной стали, рассматривается нами как наиболее перспективное для использования в тяжелой промышленности. В дальнейшем планируется провести испытание покрытий в условиях, приближенных к реальным условиям дальнейшей эксплуатации.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ССМ НГТУ.

Литература:

1. ГОСТ 6032–2003 (ИСО 3651-1:1998, ИСО 3651-2:1998) Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии. – М., 2005. – 18 с.
2. *Дмитриев А.Ю.* Основы технологии бурения скважин: учебное пособие. //Томск: Изд-во ТПУ, 2008. - 216 с.
3. Surface hardening of steels with carbon by non-vacuum electron-beam processing // Bataev I.A., Golkovskii M.G., Bataev A.A., Losinskaya A.A., Dostovalov R.A., Popelyukh A.I., Drobyaz E.A. – Surface & Coatings Technology. – 2014. – Vol. 242. – P. 164–169. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.01.038.
4. Investigation of erosion properties of directionally solidified fe-b alloy in various velocities liquid zinc//Liu G., Xing J., Ma S., Wang Y., Guan W. – Journal of Materials Research. – 2017. – Vol. 32. – № 12. – P. 2381-2388.
5. *Гадалов В.Н., Борсяков А.С.* Диффузионные боридные покрытия на железе, сталях и сплавах// М: 2012. –144 с.
6. *Голковский М. Г.* Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. Технологические возможности метод // [Германия] : LAP LAMBERT AcademicPublishing, 2013. – 318 с.
7. *Джаббаров Ш.Н., Прякин Е.И.* Способы защиты от коррозии оборудования по добыче нефти и газа методом диффузионного покрытия металлами. // Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2017. 2017. – с. 326-329.



## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УРАНА В ДЕСОРБАТЕ НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ И НАСЫПНУЮ ПЛОТНОСТЬ КОНЦЕНТРАТОВ

**К.А. Наливайко, С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко**  
**ФГОУ ВО «Уральский федеральный университет**  
**имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,**  
**г. Екатеринбург, k.a.nalivaiko@urfu.ru**

*В данной работе исследован процесс осаждения урана из нитратно-сернокислых десорбатов аммиаком, а именно, изучено влияние содержания урана в десорбатах на размер частиц и насыпную плотность порошков химконцентратов. Образцы с наибольшими значениями насыпной плотности утряски и размера частиц получены при рН 6.5 и 6.7 при концентрации урана в десорбате 100 г/дм<sup>3</sup>. Для рН 7.0, 7.5, 8.0 исходная концентрация урана оказывает влияния лишь на размер частиц, однако значения насыпной плотности утряски меняется незначительно и в среднем составляют 930-990 кг/м<sup>3</sup> соответственно.*

*The process of precipitation of uranium from nitrate-sulfate desorbates by ammonia was investigated in this paper. The effect of the uranium content in desorbates on the particle size and bulk density of uranium concentrate powders was studied. Samples with the highest values of bulk density and particle size were obtained at precipitation pH values 6.5 and 6.7 with a concentration of uranium in desorbate 100 g L<sup>-1</sup>. For pH 7.0, 7.5 and 8.0, the initial concentration of uranium affects only the size of particles, but values of bulk density vary only slightly and are on average 930-990 kg/m<sup>3</sup>.*

Завершающей стадией технологического цикла уранодобывающих заводов является получение концентрата урана. Осаждение металла ведется из товарных десорбатов. На существующих предприятиях успешно эксплуатируется карбонатная, щелочная, а также аммиачная схемы нейтрализации десорбатов [1]. Состав концентратов строго регламентируется по количеству примесей. При этом, предпочтительнее получать концентраты с высокой насыпной плотностью для уменьшения затрат на грузоперевозку готового продукта. Известно, что на насыпную плотность концентратов в значительной степени влияет гранулометрический состав осадка, который, в свою очередь, может регулироваться варьированием технологических параметров осаждения. В данной работе исследовано влияние содержания урана в десорбате на размер частиц и насыпную плотность концентратов в процессе осаждения.

Исходный раствор для осаждения был получен посредством десорбции урана из фазы насыщенного анионита АМП раствором нитрата аммония с добавлением серной кислоты. Исходный состав десорбатов,

г/дм<sup>3</sup>: 15 – 18 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 80 – 85 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Концентрацию урана в десорбате варьировали от 20 до 100 г/дм<sup>3</sup>.

Осаждение химконцентрата вели 25% водным раствором аммиака методом одновременного сливания реагентов. Интенсивность перемешивания составила 200 об/мин, температура процесса 45 – 50<sup>0</sup>С, рН осаждения 6.5 – 8.0. Результаты определения гранулометрического состава и насыпной плотности утряски полученных концентратов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры концентратов урана

Концентрация, г/дм <sup>3</sup>	Средний диаметр частиц суспензии, мкм	Средний диаметр частиц сухих концентратов, мкм	Плотность после утряски, кг/м <sup>3</sup>
рН 6.5			
20	23.03	15.8	972
40	24.67	16.6	986
70	29.37	24.5	1361
100	32.53	28.9	1504
рН 6.7			
20	10.47	6.3	895
40	13.43	6.5	944
70	23.73	16.2	1161
100	28.90	25.3	1269
рН 7.0			
20	6.50	10.7	912
40	7.37	10.8	947
70	15.97	11.4	931
100	22.67	13.7	950
рН 7.5			
20	5.27	14.1	984
40	5.40	14.8	971
70	7.03	12.4	981
100	8.07	7.3	967
рН 8.0			
20	3.83	31.9	942
40	4.53	31.1	995
70	4.70	18.7	935
100	5.67	13.5	921

Для рН 6.5 и 6.7 средний диаметр частиц суспензии увеличивается при содержании урана в растворе от 20 до 100 г/дм<sup>3</sup>. Это объясняется

тем, что повышение концентрации урана в растворе способствует укрупнению образовавшихся зародышей кристаллов за счет увеличения количества столкновений между молекулами. В процессе термообработки частицы осадка теряют свою гидратную оболочку, в связи с чем средний диаметр частиц сухих порошков оказывается меньше среднего диаметра частиц суспензий. Предполагается, что значения насыпной плотности увеличиваются из-за уменьшения пористости образцов.

Для рН 7.0 при повышении концентрации урана в исходном растворе, средний диаметр частиц суспензии увеличивается, при этом средний диаметр сухих концентратов находится практически не изменяется. Значения насыпной плотности утряски при этом находятся изменяется слабо и равны примерно  $\sim 930 \text{ кг/м}^3$ .

Для рН 7.5 и 8.0 влияние исходной концентрации урана на размер частиц нивелируется за счет создания пересыщения при добавлении реагента осадителя, таким образом в процессе осаждения образуется большое количество зародышей частиц, что приводит к получению мелкодисперсного осадка. Также, при данных значениях рН получаются осадки аморфной структуры с развитой поверхностью. Частицы имеют большую гидратную оболочку, которая теряется в процессе сушки. Это приводит к тому, что на поверхности находятся частицы со нескомпенсированным зарядом, за счет которого частицы порошка сильно агрегируют при термообработке. Все образцы полученные при рН 7.5 и 8.0 имеют низкие значения насыпной плотности утряски, которые находятся в пределах от 920-990  $\text{кг/м}^3$ .

Литература:

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М: «ЦНИИАТОМИНФОРМ», 2005. – 407 с.

# СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

**А.Р. Насырбаев, С.О. Погорелова, А.А. Сивков**  
Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет,  
г. Томск, arn1@tpu.ru

*Настоящая работа направлена на получение керамических образцов на основе ультрадисперсного карбида кремния искровым плазменным спеканием с использованием различных спекающих добавок.*

*The present work is aimed at obtaining ceramic samples based on ultrafine silicon carbide powder by spark plasma sintering method using various sintering additives.*

Карбид кремния обладает уникальным сочетанием различных свойств, что позволяет применять материалы на его основе во многих отраслях современного производства. Сверхтвердость (~30 ГПа), большая механическая прочность, химическая стойкостью, а также низкий коэффициент теплового расширения ( $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) позволяют изготавливать из карбида кремния керамические материалы, применяемые в химическом производстве, машиностроении, металлургии, а также в других отраслях промышленности [1,2].

На сегодняшний день известно большое количество способов повышения характеристик производимых материалов. Широкое распространение получило использование ультрадисперсных частиц в производстве. В диспергированном состоянии проявляются уникальные сочетания электрических, тепловых, механических и других свойств, которые невозможно получить при крупнозернистом состоянии вещества [3]. В настоящей работе использовался нанопорошок карбида кремния, полученный плазмодинамическим синтезом в коаксиальном магнитоплазменном ускорителе [4].

Для получения керамических материалов из карбида кремния применялся метод искрового плазменного спекания, преимуществом которого является высокая скорость спекания, при которой возможно получение наноразмерной керамики. Спекание осуществлялось на установке SPS 10-4 Thermal Technology. Спекание происходило в вакуумной среде со следующими параметрами: температура спекания  $T=1750 \text{ }^\circ\text{C}$  при давлении  $p=60 \text{ МПа}$ , скорость нагрева составляла  $100 \text{ }^\circ\text{C /мин}$ , время выдержки 10 мин.

Основными задачами настоящей работы было исследование влияния дисперсности используемого порошка и спекающих добавок на свой-

ства конечного продукта. Для этих целей производилось спекание из двух типов порошков: коммерческий порошок SiC (F-1200) (далее SiC<sub>комм</sub>) и порошок (далее SiC<sub>плазм</sub>), полученный плазмодинамическим синтезом. В качестве спекающей добавки рассматривается применение порошков алюминия, бора и углерода, которые в совокупности способствуют снижению поверхностной энергии и энергии активации процесса атомной диффузии частиц карбида кремния, таким образом, материал способен спекаться без участия жидкой фазы.

Спекание порошков происходит при температурах близких к температурам фазового перехода  $\beta \rightarrow \alpha$  ( $T \approx 1800-2000$  °C). Для определения фазового состава продуктов спекания был проведен анализ фазовый анализ. Фазовый состав исследовался методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD 7000. В случае спекания из SiC<sub>комм</sub> керамика состоит из гексагональной  $\alpha$ -SiC. При спекании из порошка, полученного плазмодинамическим методом, керамика преимущественно состоит из кубической фазы  $\beta$ -SiC. На рисунке - 1 представлены типичные дифрактограммы керамики, произведенной из SiC<sub>плазм</sub>, на которой видно, что продукт состоит преимущественно из фазы  $\beta$ -SiC. Из проведенного фазового анализа следует, что при использовании искрового плазменного спекания фазового перехода  $\beta \rightarrow \alpha$  не происходит.

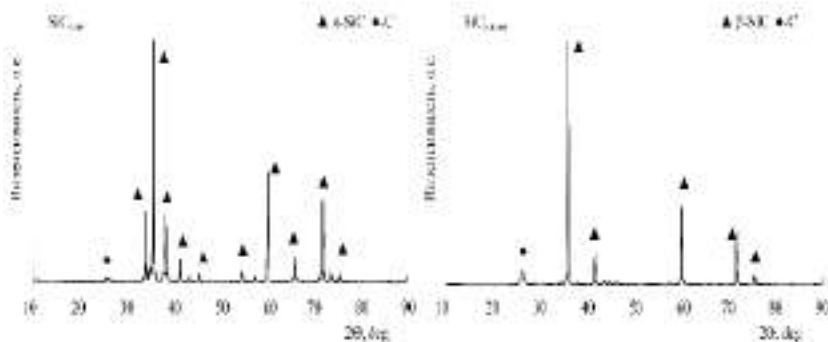


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов

Для полученных керамических образцов были определены значения твердости и плотности. Твердость по Виккерсу определялась с использованием твердометра Galileo (ISOSCAN HV2 OD). Результаты проведенных исследований приведены в таблице 1. Значения относительной плотности рассчитаны исходя из теоретической плотности  $\rho_{теор}(SiC) = 3,210$  г/см<sup>3</sup>.

Таблица 1 – Значения плотности и твердости образцов

№	Прекурсоры	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho$ , % от теор	$H_{ср}$ , ГПа
1	SiC <sub>ком</sub>	2,25	70,0	1,40±0,5
2	SiC <sub>плазм</sub>	2,63	82,4	5,71±0,3
3	SiC <sub>ком</sub> + добавка	3,04	94,6	22,8±0,3
4	SiC <sub>плазм</sub> + добавка	3,12	98,5	25,9±0,3

В серии экспериментов (1,2), проведенных без использования спекающих добавок, керамические образцы показывают низкие значения твердости и плотности. Для повышения механических характеристик образцов была использована спекающая добавка, состоящая из смеси микронных порошков алюминия, бора и углерода [5]. Применение легирующих добавок обеспечивает появление жидкой фазы в межзеренных зазорах, способствующей более полному спеканию образцов и повышению механических характеристик ввиду наличия высокой прочности сцепления зерен. Влияние добавок заметно при исследовании микроструктуры полученных образцов, проводившейся на электронном микроскопе Hitachi TM-3000. На рисунке - 2 представлены результаты сканирующей микроскопии шлифов керамических образцов.

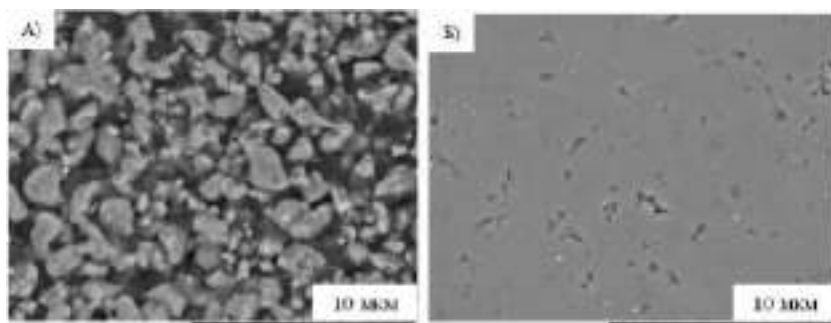


Рисунок 2 – Сканирующая микроскопия керамических образцов:

а) серия 1, б) серия 6

Образец 1 (рисунок - 2а) имеет большие зерна, а также высокую пористость, которые влияют на значения твердости образца. Высокие значения плотности и твердости получены в образцах серии 4. Керамика (рисунок - 2б) обладает низкой пористостью и наименьшим размером зерен, сопоставимых с размерами зерен используемого нанодисперсного порошка карбида кремния. Высокие показатели плотности и твердо-

сти достигаются благодаря сохранению субмикронной структуры керамических образцов.

Результатом настоящей работы является получение керамических образцов на основе карбида кремния. В работе показаны возможности увеличения механических характеристик (твердости и плотности) керамики. Повышение твердости и плотности возможно при использовании нанодисперсного порошка карбида кремния. Для улучшения процесса спекания применялась спекающая добавка, состоящая из микронных порошков алюминия, бора и углерода. Применение спекающей порошкообразной добавки также повышает значения плотности и твердости. Керамический образец с наибольшими показателями твердости и прочности ( $\rho = 3,12 \text{ г/см}^3$ ;  $H_{\text{ср}} = 25,9 \pm 0,3 \text{ ГПа}$ ) был получен в серии экспериментов с нанодисперсным порошком карбида кремния и с применением спекающей добавки.

#### Литература:

1. Андреевский П. А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – №. 9. – С. 889-900.
2. Harris G.L. Properties of Silicon Carbide. – London: NSPEC, Institution of Electrical Engineers, 1995. – 282 p
3. Гусев, А. И. Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.
4. Сивков А. А. и др. Прямой плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – №. 2. – С. 15-20.
5. Microstructure of Spark Plasma Sintered Silicon Carbide with Al-B-C / K.S. Cho, Z.A. Munir, H.K. Lee // J. Ceram. Process. Res. – 2008. – V. 9(5). – P. 500-505.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА И ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ОКСИДОВ ГРАФИТА

**О.В. Никитёнок, А.Г. Баннов**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, on\_l8g101@mail.ru**

*В работе проводили исследование оптимизации синтеза оксидов графита. Полученные образцы исследовались с помощью рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, термического анализа, инфракрасной спектроскопии и титрование по методу Боэма.*

*In this work, the study of synthesis optimization of graphite oxides were performed. The samples obtained were studied by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray energy-dispersive spectroscopy, thermal analysis, FTIR spectroscopy and Boehm titration.*

В настоящее время исследование свойств различных материалов является одним из самых интересных направлений в науке по всему миру, в том числе и в России. Благодаря своим уникальным сочетаниям физических и химических свойств особый интерес вызывают модифицированные графитоподобные углеродные материалы.

Оксид графита (ОГ) представляет собой материал слоистой структуры, состоящий из окисленных графеновых слоев, который обладает значительной гидрофильностью, благодаря высокому содержанию функциональных групп [1]. Функциональные группы в составе ОГ могут находиться как в межслоевой, так и в поверхностной форме. Помимо этого, ОГ имеет ряд важных преимуществ, которые привлекают внимание для дальнейшего изучения и применения данного материала:

1. Электронные свойства, которые могут переводить материал из проводника в полупроводник и даже диэлектрик;
2. Легко диспергируется в воде и органических растворителях;
3. Способен расширяться при нагреве с образованием пористого восстановленного оксида графита.

Благодаря своей биосовместимости оксид графита широко применяется в области биотехнологии, биоинженерии, для доставки лекарств [2], визуализации клеток и биосенсоров [3]. Благодаря наличию кислородсодержащих функциональных групп низкая электропроводность оксида графита делает его перспективным материалом для уменьшения проблемы электрических коротких замыканий.

На сегодняшний день существует несколько основных методов получения оксида графита: метод Броди [4], метод Штауденмайера [5], метод Хоффмана [6] и метод Хаммерса [7].



В данной работе проводился синтез ОГ с использованием модифицированного метода Хаммерса [8]. Высококачественный искусственный графит смешивали с нитратом натрия, перманганатом калия серной кислотой, смесь выдерживали определенное время и заливали в лёд, с последующим добавлением пероксида водорода.

Вследствие широкого диапазона областей применения и лёгкости вариаций свойств оксидов графита и их модификаций за счет изменения условий синтеза, существует множество малоизученных аспектов в данном направлении. Основные различия в синтезе образцов заключались в изменении количества взятых реагентов (уменьшение количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{NaNO}_3$ , а также уменьшение и увеличение количества  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Данная работа посвящена получению образцов оксидов графита, обладающих различной концентрацией кислородсодержащих функциональных групп. Анализ проводился при помощи таких методов исследования, как РФА, РФЭС, ЭДС, ТГ-ДСК и ИК-спектроскопия, титрование по методу Бозма.

В результате исследований было установлено, что в полученных образцах в незначительных количествах присутствует фаза графита, что отражается на 002 рефлексах спектров порошковой дифракции. Содержание кислорода и других функциональных групп зависит от условий проведения синтеза. Выход продукта по массе от исходного содержания графита составлял выше 100 % (варьируется от 107 % до 170 %), что говорило о внедрении значительного количества кислородсодержащих групп (C–O, C=O, C(O)O) в межслоевое пространство. Кроме того, отношение C:O также изменялось в зависимости от исходных параметров синтеза, в результате чего можно сделать вывод о связи количества взятых реагентов и степени окисленности образцов. С помощью методов ТГ, РФЭС и ЭДС доказано, что существует некоторое оптимальное соотношение реагентов, необходимых для приготовления оксида графита, ниже которого выход продукта значительно снижается.

Оптимизация параметров синтеза позволяет получать различные материалы, которые будут существенно отличаться по своим свойствам, что может быть в дальнейшем использовано для получения восстановленного оксида графита и родственных материалов. Исследование модификации оксидов графита различными соединениями позволят формировать определенную поверхностную химию материала для различных приложений.

Литература:

1. *Buchsteiner A.* Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 22328-22338.
2. *Ekiz O.O., Urel M., Guner H.* Reversible electrical reduction and oxidation of graphene oxide // *ACS Nano.* – 2011. – Vol. 5 (4). – P. 2475-2482.
3. *Chiu N-F., Fan S-Y., Yang C-D.* Carboxyl-functionalized graphene oxide composites as SPR biosensors with enhanced sensitivity for immunoaffinity detection // *Biosensor and Bioelectronics.* – 2016. – Vol. 89. – P. 370-376.
4. *Brodie B.C.* On the atomic weight of graphite // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.* – 1859. – Vol. 149. – P. 249-259.
5. *Staudenmaier L.* Verfahren zur darstellung der graphitsäure // *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* – 1898. – Vol. 31. – P. 1481-1487.
6. *Hofmann U., Holst R.* Über die saurenatur und die methylierung von graphitoxyd // *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.* – 1939. – Vol. 72 – P. 754-771.
7. *William S., Hummers J., Offeman R.E.* Preparation of graphitic oxide // *Journal of the American chemical society.* – 1958. – Vol. 80. – P. 1339.
8. Синтез и исследование свойств оксида графита и терморасширенного графита / А.Г. Баннов, А.А. Тимофеева, В.В. Шинкарев, К.Д. Дюкова, А.В. Ухина, Е.А. Максимовский, С.И. Юсин // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 166–173.

**ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ  
БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЛИПАЗЫ,  
АДСОРБИРОВАННОЙ НА НАНОУГЛЕРОДНЫХ  
НОСИТЕЛЯХ**

**Ц.В. Нуруллина Л.В. Перминова**

**Новосибирский Государственный Технический университет,  
г. Новосибирск, nvpolina1@gmail.com**

*Представлены результаты исследования гетерогенных биокатализаторов, полученных путем адсорбционной иммобилизации липазы на нанокуглеродных носителях. Рассмотрено влияние величины адсорбции белка на активность полученных биокатализаторов. Изучено влияние носителя на конечные параметры биокатализаторов. Активность гетерогенных биокатализаторов ис-*

следована в процессе синтеза сложного эфира при нормальных условиях. Полученные биокатализаторы обладают высокой стабильностью, сохраняющуюся в течение 720 ч работы (36 циклов) в изученных реакционных условиях.

*The paper presents the results of investigation of heterogeneous biocatalysts obtained by adsorption immobilization of lipase on nanocarbon carriers. The effect of protein adsorption on the activity of the resulting biocatalysts is considered. The influence of the carrier on the final parameters of biocatalysts was studied. The activity of heterogeneous biocatalysts was studied during the synthesis of ester under normal conditions. The biocatalysts obtained are highly stable and persist for 720 hours of operation (36 cycles) under the reaction conditions studied.*

В настоящее время биокаталитические технологии, как одни из высокотехнологичных, заняли прочные позиции в промышленности развитых стран. Известно, что ферментативные процессы в сравнении с химическими не требуют высоких температур и давлений, а высокая специфичность ферментативного катализа обеспечивает низкое содержание побочных продуктов или их полное отсутствие.

Гетерогенные биокатализаторы с липазной активностью, промышленное производство которых налажено за рубежом, широко востребованы в различных областях промышленности (пищевой, фармацевтической, парфюмерно-косметической, тонком органическом синтезе). Уникальным свойством этих биокатализаторов является их способность катализировать процессы не только в водных средах, но и в среде органических растворителей.

Приготовление гетерогенных биокатализаторов заключается в иммобилизации фермента на нерастворимой матрице, обладающей развитой поверхностью и инертностью по отношению к ферментам. Как было показано ранее [1], наноуглеродные материалы отвечают требованиям, предъявляемым к матрице для адсорбционной иммобилизации фермента.

Данная работа посвящена изучению адсорбционных свойств наноуглеродных материалов по отношению к ферменту липазе с целью приготовления гетерогенных биокатализаторов.

Гетерогенные биокатализаторы были приготовлены методом адсорбционной иммобилизации липазы, продуцируемой специально сконструированным штаммом *Pichia pastoris* X-33 на нановолокнистом углероде (НВУ) и трех видах многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Полученные биокатализаторы высушивали при комнатной температуре в течение 2-3 суток.

Величину адсорбции фермента определяли по изменению концентрации белка в робах до и после адсорбции с помощью спектрофотометра GENESYS™6.

Каталитическую активность полученных биокатализаторов определяли в реакции синтеза н-бутилгептаната. Реакцию проводили при 18-22 °С. К биокатализаторам добавляли реакционную среду, содержащую гептановую кислоту и н-бутанол (в двукратном молярном избытке) в смеси растворителей диэтиловый эфир:гексан (1:1). Периодически реакционную смесь перемешивали. Скорость реакции определяли по линейному участку кинетической кривой расходования кислоты, концентрацию которой определяли титриметрически с помощью 80% спиртового раствора NaOH с известной концентрацией. Активность биокатализаторов рассчитывали и выражали в количестве единиц активности (ЕА) на 1 г сухого катализатора. Продолжительность одного реакционного цикла составляла 24 ч. После чего реакционную смесь, содержащую продукт реакции, декантировали, биокатализатор промывали растворителем в течение 18–20 ч. После завершения десорбции продуктов реакции, биокатализатор заливали свежей реакционной средой, содержащей субстраты, и проводили очередной реакционный цикл.

Ранее было показано [2], что МУНТ обладают максимальной адсорбционной емкостью по сравнению с другими нанокремнеземными материалами (НВУ). Действительно, проведенные эксперименты по исследованию адсорбции подтвердили, что на НВУ адсорбируется значительно меньше белка (в среднем в 3 раза) по сравнению с МУНТ (таблица 1). Видно, что для НВУ удельная активность минимальная и, следовательно, адсорбированная липаза на данном носителе находится в менее благоприятных условиях, по сравнению с липазой, адсорбированной на МУНТ.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика катализаторов

	НВУ	МУНТ 1	МУНТ 2	МУНТ 3
Величина адсорбции, мг/г носителя	37,7	113,5	137,5	95,8
Активность, ЕА/г носителя	39	208	550	590
Уд. активность, ЕА/мг белка	1,04	1,83	4,0	6,16

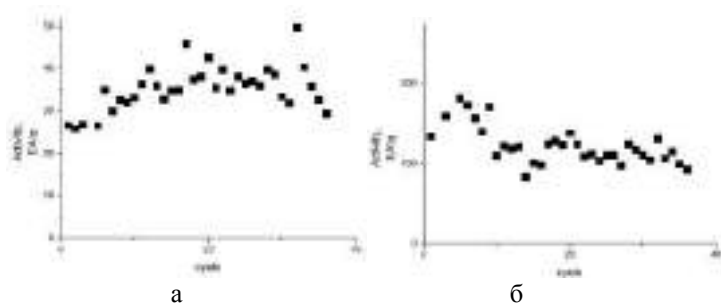
В свою очередь и МУНТы, не смотря на свои аналогичные свойства по текстуре и морфологии (удельная поверхность, размер пор, диаметр и длина трубок), проявляют разную каталитическую активность при практически одинаковой величине адсорбции. Это указывает на влия-

ние тонкой структуры МУНТ, обусловленной методом синтеза, на активность получаемых гетерогенных биокатализаторов.

Важной характеристикой биокатализатора, помимо активности, является его операционная стабильность. Гетерогенные биокатализаторы тестировались в течение 36 циклов (720 часов). Каждый цикл составлял примерно 20 ч. На рисунке 1 показана операционная стабильность полученных гетерогенных биокатализаторов в зависимости от числа циклов реакции.

Видно, что для каждого биокатализатора наблюдается область его активации (первые 3-5 циклов в зависимости от активности биокатализатора). При чем, чем выше его активность, тем период активации меньше. Далее следует область стационарной (рабочей) стабильности. Видно, что в среднем за 36 циклов работы (720 ч) снижение активности биокатализаторов происходит не более чем на 15 %.

Таким образом, были приготовлены гетерогенные биокатализаторы методом адсорбционной иммобилизации липазы на НВУ и трех видах МУНТ. Определена каталитическая активность полученных биокатализаторов. Максимальной активностью обладает катализатор на основе МУНТ 3 (590 ЕА/г). Катализатор на основе НВУ проявляет минимальную активность (37,7 ЕА/г). Обнаружено, что метод синтеза носителя влияет на активность получаемых гетерогенных биокатализаторов. Показана высокая стабильность гетерогенных биокатализаторов в условиях проведения тестовой реакции. Исследованные характеристики биокатализатора на основе углеродного аэрогеля МУНТ 3 показывают перспективность его использования для промышленных процессов.



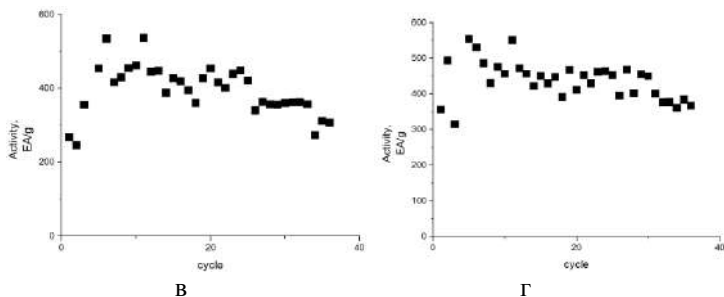


Рисунок 1 – Операционная стабильность полученных биокатализаторов: а - НВУ, б - МУНТ 1, в - МУНТ 2, г - МУНТ 3

#### Литература:

1. Enhancement of lipase activity in non-aqueous media upon immobilization on multi-walled carbon nanotubes / Sweta Shah, Kusum Solanki, Munishwar N Gupta // Chem. Cent. J. – 2007. – doi:10.1186/1752-153X-1-30.
2. Macroporous carbon aerogels as a novel adsorbent for immobilized enzymes and a support for the lipase-active heterogeneous biocatalysts for conversion of triglycerides and fatty acids / G. Kovalenko, L. Perminova, D. Krasnikov, V. Kuznetsov // J Porous Mater. – 2017. – doi:10.1007/s10934-017-0512-0.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ СПБТ НА NI-СОДЕРЖАЩЕМ СТЕКЛОВОЛОКНИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

**А.В. Пасынкова, М.В. Попов**

**Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, pasynkova05arina@gmail.com**

*В данной работе рассматривается исследование процесса получения водорода каталитическим разложением СПБТ на Ni-содержащем стекловолоконном катализаторе*

стом катализаторе при 450 °С. Массы катализатора, используемые в опытах, различаются в 2 раза – 1,4 г и 0,7 г соответственно. Стекловолоконистый катализатор отличается высокой активностью, высокой термостойкостью, стабильностью работы, а также возможностью создавать любые геометрические структуры и формы. В работе построены зависимости изменений объемных концентраций продуктов пиролиза при различных массах катализатора и отношение объемных концентраций водорода и метана при различных массах катализатора. Также проанализированы полученные экспериментальные данные, измерена максимальная концентрация водорода на выходе из реактора.

*This paper discusses the study of the process of hydrogen production by the catalytic decomposition of LPG on a Ni-containing glass fiber catalyst at 450 °C. The masses of the catalyst used in the experiments differ by a factor of 2 — 1.4 g and 0.7 g, respectively. Fiberglass catalyst is characterized by high activity, high heat resistance, stable performance, as well as the ability to create any geometric structure and shape. In this work, dependences of changes in the volume concentrations of pyrolysis products at various masses of the catalyst and the ratio of the volume concentrations of hydrogen and methane at various masses of the catalyst are constructed. The obtained experimental data were also analyzed, the maximum hydrogen concentration at the reactor exit was measured.*

На сегодняшний день водород нашел применение в самых различных областях науки и техники, таких как химическая, пищевая, металлургическая и многих других. Более половины водорода идет на переработку нефти, четверть производимого водорода используется на синтез аммиака  $\text{NH}_3$ . В ракетных двигателях, летательных аппаратах используется реакция горения водорода.

Существуют традиционные методы образования водорода – паровая конверсия метана, неполное окисление метана, газификация угля, электролиз воды. Все эти способы имеют какие-либо недостатки, такие как выброс больших количеств  $\text{CO}_2$  в атмосферу, наличие примесей, которые необходимо удалить из целевого продукта, большие затраты на электроэнергию при электролизе. Именно поэтому, исходя из этих недостатков, необходимо создавать альтернативные (нетрадиционные) методы получения водорода. На сегодняшний день таковыми являются высокотемпературный пиролиз углеводородов, производство водорода из биологических масс, каталитический пиролиз углеводородов. Последний метод является экологически чистым и менее энергозатратным способом получения водорода. Процесс пиролиза проходит в одну стадию, примесей  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  не имеет, следовательно, не требует дополнительных стадий очистки. Применение катализаторов позволяет снизить температуру процесса до 450–700 °С. Большим преимуществом данного процесса является образование дополнительного продукта – нановолоконистого углерода (НВУ)[1].

В данной работе был использован стекловолкнистый катализатор, на который был нанесен в качестве активного компонента оксид никеля NiO. Как правило, Ni-содержащие катализаторы более активны при проведении каталитического пиролиза углеводородов. В качестве носителя было выбрано стекловолкно, главным преимуществом которого является тот факт, что в их строении используется оригинальная геометрическая структура, высокая механическая прочность и гибкость, позволяющая создавать разнообразные формы катализатора с улучшенным тепло- и массообменом [2].

В данной работе были проведены экспериментальные исследования каталитического разложения СПБТ на Ni-содержащем стекловолкнистом катализаторе при температуре процесса 450 °С.

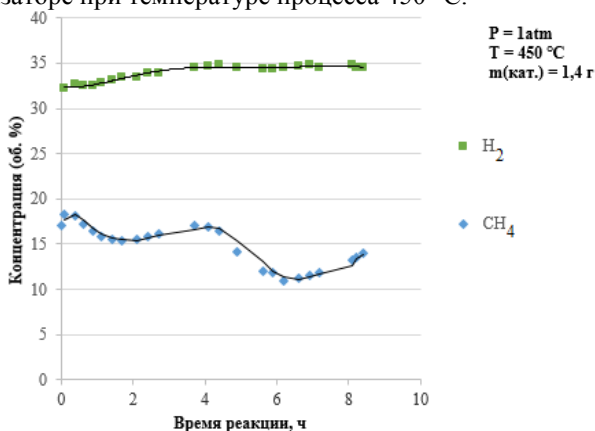


Рисунок 1 – Изменение объемных концентраций продуктов пиролиза СПБТ при массе Ni-содержащего стекловолкнистого катализатора 1,4 г



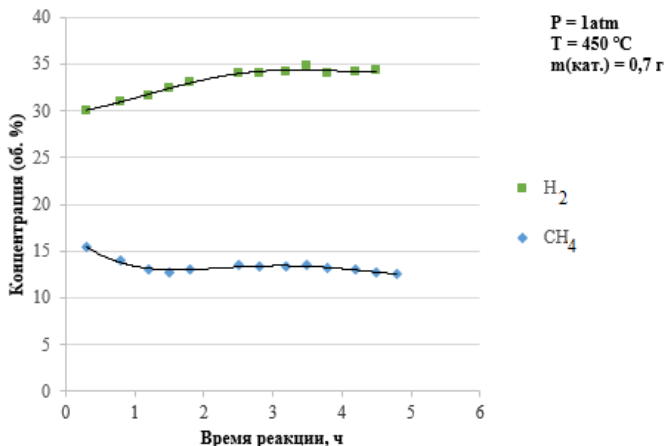


Рисунок 2 – Изменение объемных концентраций продуктов пиролиза СПБТ при массе Ni-содержащего стекловолкнистого катализатора 0,7 г

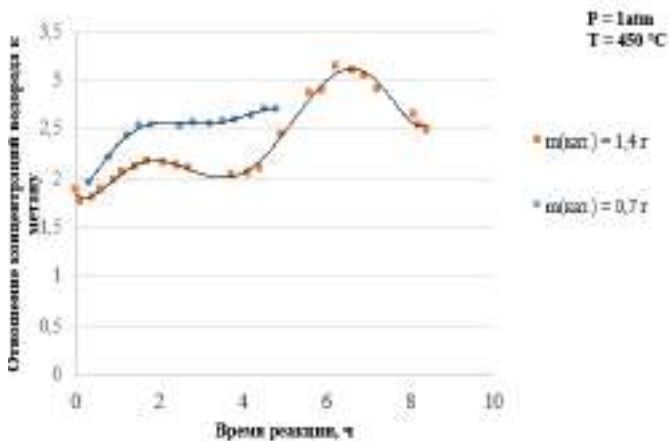


Рисунок 3 – Отношение объемных концентраций водорода и метана при различных массах катализатора

На рисунке 1 показано изменение объемных концентраций водорода и метана от времени протекания реакции при массе катализатора 1,4 г. Установлено, что с увеличением времени объемная концентрация водорода практически не изменяется во времени и в течение 8 часов составляет приблизительно 35 об. %. Также отмечено, что концентрация метана с течением времени изменяется. В начальный период времени она

составляет 18 об. %, после 5 часов работы катализатора снижается до 12 об. %.

На рисунке 2 представлено изменение объемных концентраций водорода и метана от времени протекания реакции при массе катализатора 0,7 г. Из графика видно, что в начальный период времени объемная концентрация водорода составляла 30 об. % и после 5 часов работы катализатора составила приблизительно 35 об. %. Объемная концентрация метана с течением времени уменьшается с 16 об. % до 13 об. %.

На рисунке 3 представлены данные отношения водорода и метана при разных массах катализатора. Анализируя полученные экспериментальные данные (см. рисунок 1) предположено, что идет нелинейное изменение объемных концентраций метана. Это происходит за счет того, что из-за большой массы увеличивается время жизни катализатора, происходит его зауглероживание, рост давления и поток газа, который подается в проточный реактор не может пройти через свободное сечение реактора. Тем самым видно изменение концентраций метана и, соответственно, увеличение соотношения  $H_2:CH_4$ .

Исходя из полученных зависимостей, видно, что концентрация водорода в обоих экспериментах достигла своего максимального значения – 35 об. %. Можно сделать вывод, что нецелесообразно брать катализатор больший по массе, если концентрации необходимого продукта на выходе практически одинаковы.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1\_17.

#### Литература:

1. Kuvshinov G.G, Zavarukhin S.G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from  $CH_4 - H_2$  mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation // Applied Catalysis A. General. – 2004. – Vol. 272/1-2. – P. 219–227.

2. Каталитический нагревательный элемент на основе платинового стекловолнистого катализатора ИК-12-С111\* / А.В. Куликов, А.Н. Загоруйко, С.А. Лопатин, А.В. Порсин // ISSN 1814-1196 Научный вестник НГТУ. – 2015. – том 58. – №1. – С. 257–270.

# ОСАЖДЕНИЕ ТАРТРАТОВ ВИСМУТА ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ DL-ВИННОЙ КИСЛОТЫ

<sup>1</sup>**В.В. Писаренко,** <sup>1,2</sup>**Л.И. Афонина**

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

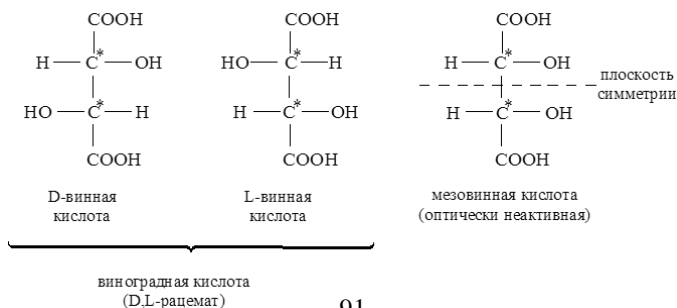
<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, [madam.pisarenko2012@yandex.ru](mailto:madam.pisarenko2012@yandex.ru)

*В работе рассмотрена возможность использования DL-винной кислоты для получения тартрата висмута осаждением из растворов минеральных кислот с целью его дальнейшего использования в технике и медицине.*

*The paper considers the possibility of using DL-tartaric acid for the production of bismuth tartrate by precipitation from solutions of mineral acids for the purpose of its further use in engineering and medicine.*

Соединения висмута, благодаря своим антибактериальным свойствам, уже более 200 лет используются в медицине. В настоящее время доказана их терапевтическая активность при лечении многих заболеваний. Так, препараты на основе цитрата висмута применяются и для лечения хронического гастрита, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Салицилаты висмута входят в состав мазей и присыпок для лечения кожных воспалений. Тартраты висмута при комплексном применении вместе с антибиотиками дают хорошие результаты при лечении венерических заболеваний. К соединениям, используемым в медицине, предъявляются особые требования – это высокая чистота и терапевтическая активность.

Винная кислота (диоксиянтарная кислота, 2, 3-дигидроксипентандиовая кислота  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ ) – одна из важнейших дикарбоновых кислот. Её висмутовые соли наравне с другими солями «природных» карбоновых кислот, таких как лимонная, бензойная, салициловая, могут рассматриваться в качестве потенциальных лекарственных субстанций антибактериальных препаратов.



Молекула винной кислоты содержит два одинаковых хиральных центра, между которыми может проходить плоскость симметрии этой молекулы. Поэтому в природе она существует в четырех формах: D-винная, L-винная, D,L-рацемат, называемый виноградной кислотой, а также мезовинная кислота, являющаяся оптически неактивным стереоизомером. Известно, что оптические изомеры гидроксикислот отличаются не только физическими свойствами, но и тем, что их биологические и физиологические функции различны. В литературе имеются данные о составах солей висмута с D-винной кислотой, полученных осаждением из азотнокислых растворов. В зависимости от концентрации тартрат-ионов и температуры процесса в системе образуется два соединения – нитратно-тартратный комплекс состава  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  и тригидрат тартратогидротартрат состава  $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [1]. Составы соединений висмута с рацемической формой винной кислоты не исследовались.

Исследование составов соединений висмута с различными анионами целесообразно проводить при их осаждении из хлорнокислых растворов, т.к. в этом случае при их разбавлении водой не образуются осадки основных солей висмута, и продукты осаждения не загрязняются анионами минеральных кислот. Нами проведены исследования составов продуктов при добавлении оптически активной D(+)- и рацемической формы DL-винной кислоты в хлорнокислые растворы висмута. Показано, что степень осаждения висмута(III) ( $R_{\text{Bi}}$ ) в обоих случаях зависит от введенного количества тартрат-ионов и мало зависит от температуры процесса. Отмечено, что при добавлении DL-винной кислоты степень осаждения висмута несколько ниже. Установлено, что в обоих случаях при молярном отношении тартрат-ионов к висмуту в растворе ( $n$ ), равном 1.0, образуется рентгеноаморфное соединение, химический состав которого и термогравиметрические исследования свидетельствуют, что образуется средний тартрат висмута:  $\text{BiC}_4\text{H}_3\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ . При  $n \geq 2$  в случае добавления D-винной кислотой по данным РФА образуется дитартрат висмута состава  $[\text{Bi}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а при добавлении DL-винной кислоты - другой тартрат, который по имеющимся рентгенографическим данным идентифицировать не удалось. Его состав сейчас дополнительно изучается.

Как показал анализ литературных источников [2], соли висмута, такие, как нитраты, карбонаты разлагаются при 500-700 °С с образованием различных порошков оксида висмута. Такая высокая температура и – как следствие – высокие энергозатраты являются существенными недо-

статками. Что касается органических солей висмута, то их термическое разложение происходит при 300-400 °С с образованием оксидов висмута с хорошей удельной поверхностью, с улучшенным качеством материала. Предполагается, что тартрат висмута можно использовать как прекурсор для получения оксидов висмута с определенными свойствами, а также в процессах восстановления висмута с получением частиц металла субмикронного размера.

Литература:

1. Тимакова Е.В., Логутенко О.А., Евсеенко В.И., Михайлова А.С., Юхин Ю.М. // Химия в интересах устойчивого развития. -2015.-Т.23, вып. 4.- С. 379-387.
2. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001.- 360с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО 1-БУТЕНОМ, НА ВАНАДИЙ-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

<sup>1,2</sup>**В.В. Потапенко, <sup>1</sup>Е.Л. Бессуднова, <sup>2</sup>Т.Б.Микенас**

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

<sup>2</sup>**Институт катализа СО РАН,**

**г. Новосибирск, viktori.potapenko@mail.ru**

*В данной работе изучалось влияние условий сополимеризации этилена с 1-бутеном на ванадий-магниево катализаторе (ВМК) на свойства получаемого сополимера. Ванадий-магниево катализатор был синтезирован, исследован и испытан в процессах полимеризации. Для синтеза сополимеров на катализаторе были приготовлены этилен-1-бутеновые смеси с различной концентрацией 1-бутена. Найдены оптимальные условия сополимеризации на ВМК, позволяющие получать порошкообразный сополимер этилена с 1-бутеном.*

*In this work we studied the influence of the conditions of copolymerization of ethylene with 1-butene on a vanadium-magnesium catalyst (VMC) on the properties of the resulting copolymer. Vanadium-magnesium catalyst was synthesized, researched and tested in polymerization processes. For the synthesis of copolymers on the basis of catalyst ethylene-1-butene mixture were prepared in various concentrations of 1-buten. The optimal conditions of copolymerization at the VMC were found that enable to get the powder-like copolymer of ethylene with 1-butene.*

Изделия из полиэтилена (ПЭ) в сравнении с другими полимерными материалами получили широкое распространение в мире в качестве хо-

рошего заменителя таких традиционно используемых материалов, как металл, древесина, стекло, натуральные волокна в различных областях применения и промышленности. Полиэтилен можно отнести к наиболее популярным полимерным материалам, что обусловлено в первую очередь его сравнительной легкостью переработки в изделия, надежности и сравнительно низкой стоимости его производства.

Известно, что нанесенные ванадий-магниевые катализаторы (ВМК) в сочетании с алюминийорганическими активаторами ( $AlR_3$ ) является перспективным для практического использования, так как обладает определенными преимуществами при получении ПЭ с регулируемой молекулярной структурой, разветвленностью, кристалличностью и морфологией. В частности, эти катализаторы позволяют получать сверхвысокомолекулярные полиэтилены, а также сополимеры этилена с  $\alpha$ -олефинами при повышенных температурах полимеризации, а также ПЭ с широким молекулярно-массовым распределением, который используется для получения экструзионных полимерных марок.

ВМК был синтезирован с использованием  $MgCl_2$ -содержащего носителя, полученного в контролируемых условиях взаимодействием магнийорганического соединения  $BuMgCl \cdot nDBE$ , растворенного в дибутиловом эфире, с фенилтрихлорсиланом в присутствии модификатора.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии был исследован химический состав носителя и катализатора на спектрометре Optima 4300 DV. Результаты приведены в таблице 1:

Таблица 1 – Химический анализ ВМК

Элемент	Содержание, % массовый
V	3,0
Mg	17,8
Al	0,7

Распределение частиц по размеру (величина SPAN) и средний размер частиц ( $d^{50}$ ) катализаторов и порошков полиэтилена определяли методом лазерной дифракции (Malvern) на приборе Mastersizer 2000. Анализ формы частиц полученных полимеров проводили при помощи увеличивающего стереомикроскопа фирмы ZEISS Stemi 2000-C с увеличивающей способностью 6.5x-50x. Насыпная плотность (НП) порошка ПЭ определялась в соответствии с ГОСТ 11035.1-93 (ASTM D-1238). ИК- спектры пленок, полученных из порошков полиэтилена, были записаны на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu FTIR 8400S в диапазоне 400–6000  $cm^{-1}$ , разрешение 2  $cm^{-1}$ , количество сканов равное 50. Содержание  $CH_3$ -групп (полоса поглощения 1378  $cm^{-1}$ ) в полимере определяли по методике, разработанной в лаборатории каталитической полимеризации

ции. Температура плавления ( $T_{пл.}$ ) и степень кристалличности ( $X$ ) полученного порошка полиэтилена измерялись методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH) в атмосфере аргона (скорость потока 30 мл/мин) в закрытых алюминиевых тиглях фирмы «NETZSCH» объемом 25 мкл и скорости нагрева 10 °С/мин. Степень кристалличности была оценена в процентах через отношение измеряемой энтальпии плавления порошка полиэтилена к энтальпии плавления идеального монокристалла полиэтилена ( $\Delta H^0=290$  Дж/г).

Данные по составу (3 % масс. ванадия), а также по среднему размеру частиц ( $\approx 10$  мкм) и узкому распределению частиц по размеру (величина SPAN = 0.65) приготовленного ВМК, позволили заключить, что данный образец катализатора является оптимальным для его использования в получении полимеров методом суспензионной полимеризации.

Для синтеза  $C_2/C_4$  сополимеров были приготовлены этилен-1-бутеновые смеси с различной концентрацией 1-бутена (примерно 12 и 8 мол. %). Этилен-1-бутеновая смесь анализировалась при помощи газового переносного хроматографа Газхром 2000 с использованием программы Z- LAB.

Сополимеризация этилена с бутеном-1 проводилась в автоклаве из нержавеющей стали объёмом 1 л, оборудованном мешалкой с магнитным приводом, рубашкой для поддержания заданной температуры и специальным рычагом для разбивания ампул с катализатором. В автоклав вводились необходимые количества растворителя (250 мл) гептана и триизобутилалюминия (ТИБА). Полимеризацию начинали разбиванием ампулы с катализатором, и проводили сополимеризацию при постоянной температуре (80°С), постоянном давлении 1-бутен/этилена в газовой фазе в течение 30 мин. Характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Сравнительные характеристики сополимеров этилена с 1-бутеном, полученные на ВМК, на  $C_2/C_4$  смесях различного состава.

№ Об-разца	[1-бутен] в $C_2/C_4$ смеси, % мол.	СН $\bar{z}/1000C$	[ $C_4$ ], мол.%	$T_{пл.}$ , °С	Степень кристалличности (X), %	НП, г/л
1	11,7	21	4.2	112	19	-
2	7,6	19	3.8	123	30	318

На основании анализа формы частиц полимеров методом оптической микроскопии установлено, что сополимер, полученный из  $C_2/C_4$  смеси с

концентрацией 1-бутена 11.7 мол. %, имеет аморфную структуру, что не позволило измерить его насыпную плотность, а сополимер, полученный при содержании 1-бутена 7,6 мол. %, представляет собой порошок с НП 318 г/л.

По данным ИК- спектроскопии было установлено, что, при концентрации этилен-1-бутеновой смеси равной 11,7 % мол., сополимер содержал 21  $\text{CH}_3$  группу/ 1000 С. Это соответствует содержанию 1-бутена в сополимере 4.2 мол. %. Второй сополимер, полученный при более низкой концентрации 1-бутена (7.6 мол. %) содержал 19  $\text{CH}_3/1000$  С (3.8 мол. % 1-бутена). Низкая температура плавления первого образца полимера, содержащего 4.2 мол. % 1-бутена, свидетельствуют о высокой доли в нем аморфной части. Это подтверждается данными о степени кристалличности данного образца. Она составляет 19 %. Второй образец, содержащий 3.8 мол. % 1-бутена, имеет более высокую температуру плавления (123  $^{\circ}\text{C}$ ) и более высокую степень кристалличности (30 %). Однако эти параметры существенно ниже, чем у гомополимера этилена. Согласно ранее полученным данным, гомополимер этилена, полученный на ВМК в аналогичных условиях (4 атм, 80 $^{\circ}\text{C}$ ), имеет  $T_{\text{пл}} \approx 140$   $^{\circ}\text{C}$ , а  $X \approx 60\%$ .

Таким образом, найдены оптимальные условия сополимеризации (содержание 1-бутена в смеси с этиленом 7,6 мол. %) на ВМК при повышенной температуре (80  $^{\circ}\text{C}$ ), позволяющие получать порошкообразный сополимер этилена с 1-бутеном с высоким содержанием 1-бутена (3.8 мол. %). Этот сополимер хорошо выделяется из реактора полимеризации и может использоваться для изготовления изделий методом экструзии.

Увеличение концентрации 1-бутена в среде этилена до 11.7 мол. %, приводит к получению аморфного сополимера с содержанием 1-бутена 4.2 мол. %. Этот полимер имеет плохую морфологию, плохо выделяется из реактора полимеризации, что делает проблематичным его последующую переработку.

#### Литература:

1. Способ получения полиэтилена и сополимеров этилена с альфа-олефинами с широким молекулярно-массовым распределением: патент 2356911 Российская Федерация: МПК С 08 F 4/654 Л.Г.Ечевская, В.А.Захаров, М.А. Мацько, Т.Б.Микенас, В.Е. Никитин, А.А.Трегубов; заявитель и патентообладатель государственное учреждение Институт катализа им. Г.К.Борескова СО Российской Академии наук. – № 235/2356911; заяв.08.11.2007; опубл.27.05.2009, Бюл. № 5. – 2с.



2. Архипова З.В. Полиэтилен низкого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. – Л.: Химия, 1980. – 7 с.
3. Поляков А.В. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза – Л.: Химия, 1988. – 10 с.

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ХРОМА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ**

**Ф.В. Светлов, Е.А. Мозгунова, Е.Г. Бушуева, Турло Е.М.**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, fyodor.svetlov@yandex.ru**

*Повышение износостойкости и коррозионной стойкости материалов является актуальной задачей современной промышленности. Модифицирование поверхностных слоев прочными частицами, например боридами хрома, является эффективным решением данной задачи. Применение технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки позволяет сформировать покрытия с высоким значением износостойкости, но коррозионная стойкость таких покрытий хрома мало изучена. Также интересным является определение влияния содержания хрома на коррозионную стойкость покрытий. В данной работе были исследованы структура и коррозионные свойства покрытий из борида хрома, сформированные на хромоникелевой стали 12X18H9T.*

*Improving the wear resistance and corrosion resistance of materials is an important objective of industry. The modification of materials surface layers by high strength particles ( $Cr_2B$ ) is one of the effective methods of solving the wear resistance problem. The approach based on non-vacuum electron beam cladding of powder mixtures on steel workpiece surfaces may be used for surface hardening of machine parts. The corrosion resistance of such coatings is under-explored studied. Also interesting is the determination of chromium content on the corrosion resistance of coatings. In this work, the structure and corrosion properties of chromium boride coatings formed on nickel chromium steel 12X18H9T were investigated.*

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых смесей проводилась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН на промышленном ускорителе электронов модели ЭЛВ-6. В качестве основного материала использовали пластины из стали 12X18H9T размером 100x50x10 мм. Обработка осуществлялась в сканирующем режиме по следующим параметрам: энергия электронного пучка – 1,4 МэВ; максимальная мощность 100 кВт; частота сканирования 5 Гц; скорость перемещения образца относительно пучка – 10 мм/с; ток пучка 22-24 мА; масса упрочняющего порошка на единицу площади – 0,33

г/см<sup>2</sup>. В процессе обработки порошковая смесь, состоящая из аморфного бора, железа и флюса, равномерно распределялась по поверхности основного материала.

Испытания покрытий на стойкость к межкристаллитной коррозии проводились в соответствии с ГОСТ 6032-2003 методом однофазного травления образцов в ингибированной серной кислоте. Раствор для испытаний содержал 20 см<sup>3</sup> раствора уротропина с массовой долей 0,5% в качестве ингибитора и 1000 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с массовой долей 60%. Плотность тока –  $0,65 \cdot 10^4$  А/м<sup>2</sup>, температура испытания – (20±10) °С, в качестве катода использовался свинцовый сосуд.

Оценка результатов испытания проводилась методом растровой электронной микроскопии на микроскопе CarlZeiss EVO50 XVP. Изображение поверхности образцов формировалось в режиме вторичных электронов при увеличении от 500 до 1000.

Покрытия, участвовавшие в испытании (Рисунок 1), содержали различные добавки: № 13 – Fe с массовой долей 10%, покрытие №47 – Cr 10%, покрытие № 49 – Cr 20%.

В качестве эталона выступала сталь 12Х18Н9Т без покрытия.

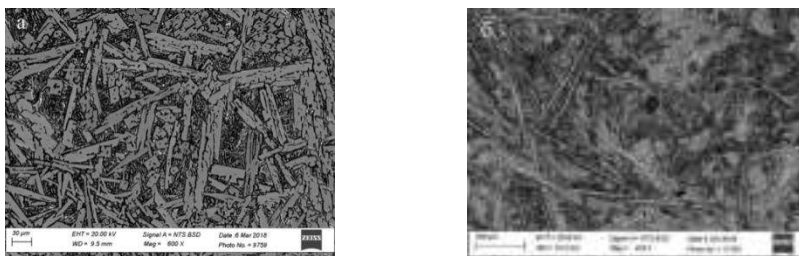


Рисунок 1 – Структура покрытий, содержащих 4% Cr (а) и 10 % Cr (б)

В ходе работы была рассчитана относительная коррозионная стойкость образцов по формуле:

$$K_{ст} = \frac{\Delta m(\text{эталона})}{\Delta m(\text{образца})}$$

Рассмотрение образцов при значительном увеличении позволило выяснить, что в большей степени МКК подвергается само покрытие. Сталь же, на которую это покрытие нанесено, коррозии почти не подвергается.

Результаты испытаний (Рисунок 2) указывают на то, что нанесение покрытий на сталь повысило не только ее износостойкость, но и устой-

чивость к МКК (образцы № 47, 49). Покрытия, обладающие большей коррозионной стойкостью, чем исходная сталь, содержали хром в качестве добавки.

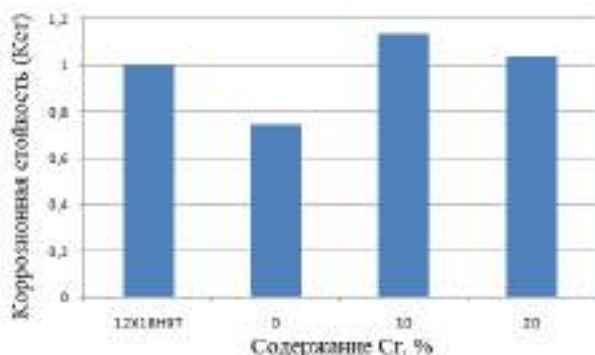


Рисунок 2 – Распределение значений относительной коррозионной стойкости образцов

Таким образом, добавление небольшого количества хрома во время вневакуумной электронно-лучевой наплавки позволило получить износостойкое покрытие, обладающее высокой стойкостью к межкристаллитной коррозии (образцы 47, 49). Покрытие можно считать анодным: хром обладает более отрицательным электродным потенциалом, чем железо (основной компонент защищаемой стали), поэтому сталь, находящаяся под покрытием, разрушается в меньшей степени. В дальнейшем планируется провести испытания наиболее перспективных образцов в растворах, моделирующих реальные условия эксплуатации данных материалов.

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ССМ НГТУ.

#### Литература:

1. Investigation of erosion properties of directionally solidified fe-b alloy in various velocities liquid zinc// Liu G., Xing J., Ma S., Wang Y., Guan W. – Journal of Materials Research.– 2017. – Vol. 32.– № 12.– P. 2381-2388.
2. Гадалов В.Н., Борсяков А.С. Диффузионные боридные покрытия на железе, сталях и сплавах// М: 2012. –144 с.
3. Джаббаров Ш.Н., Пряхин Е.И. Способы защиты от коррозии оборудования по добыче нефти и газа методом диффузионного покрытия металлами. //Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2017. 2017. –с. 326-329.

4. *Дмитриев А.Ю.* Основы технологии бурения скважин: учебное пособие.//Томск: Изд-во ТПУ, 2008. - 216 с.

5. Surface hardening of steels with carbon by non-vacuum electron-beam processing // Bataev I.A., Golkovskii M.G., Bataev A.A., Losinskaya A.A., Dostovalov R.A., Popelyukh A.I., Drobyaz E.A. – Surface & Coatings Technology. – 2014. – Vol. 242. – P. 164–169. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.01.038.

6. *Голковский М. Г.* Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. Технологические возможности метод // [Германия] : LAP LAMBERT AcademicPublishing, 2013. – 318 с.

7. ГОСТ 6032–2003 (ИСО 3651-1:1998, ИСО 3651-2:1998) Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии. – М., 2005. – 18 с.

## СОРБЦИЯ ИНДИЯ ИОНИТАМИ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

**И.А. Свирский, А.Л. Смирнов, В.Н. Рычков**  
**ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет**  
**имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,**  
**г. Екатеринбург, Svirskill.171993@gmail.com**

*Была исследована зависимость сорбции индия из сернокислых растворов при увеличении кислотности среды. Амфолит Purolite S 957 и катионит AXION NP 1 показали наибольшую способность к извлечению индия в широком диапазоне кислотности раствора.*

*The dependence of the sorption of indium from sulfate solutions with increasing acidity of the medium was studied. Ampholyte Purolite S 957 and cation exchanger AXION NP 1 showed the greatest ability to extract indium in a wide range of acidity of the solution.*

Индий относится к редким и рассеянным элементам. Основными его сырьевыми источниками служат отходы и промежуточные продукты цинкового и свинцового производств [1]. Сернокислые растворы отходов таких производств содержат индий в концентрациях 0,01–0,5 г/дм<sup>3</sup>. В настоящее время методы сорбции и экстракции являются перспективными для извлечения. Одной из первостепенных задач становится выбор ионита, способного к селективному извлечению ценного компонента и устойчивого к кислым растворам.

Эксперимент по сорбции индия вели в статическом режиме на ионитах выбранных марок: амфолиты с аминотетил фосфоновой функцио-

нальной группировкой Tulsion CH 93 и Lewatit TP 260, хелатный амфолит, содержащий иминодиуксусную группу Purolite S 930, катионит смешанного типа AXION NP 1 и карбоксильный катионит КБ-1. Модельные растворы приводили в контакт с сорбентом в соотношении фаз Т: Ж=1:500. Растворы содержали концентрации индия 150 мг/дм<sup>3</sup> и серной кислоты (1 – 100) г/дм<sup>3</sup>.

Амфолит Purolite S 957 и катионит AXION NP 1 рекомендованы для извлечения индия из растворов с концентрацией серной кислоты до 30 г/дм<sup>3</sup>. Амфолит марки Lewatit TP 260 сохраняет высокое значение емкости на всем выбранном диапазоне кислотности раствора. Карбоксильный катионит марки КБ-1 и иминодиацетатный хелатный амфолит Purolite S 930 для сорбционного выделения индия в рассматриваемых условиях не пригодны.

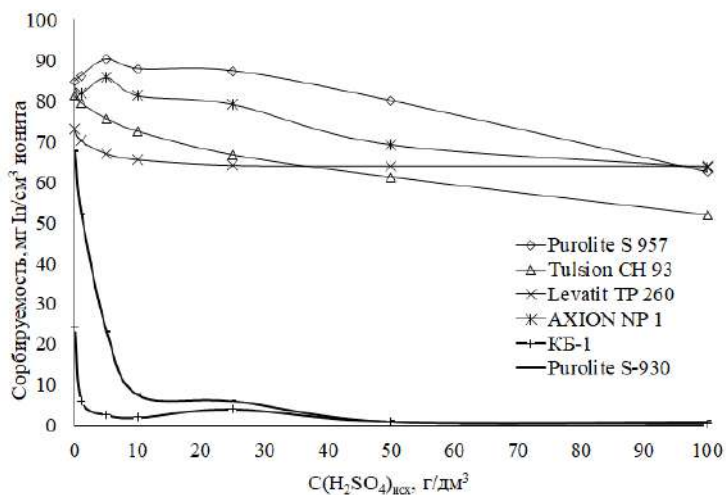


Рисунок 1 – Зависимость сорбируемости индия от концентрации серной кислоты в исходном растворе

#### Литература:

1 Леканов Л. П. Исследование и разработка сорбционной технологии извлечения индия из растворов цинкового производства: дис. канд. техн. наук / Л. П. Леканов; Урал. политехн. ин-т им. С. М. Кирова. – Свердловск, 1977. – 202 с.

## СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИЦЕЛЛЯРНОГО ТЕМПЛАТА

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

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

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

г. Новосибирск, yulya.sinelnikova.96@bk.ru

*В работе представлены результаты синтеза мезопористых углеродных материалов темплатным методом с последующим пиролизом. В качестве прекурсоров были взяты фенол-формальдегидные смолы. Синтез проводился в щелочной среде, мицеллярный темплат формировали добавлением триблок-сополимера Pluronic F127 на заключительной стадии полимеризации. Характеристики полученных образцов были исследованы с методами адсорбции азота, циклической вольтамперометрии и порошковой рентгеновской дифракции.*

*The work is devoted to the synthesis of mesoporous carbon materials by the template method followed by pyrolysis. The precursors were phenol-formaldehyde resins. The synthesis was carried out in basic medium, the micellar template was formed by addition of the triblock copolymer Pluronic F127 on the final stage of the polymerization. The characteristics of the obtained samples were investigated using methods of nitrogen adsorption, cyclic voltammetry and powder x-ray diffraction.*

Материалы на основе углерода находят широкое применение для создания новых материалов. В ряду углеродных материалов особый интерес представляют мезопористые системы, так как они обладают высокой пористостью и электропроводностью, что позволяет их использовать в качестве адсорбентов и электродных материалов.

Целью данной работы является получение мезопористого углеродного материала, который в дальнейшем можно будет применять в качестве электродного материала в суперконденсаторах, - современных устройствах для накопления энергии, которые характеризуются высокой мощностью, энергоемкостью и большим количеством циклов зарядки-разрядки [1].

В настоящей работе проводился синтез мезопористых углеродных материалов, темплатным методом с последующим пиролизом по методике, описанной ранее [2]. Прекурсорами выступали фенол-формальдегидные смолы, реакцию проводили в щелочной среде в присутствии NaOH. На первой стадии синтезировали растворимые низкомолекулярные полимеры, нейтрализовали раствор, осаждали полимер и отмывали его от неорганических солей. Для образования мицеллярной структуры полимер переводили в раствор и к полученному раствору добавляли ПАВ (Pluronic F127). В дальнейшем реакционную смесь нагревали при 100°C и получали высокомолекулярный полимер красно-

коричневого цвета. После этого проводили двухстадийный пиролиз в инертной среде аргона со скоростью нагрева 1°C/мин до 600°C и 5°C/мин до 900°C [3].

Полученный углеродный материал был исследован комплексом методов. Методом БЭТ адсорбции азота были измерены значения удельной поверхности, а методом циклической вольтамперометрии - значения удельной ёмкости. Судя по данным циклической вольтамперометрии, полученные углеродные материалы обладают высокими значениями ёмкости двойного слоя. Для дальнейшего увеличения удельной поверхности проводилась дополнительная активация готового продукта. Детальный анализ полученных результатов будет представлен в докладе.

Работа выполнена в рамках тематического плана НГТУ, проект ТП – ХТТ – 1\_17.

Литература:

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N.Y.: Kluwer Academic Plenum Publ., 1999. – P. 698 – 700
2. Ordered Mesoporous Materials at the Beginning of the Third Millennium: New Strategies to Create Hybrid and Non-Siliceous Variants / Van der Voort P, Vercaemst C, Schaubroeck D, Verpoort F. // *Phys Chem Chem Phys.*, 2008. – Vol. 10. – P. 347 – 360.
3. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic-Organic Self-Assembly / Meng Y, Gu D, Zhang FQ, Shi YF, Cheng L, Feng D, et al. // *Chem Mater.*, 2006. – Vol. 18. N 18. – P. 4447– 4464.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИБОРИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА**

**И.В. Спиридонова, Ю.Л. Крутский**

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

*Диборид титана был получен карбидоборным способом с использованием более реакционноспособных - нановолокнистого углерода (НВУ) и высококочистого мелкокристаллического карбида бора. в индукционной печи тигельного типа в среде аргона. НВУ – продукт каталитического разложения легких угле-*

водородов. Основной характеристикой НВУ является высокое значение удельной поверхности. Изучены основные характеристики диборида титана с использованием рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота с последующим определением удельной поверхности по методу БЭТ, синхронной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

*Titanium diboride was obtained by the carbide-boron method using more reactive - nanofibrous carbon and high-purity fine-crystalline boron carbide in an induction furnace of crucible type in argon. The main characteristic of nanofiber carbon is the high specific surface area. The main characteristics of titanium diboride were studied using X-ray phase, scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption, followed by surface determination using the BET method, synchronous thermogravimetry and differential scanning calorimetry.*

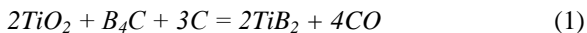
Развитие современной науки и техники, особенно космической, электроники, энергетики, металлургии, химии, направлены на создание новых материалов, а также на повышения качества уже существующих. Соответственно возрастают требования к материалам. Это проблема решается использованием тугоплавких материалов, которые сочетают высокие температуры плавления с высокой термодинамической устойчивостью, твердостью, стойкостью к абразивному износу и воздействию агрессивных сред [1]. Таким уникальным комплексом физико-химических свойств, обладает диборид титана.

Диборид титана – перспективный огнеупор. Он используется для изготовления сопел установок для распыления жидких металлов, лодочек, тиглей, защитных чехлов термопар. Разработка композиционных материалов на основе диборида титана, добавлением к нему различных соединений, таких как карбиды (TiC, WC, B<sub>4</sub>C), бориды (CoB, NiB, CaB<sub>6</sub>) и т.д., позволяет повысить пластичность материала, и расширить область их использования.

Диборид титана в порошкообразном виде может быть получен следующими методами: а) карботермическим восстановлением; в) синтезом из элементов; с) боротермическим методом; d) карбидоборным методом [2].

В данной работе описывается получение высокодисперсного порошка дибрида титана карбидоборным методом с использованием нановолокнистого углерода (НВУ) при различных температурах (1400 °С - 1700 °С).

Для получения диборида титана, свободного от примесей реагентов, шихта должна готовиться строго в соответствии со стехиометрией для реакции:





В качестве источника углерода решено использовать нановолокнистый углерод (НВУ). Основной характеристикой НВУ является высокое значение удельной поверхности  $160 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Образец НВУ был получен при каталитическом разложении метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении реакционной среды 1 атм. Содержание примесей в НВУ находится на уровне 1 масс. % .

Первые эксперименты по синтезу диборида титана были проведены при температуре  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Расчетная убыль массы составила 44,0 %. Теоретическая убыль массы по данной реакции (1) при температуре  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет 40,5 %. По представленным результатам следует, что при температурах  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , а также  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  реакция проходит не до конца. Таким образом была увеличена температура синтеза до  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ . При выбранных температурах, независимо от времени, экспериментальная убыль массы практически совпадает с расчетной и составляет 43,6 % и 43,8 %, что и подтверждает завершенность процесса.

В таблице 1 приведены данные по убыли массы в ходе процессов получения диборида титана.

Таблица 1 – Маркировка образцов

Образец	Вещество	Условия	Убыль массы, %
1-1600	$\text{TiB}_2$	$T=1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 мин	43,6
2-1700	$\text{TiB}_2$	$T=1700 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 мин	43,8

На рисунке 1 представлена дифрактограмма полученного образца диборида титана при температурах  $1600$  и  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$  для 20 и 30 минут выдержки. Для дифрактограммы характерно наличие рефлексов, относящихся к фазе диборида титана. На дифрактограмме образца диборида титана, полученного при  $T=1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , обнаружены слабые рефлекссы TiB и C.

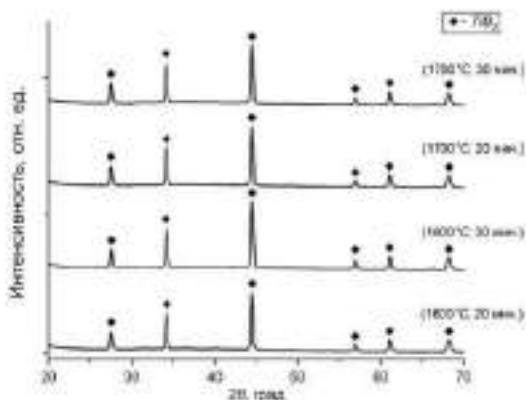
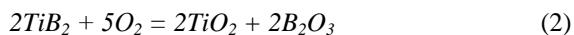


Рисунок 1 – Дифрактограмма образцов 1-1600, 2-1700

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа можно предположить, что при  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  синтез диборида титана прошел полно, то есть образцы состоят только из фазы  $\text{TiB}_2$ . Увеличение температуры синтеза явно приведет только к росту размеров частиц диборида титана, поэтому оптимальная температура синтеза  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Окисление диборида титана при нагреве происходит согласно наиболее термодинамически возможной реакции:



Полному окислению диборида титана по реакции (2) соответствует увеличение массы образца до:  $[(160+140)/140] \cdot 100 = 214,29$  масс. %, то есть на  $114,29$  масс. %.

Изучение стойкости порошка диборида титана к окислению при нагревании выполнялась на установке синхронного термического анализа. Данные результатов термического анализа образца 1-1600 приведены на рисунке 2.

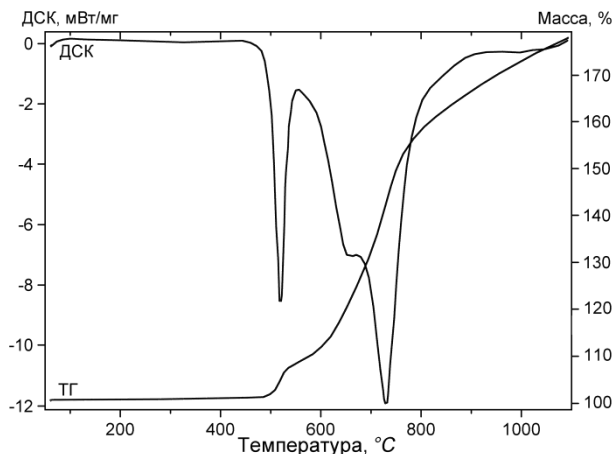


Рисунок 2 – Кривые ТГ и ДСК образца диборида титана (1-1600)

Окисление диборида титана начинается при температуре  $\sim 480$  °C и при температуре  $\sim 1100$  °C степень окисления составляет  $180/214,29 \approx 0,84$ .

Полученный при оптимальных параметрах материал представлен одной фазой – диборидом титана  $TiB_2$ . По данным сканирующей электронной микроскопии частицы диборида титана агрегированы и имеют неправильную форму. Средний размер частиц преимущественно до 5 мкм. Удельная поверхность образцов составляет  $2,4-5,8$  м<sup>2</sup>/г, средний размер частиц (236-571 нм).

Установлено, что для данного процесса нановолокнистый углерод целесообразен в применении для получения тугоплавкого соединения диборида титана.

#### Литература:

1. *Косолапова Т.Я.* Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: учебник для вузов. - М.: Металлургия, 1986. - 928 с.
2. *Серебрякова, Т.И.* Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – М.: Металлургия, Челябинское отделение, 1991. – 368 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ НА ПОКАЗАТЕЛИ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ БИОЭТАНОЛА В ЭТИЛЕН В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ

М.А. Сурмина<sup>1,2</sup>, С.П. Банзаракцаева<sup>2</sup>, Е.В. Овчинникова<sup>2</sup>

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

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

г. Новосибирск, mari-surmina@yandex.ru

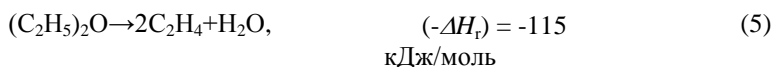
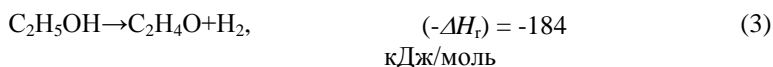
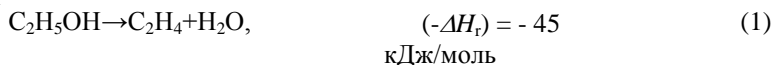
*Целью настоящей работы было определение влияния температуры на основные технологические и технико-экономические показатели эндотермического каталитического процесса в трубчатом реакторе. Исследования проведены на пилотной установке, с применением концентрированного исходного сырья – 95% этанола, при вариации температуры теплоносителя  $T_w$  в диапазоне 380-450°C. Показано, что с повышением  $T_w$  растет конверсия этанола, однако повышаются энергозатраты на поддержание температурного режима в реакторе и выход нежелательных побочных продуктов. Тем не менее максимальный выход этилена достигается при наибольшей температуре  $T_w = 450$ °C. Установлено, что в исследованных условиях снижение затрат на сырье превосходит рост энергозатрат, что обуславливает минимальную себестоимость полученного этилена при наибольшей температуре теплоносителя.*

*The purpose of this work was to determine the effect of temperature on the main technological and technical-economic indicators of the endothermic catalytic process in a tubular reactor. The studies were carried out on a pilot-scale setup, using 95% ethanol as a concentrated feedstock; temperature of the thermal agent  $T_w$  varied within 380-450°C. With an increase in  $T_w$ , the conversion of ethanol increases, but the energy consumption for maintaining the temperature in the reactor and the yield of undesirable by-products increase. Nevertheless, the maximum yield of ethylene is achieved at the highest temperature  $T_w = 450$ °C. We have established that the reduction in the cost of raw materials exceeds the increase in energy consumption, which causes the minimum cost of ethylene obtained at the highest thermal agent temperature.*

Повышение температуры для большинства каталитических процессов способствует увеличению активности катализатора и, соответственно, росту степени превращения исходного сырья  $X$  или сокращению времени контакта, требуемого для достижения заданного  $X$ . Рост выхода целевого продукта в этих условиях не так однозначен, поскольку одновременно с увеличением температуры и степени превращения сырья может увеличиваться селективность образования побочных нежелательных продуктов. Последнее может стать причиной снижения выхода целевого продукта  $Y$ . Кроме того, очевидно, для поддержания более высокой температуры эндотермического процесса в реакторе требуется

подвод большего количества тепла, что приводит к увеличению энергетических затрат. Таким образом, определение оптимального температурного режима является важной задачей, которая должна решаться путем комплексного анализа технологических и технико-экономических показателей каталитического процесса.

В настоящее время актуальны технологии на основе возобновляемого сырья и процессы, альтернативные традиционным нефтехимическим. К таким процессам относится каталитическая дегидратация биоэтанола в этилен [1]. Процесс может быть описан стехиометрическими уравнениями (1-5), по суммарному тепловому эффекту процесс является эндотермическим.



Наиболее перспективными катализаторами для дегидратации спиртов в олефины считаются индивидуальные и модифицированные оксиды алюминия [1, 3-4]. К достоинствам катализаторов на основе оксидов алюминия относят их стабильность в условиях высоких температур и концентраций исходного сырья [1, 3-6]. Применение алюмооксидных катализаторов обеспечивает высокий выход этилена 92-99% мол. при концентрации этанола около 95% и температурах 400-450 °С [5,6].

В химической промышленности для проведения эндотермических каталитических процессов широко распространено применение трубчатых реакторов [2]. В трубках такого реактора загружается катализатор, а непрерывный подвод тепла осуществляется с помощью циркулирующего в межтрубном пространстве теплоносителя.

Температура теплоносителя ( $T_w$ ) – важный технологический параметр, варьирование которого позволяет регулировать основные показатели каталитического процесса дегидратации биоэтанола в этилен. Увеличение  $T_w$  способствует повышению активности катализатора, благодаря чему конверсия этанола и выход этилена растут.

В настоящей работе в качестве основных технологических показателей каталитического процесса приняты конверсия этанола  $X$ , селективность по этилену и побочным продуктам, выход этилена  $Y$ , а в качестве технико-экономических – расходный коэффициент этанола  $PKЭ$ , производительность реактора по этилену  $ППЭ$ , удельные энергозатраты  $УЭЗ$ , удельные затраты на сырье  $УСЗ$ , себестоимость этилена  $ССЭ$ . Определение оптимального температурного режима процесса в исследованных условиях включало комплексный анализ влияния технологических показателей  $X$  и  $Y$  на технико-экономические показатели  $ППЭ$  и  $PKЭ$ , а также на  $УЭЗ$ ,  $УСЗ$  и  $ССЭ$ . Таким образом, оптимальная температура теплоносителя  $T_w$  должна соответствовать минимальной величине  $ССЭ$ .

Эксперименты проводились на пилотной установке [3], включающей: блок подачи исходного сырья, блок трубчатого реактора с термостатированием, блок регулирования температурного режима в реакторе, блок конденсации жидких побочных продуктов реакции. Реактор был выполнен в виде U-образной трубки и представлял собой элемент промышленного трубчатого реактора. По оси трубки размещался термпарный карман, что позволяло измерять температуру по высоте слоя катализатора. Эквивалентный диаметр трубки - 27,3 мм.

В исследованиях использовался оригинальный алюмооксидный катализатор [6] в форме кольца  $6 \times 6 \times 1$  мм, насыпной плотностью  $0,6 \text{ г/см}^3$ . Загрузка катализатора составила 0,41 кг, а высота слоя катализатора – 1,3 м. В качестве сырья использовался медицинский этанол 95%, массовый расход которого составил 2,0 кг/ч. Температуру термостата  $T_w$  варьировали в диапазоне 380-450°C, погрешность измерения температуры составила  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Анализ продуктов осуществлялся хроматографически, при отборе проб газовой и жидкой фазы после блока конденсации жидких побочных продуктов реакции.

Основным продуктом реакции во всем диапазоне исследованных условий был этилен, в заметных количествах образовывался диэтиловый эфир  $ДЭЭ$ , выход по нему не превышал 5%; продуктами, образующимися в заметных количествах, были бутен, этан, выход которых составлял менее 1%; другими продуктами, выход по которым не превышал 0,1%, были – ацетальдегид, оксиды углерода, метан, пропилен, пропан, бутadiен, этилацетат, изобутанол.

Температурный профиль по высоте слоя катализатора при эндотермическом процессе дегидратации биоэтанола в трубчатом реакторе для трех величин температуры  $T_w$  приведен на рисунке 1. Профиль температуры характеризуется снижением до минимальной величины (температуры холодной точки  $T_{хт}$ ), расположенной в первой трети общей вы-

соты слоя, с последующим монотонным повышением до температуры теплоносителя  $T_W$ .

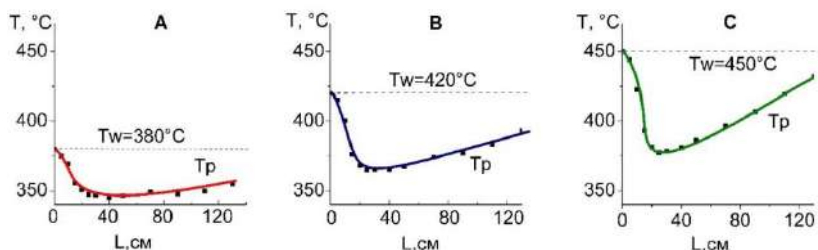


Рисунок 1 – Профили температуры по высоте трубчатого реактора  
А:  $T_W=380^\circ\text{C}$ , В:  $T_W=420^\circ\text{C}$ , С:  $T_W=450^\circ\text{C}$

Изменение интенсивности процесса в зависимости от температуры теплоносителя  $T_W$  наглядно можно видеть на рисунке 1 по изменению профилей температуры. С увеличением температуры  $T_W$  увеличивается активность катализатора и интенсивность поглощения тепла в результате протекания эндотермических реакций. Это проявляется в более сильном снижении температуры холодной точки, а экстремум температурного профиля становится более выраженным. Так, если при  $T_W=380^\circ\text{C}$  величина  $T_{ХТ}$  ниже температуры  $T_W$  на  $35^\circ\text{C}$ , то при  $T_W=450^\circ\text{C}$  величина  $T_{ХТ}$  ниже температуры  $T_W$  на  $75^\circ\text{C}$ .

Влияние  $T_W$  на выход и селективность образования продуктов показано на рисунке 2. В исследованных условиях при увеличении  $T_W$  на  $70^\circ\text{C}$  конверсия этанола  $X$  и выход этилена  $Y$  увеличились на 11 и 10%, соответственно (Рисунок 2, А). Изменение селективности по этилену не превысило 6% (рисунок 2, В).

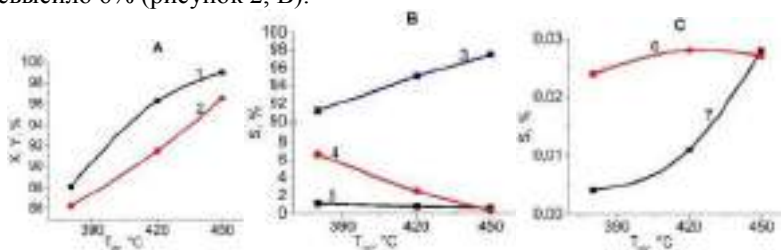


Рисунок 2 – Влияние температуры теплоносителя на конверсию этанола и выход этилена (А) и на селективность образования продуктов (В, С).

1 – конверсия этанола; 2 – выход этилена; 3 – селективность по этилену; 4 – селективность по диэтиловому эфиру; 5 – селективность по бутену;

6 – селективность по ацетальдегиду; 7 – селективность по оксидам углерода.

В условиях увеличения  $T_w$  наблюдается рост селективностей по этилену при одновременном снижении селективностей по ДЭЭ (рисунок 2, В), а также рост селективностей оксидам углерода при снижении селективностей по ацетальдегиду (рисунок 2, С). Такое противоположное изменение селективностей указанных продуктов позволяет предположить, что ДЭЭ является промежуточным продуктом образования этилена, а ацетальдегид – источником образования оксидов углерода, то есть ДЭЭ и ацетальдегида расходуется на образование этилена и оксидов углерода, соответственно. Установлено, что увеличение температуры способствует более полному превращению исходного этанола и промежуточного продукта ДЭЭ, а также увеличению образования нежелательных побочных продуктов – оксидов углерода, селективность по которым резко возрастает при температурах выше 420°C.

Выполнена оценка влияния  $T_w$  на производительность трубчатого реактора по этилену ППЭ и расходный коэффициент этанола РКЭ. Теоретический РКЭ, определяемый как отношение молекулярных весов этанола (46 г/моль) и этилена (28 г/моль), составляет 1,64 кг/кг. Конкурентная величина РКЭ для промышленной реализации процесса производства этилена из этанола – не более 1,85 кг этилена/кг этанола. При расходе 2,0 кг/ч 95% этанола теоретический ППЭ составляет 1,16 кг/ч этилена.

В исследованных условиях при  $T_w$  380-450°C величина ППЭ была в пределах 1,02-1,15 кг/ч, а РКЭ – 1,87-1,66 кг/кг. Таким образом, увеличение  $T_w$  на 70°C позволяет увеличить часовую производительность реактора на 0,13 кг, что эквивалентно увеличению годовой мощности на ~1,1 т. Таким образом, при  $T_w=450^\circ\text{C}$  величины ППЭ и РКЭ близки к теоретическим значениям, что является показателем высокой эффективности разработанного процесса дегидратации этанола в этилен.



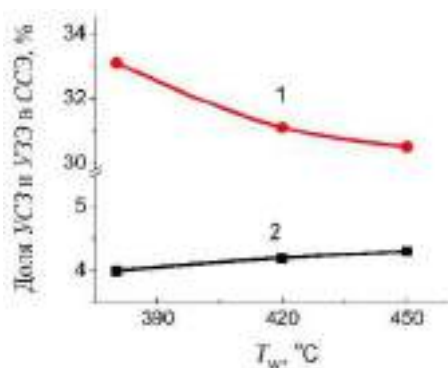


Рисунок 3 – Влияние температуры теплоносителя на долю затрат УЗЗ (1) и УЭЭ (2) в себестоимости этилена ССЭ

Выполнена оценка величин удельных затрат на электроэнергию УЭЭ и сырье УЗЗ, а также себестоимости этилена ССЭ. Установлено, что с увеличением  $T_w$  затраты УЭЭ выросли на 7%, но при этом УЗЗ сократились на 11%. В связи с тем, что затраты УЗЗ вносят больший вклад в формирование величины себестоимости ССЭ, то в результате их сокращения величина ССЭ снизилась на 4%. Проценты затрат УЭЭ и УЗЗ в себестоимости полученного этилена приведен на рисунке 3.

На основе расчета основных показателей процесса дегидратации этанола и расчета технико-экономических показателей можно заключить, что оптимальным температурным режимом в исследованных условиях является режим с наибольшей температурой теплоносителя 450 °C. В этих условиях выход этилена и конверсия этанола максимальны и составляют 99 и 96%, соответственно, а затраты на сырье и себестоимость этилена минимальны.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН II.1 (проект АААА-А17-117112840080-1, 0303-2018-0003).

#### Литература:

1. Каталитическая дегидратация биоэтанола в этилен / И.С. Яковлева, С.П. Банзаракцаева, Е.В. Овчинникова, В.А. Чумаченко, Л.А. Исупова // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 1. С. 57–73.
2. Швалёв Ю.Б. Общая химическая технология. Химические процессы и реакторы: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 180 с.
3. Процесс каталитической дегидратации этанола в этилен в трубчатом реакторе пилотной установки на алюмооксидных катализаторах

разного зернения / С.П. Банзаракцаева, Е.В. Овчинникова, Л.А. Исупова, В.А. Чумаченко // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 2. С. 146–155.

4. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Современное состояние исследований дегидратации спиртов: достижения катализа // Инновационные процессы в науке и образовании. 2017. С. 116–123.

5. Чумаченко В.А., Овчинникова Е.В. Активность промышленных катализаторов на основе оксида алюминия в дегидратации этанола в этилен // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15. № 6. – С. 31–35.

6. Исупова Л.А., Данилевич В.В., Кругляков В.Ю. Катализатор процесса дегидратации этанола в этилен, способ его приготовления и способ получения этилена. RU2609263C1, 31.01.2017.

## **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА СОРБЦИЮ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ИОНИТАМИ**

**П.В. Суханова, С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко.  
ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет  
им. первого Президента России Б.Н.Ельцина»,  
г. Екатеринбург, polina.sukhanova@inbox.ru**

*В данной работе исследовали зависимость сорбируемости скандия фосфорсодержащими ионитами от концентрации железа при извлечении из сернокислых растворов. При увеличении концентрации железа от 100 до 2000 мг/дм<sup>3</sup> наблюдается снижение сорбируемости скандия в 2-2,5 раза для всех исследуемых ионитов. Сорбируемость железа в исследуемом интервале концентраций увеличивается. Наилучшими сорбционными свойствами по скандию в данных условиях обладает фосфорнокислый ионит Purolite D 5041.*

*In this work investigated the dependence of sobiraemosti of scandium phosphate-based ion exchangers the concentration of iron in extraction from sulfuric solutions. With an increase in the concentration of iron from 100 to 2000 mg/dm<sup>3</sup>, there is a decrease in the collection of scandium in 2-2.5 times for all the studied ionites. The sorption capacity of iron in the studied range of concentrations increases. The best sorption properties of scandium under these conditions has a phosphate ion exchanger Purolite D 5041.*

Скандий является рассеянным элементом, поэтому поиск нетрадиционных источников сырья и разработка технологий извлечения ценных компонентов представляет собой актуальную задачу [1]. Ионный обмен является основным методом извлечения скандия. Обычно, сорбцию

скандия осуществляется из кислых растворов с различным содержанием примесей по катионному обмену. Среди примесей, химических аналогов скандия, в технологических растворах в больших концентрациях присутствует железо, алюминий, титан, которые в значительной степени подавляют сорбцию скандия. Поэтому необходимо изучить сорбционные свойства катионитов по отношению к скандию в присутствии примесных элементов.

В данной работе исследовали влияние концентрации железа в исходном серноокислом растворе на сорбцию скандия фосфорсодержащими ионитами промышленных марок Tulsion CH 93, Purolite S 950, Purolite D 5041, Purolite S 957. Сорбцию скандия вели из модельных растворов в статическом режиме при соотношении фаз Т:Ж=1:500. Содержание скандия в исходном растворе составило 100 мг/дм<sup>3</sup>, концентрация серной кислоты 5 г/дм<sup>3</sup>, концентрацию ионов железа варьировали в диапазоне (100-2000) мг/дм<sup>3</sup>. Пробы отбирали из растворов для количественного элементного анализа методом ICP-AES, затем рассчитывали значения сорбируемости.

Увеличение содержания ионов железа в исходном растворе, в рассматриваемом интервале, подавляет сорбцию скандия в 2-2,5 раза (Рисунок 1). Наилучшими сорбционными свойствами по отношению к скандию при данных условиях обладает катионит Purolite D 5041. Для данного ионита сорбируемость скандия снижается с 50 до 25 мг/г. Сорбируемость железа увеличивается во всем исследуемом концентрационном диапазоне (Рисунок 2). При концентрации железа 500 мг/дм<sup>3</sup> и более его сорбируемость значительно превышает сорбируемость скандия. Поэтому эффективно извлекать скандий из серноокислых растворов с высоким содержанием железа не представляется возможным и требует дополнительной разработки технологии отделения скандия от данной примеси

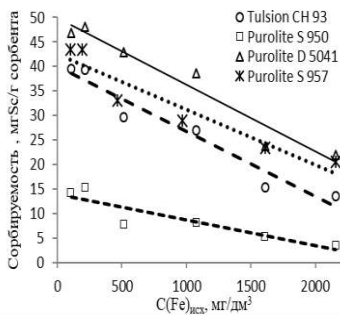


Рисунок 1. Зависимость сорбируемости скандия от содержания ионов железа в исходном растворе

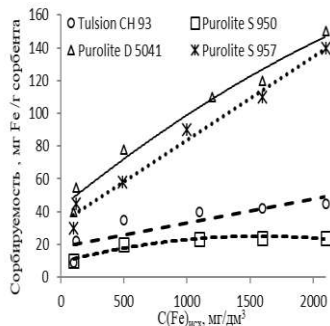


Рисунок 2. Зависимость сорбируемости железа фосфорсодержащими ионитами

Литература:

1. W. Wang Y. Pranolo, C.Y. Cheng Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: a review, Hydrometallurgy 108 (2011) 100–108.

## ВКЛАД ПСЕВДОЁМКОСТИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**М.С. Тошеви́кова, М.В. Попов**

**Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, t\_marinka\_s@mail.ru**

*В данной статье обсуждается вклад псевдоёмкости в электрохимические свойства углеродных материалов. В работе проведены эксперименты по повышению удельной ёмкости путём допирования терморасширенного графита, нановолокнистого углерода и активированного углерода материалами с псевдоёмкостными свойствами. Результаты исследований показали максимальное увеличение удельной ёмкости с 12 до 116 Ф/г для образца на основе терморасширенного графита.*

*This article discusses the contribution of pseudocapacity to the electrochemical properties of carbon materials. In the work, experiments were carried out to increase the specific capacity by doping thermally expanded graphite, nanofibrous carbon, and activated carbon with materials with pseudocapacitive properties. Research results*

*showed the maximum increase in specific capacity from 12 to 116 F/g for a sample based on thermally expanded graphite.*

Для изготовления электродов для электрохимических конденсаторов используются электроактивные материалы. Данные материалы можно разделить на две основные категории: активные вещества на основе углерода и псевдоёмкостные активные материалы, включающие оксиды переходных металлов, гетероатомы и проводящие полимеры. Углеродные материалы обладают огромным потенциалом в этой области благодаря своим электрохимическим, физико-химическим, текстурным свойствам, а также возможности его существования в различных аллотропных модификациях [1]. В основе механизма накопления энергии в углеродных материалах лежит образование двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела электрод/электролит. Материалы второй категории накапливают энергию благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходящих в растворе электролита. В основном данные разновидности электроактивных материалов применялись для создания электродов электрохимических конденсаторов и псевдоконденсаторов, соответственно. Но в последнее время многие исследователи [1-4] обращают своё внимание на так называемые гибридные системы. Данный вид устройств извлекает выгоду из включения гетероатомов или оксидов металлов в структуру углерода. Электрохимические конденсаторы, использующие материалы этой категории, как электроактивные материалы для электродов показали значительное увеличение удельной ёмкости, удельной поверхности электродов, а также снижение саморазряда и увеличение скорости заряда устройства в результате добавления псевдоёмкостных свойств к ёмкости электрических двухслойных электродов на основе углерода. Но некоторые исследования показывают, что присутствие кислородных групп в углях может ухудшать ёмкость, увеличивать сопротивление и наносить вред стабильности и циклируемости [3]. В связи с этим в научной литературе активно обсуждается метод производства гибридных систем, а также способы эффективного повышения их ёмкостных свойств путем включения функциональных групп и гетероатомов в их структуру углей различного типа для дальнейшего применения в устройствах хранения энергии.

В нашей работе мы провели эксперименты по повышению электрохимических свойств терморасширенного графита, нановолокнистого углерода и активированного углерода посредством допирования оксидом и гидроксидом никеля, и функциональными кислородными группа-

ми. Исходные углеродные материалы были получены путём термообработки углеродсодержащих прекурсоров. Допирование углеродных материалов проводилось следующими методами.

Первым способом модификации выступает нанесение оксида никеля на терморасширенный графит (ТРГ; 12 Ф/г; 759 м<sup>2</sup>/г) в составе 15масс.% и 80масс.% NiO (30 Ф/г). Первое нанесение проводилось путем пропитки углеродного материала раствором соли никеля с последующей сушкой и прокалкой в печи. Второе нанесение гидроксида никеля проводилось электрохимическим методом на гранулы нановолокнистого углерода (НВУ; 38 Ф/г; 248 м<sup>2</sup>/г). Третьим шагом было нанесение частиц металлического никеля на терморасширенный графит, нановолокнистый углерод и активированный углерод (АУ; 157 м<sup>2</sup>/г и 57 Ф/г) путем пропитки углеродного материала раствором соли никеля с последующей сушкой, прокалкой в печи и восстановлением в токе водорода.

Вторым способом модификации выступает химическая обработка. Химическая обработка ТРГ, НВУ и АУ проводилась раствором азотной кислоты. Углеродные материалы кипятили в 15%-ной азотной кислоте, в течение двух часов при температуре 150 °С. Далее проводилась вакуумная фильтрация полученной смеси и сушка отфильтрованного углеродного материала.

Текстурные характеристики были исследованы методом БЭТ. Удельная ёмкость образцов оценивалась с помощью циклических вольтамперограмм (ЦВА). ЦВА кривые снимались на потенциостате Elins P-30SM по трёхэлектродной схеме, рабочим электродом являлся угольный электрод с нанесённым на торец углеродным материалом. Скорость развёртки составляла 2 мВ/с, при изменении потенциала от 0 до 1000мВ.

В результате исследования образцов с нанесённым оксидом никеля на ТРГ удельная ёмкость увеличилась до 32 Ф/г, но при этом удельная поверхность понизилась до 79 м<sup>2</sup>/г. Удельная ёмкость образца НВУ с нанесённым Ni(OH)<sub>2</sub> составила 34 Ф/г. Нанесение частиц никеля на ТРГ, НВУ, АУ позволило развить ёмкость материала до 116 Ф/г, при составе композита 20масс.%Ni/80масс.%ТРГ и его удельной поверхности – 42 м<sup>2</sup>/г. Обработка материалов азотной кислотой значительно повысило удельную ёмкость до значений 34, 61, 93 Ф/г, соответственно для ТРГ<sub>HNO3</sub>, НВУ<sub>HNO3</sub> и АУ<sub>HNO3</sub>. В то время как удельная поверхность составила 87, 146 и 187 м<sup>2</sup>/г. Размер пор у материала с максимальной удельной ёмкостью составил 3нм.

Стоит отметить, что АУ был получен сжиганием рисовой лузги и на последнем этапе синтеза активировался 10%-ным раствором карбоната

натрия. Возможно, именно двойная обработка позволила получить наибольшие данные по удельной ёмкости.

Для визуализации электрохимических свойств допированных углеродных материалов на рисунках 1 и 2 представлены ЦВА кривые для образцов НВУ<sub>Ni(OH)<sub>2</sub></sub> и АУ<sub>HNO<sub>3</sub></sub>.

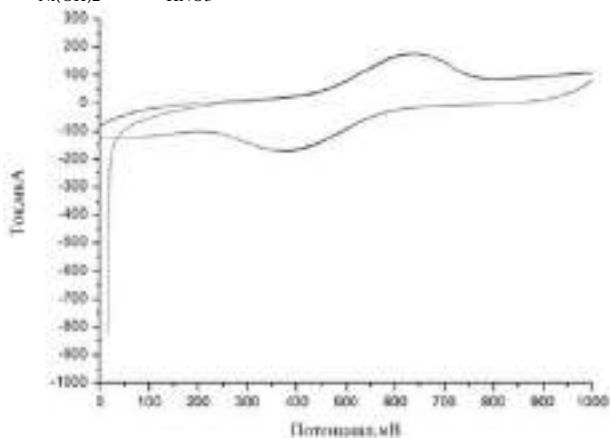


Рисунок 1 – ЦВА кривая для НВУ<sub>Ni(OH)<sub>2</sub></sub> после 3-х циклов съёмки. Удельная ёмкость – 34 Ф/Г

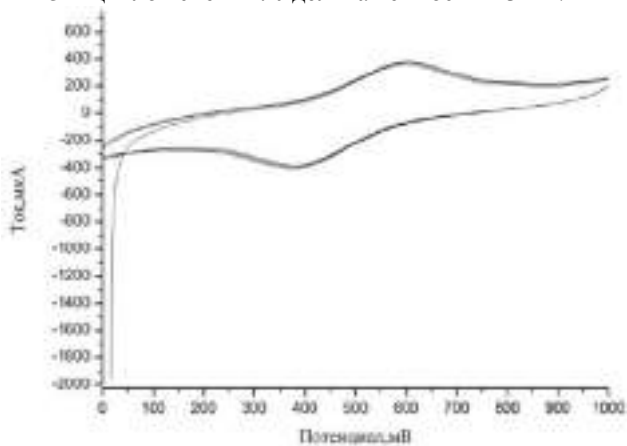


Рисунок 2 – ЦВА кривая для АУ<sub>HNO<sub>3</sub></sub> после 3-х циклов съёмки. Удельная ёмкость – 93 Ф/Г

Результаты проведённых исследований показали, что допирование углеродных материалов соединениями с псевдоёмкостными свойствами позволяют в некоторых случаях значительно повысить ёмкостные характеристики первых. Данный факт позволяет использовать данные материалы в гибридных система хранения и преобразования энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1\_17

Литература:

1. Electrode and electrolyte materials for electrochemical capacitors / M. Mirzaeian, P. Hallet, M. Goldin, H.F. Jirandehi // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – P. 1–23. – doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.241.
2. A modified molten-salt method to prepare graphene electrode with high capacitance and low self-discharge rate / J. Wang, B. Ding, X. Hao, Y. Xu / Carbon. – 2016. – P. 255–261. – doi: 10.1016/j.carbon.2016.02.047.
3. P. Simon and Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors // Nature materials. – 2008. – Vol. 7. P. 845–854.
4. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes / Q. Ke, J. Wang // Journal Materiomics. – 2016. – Vol. 2. – P. 37–54. – doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001.

## **ПРИМЕНЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ УСТРОЙСТВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СКОТА**

**А. Укиметханкызы, Я.А. Лоева, А.Н. Солдатов**

**Национальный исследовательский  
Томский государственный университет,  
г. Томск, ukimetkhan@mail.ru**

*В статье рассматриваются актуальные вопросы, касающиеся мясной промышленности и перспективы использования лазерных устройств в процессе первичной переработки скота.*

*The article deals with topical issues related to the meat industry and the prospects of the use of laser devices in the process of primary processing of livestock*

Лазерные технологические установки в настоящее время находят все большее применение во многих отраслях народного хозяйства. Данные установки дали возможность существенно повысить производитель-



ность труда, снизить трудоемкость ряда процессов, обеспечить высокую степень автоматизации основных и вспомогательных производств, поднять технический уровень и эффективность производства. Использование, например, твердотельных лазерных устройств на операциях разделки туш и полутуш позволит существенно снизить трудоемкость процесса разделки, потери на мясокостную крошку, возникающую при резании туш и полутуш ленточными и дисковыми пилами, повысит качество обработки и товарный вид продукции при снижении количества занятых на данной операции рабочих [1].

В мясной промышленности в настоящее время лазерные устройства и системы применяются в основном в двух направлениях: лазеры высокой энергии, используемые для разделки туш, резания биотканей и нанесения клеем и лазеры низкой энергии преимущественно используемые в измерительных устройствах системах учета и кодирования. На основе анализа литературной и патентной информации рассмотрим более подробно первое направление использования лазеров [2].

Рынок убоя и первичной переработки в России развивается достаточно динамично. Драйвером роста выступают крупные свиноводческие агрокомплексы. При этом отмечается интерес и со стороны производителей мясных продуктов из КРС, которые по уровню оснащения цехов убоя и первичной переработки пока сильно отстают от коллег. К сожалению, на многих российских предприятиях продолжается применение морально устаревшего и неэффективного инструмента. Основные модели возвратно-поступательных пил, используемых сегодня в России в линиях убоя и первичной обработки, были разработаны несколько десятилетий назад. В принципе они и сегодня могут обеспечить необходимую российским предприятиям скорость производства, однако не отвечают современным стандартам по уровню обеспечиваемой гигиены производства, удобства работы оператора, энергоёмкости и, самое главное, они не могут обеспечить высокое качество распила, дают значительное количество костных остатков и ведут к потере сырья из-за большой толщины пильного полотна [3]. Кроме того, в мае 2014 года вступил в силу новый Технический регламент ТС «О безопасности мяса и мясной продукции», запрещающий реализацию мяса, полученного подворным убоем вне специально оборудованных и сертифицированных убойных площадок (пунктов) [4]. В результате встал вопрос о компактных скотобойнях и предприятиях первичной и последующей переработки мяса, соответствующих всем требованиям и нормам регламента. Еще одной особенностью современного убоя являются высокие са-

нитарно–гигиенические требования. Следуя этим требованиям, все мясопереработчики стараются максимально автоматизировать свое предприятие, чтобы сократить возможные риски и достичь конечной цели. На сегодняшний день в производстве применяются так называемые автоматические машины, которые выполняют команду четко по заданной траектории. Машина не думает, а значит, и назвать ее роботом никак нельзя. Отсюда возникают и все основные проблемы — неровный рез, распил, надрез и пр. Это связано с тем, что мы все-таки работаем с сырьем животного происхождения, которое не так просто стандартизировать на стадии откорма и выращивания. В одной партии свиней с одной и той же фермы могут поступать совершенно разные животные по весу, упитанности, возрасту и структуре. Соответственно, на конвейере их никто не будет сортировать и перестраивать каждый раз работу автомата, а значит, процент брака будет варьироваться в среднем от 20 до 37%.

Второй момент — повышение нагрузки на персонал, который должен дорабатывать за автоматом. Ведь каждый неверный рез — это необходимость ручной дозачистки или распила, что напрямую ведет к третьему минусу — качеству исходного сырья и срокам годности готовой продукции. Действующая система классификации туш основана на оценке выхода мяса по косвенным показателям упитанности: развитию мускулатуры и толщине жировых отложений. В настоящее время работает модель классификации туш по процентному содержанию мышечной ткани. В странах ЕЭС моделируется введение в практику полностью автоматизированной сортировочной системы, включающей в себя микропроцессоры, роботы, видеокамеры и лазеры. В Швеции для оценки качества туш применяют модель «Telematik» (фирма StatmosAB), с помощью которой осуществляют их взвешивание, подсчет и суммирование массы, математическую обработку данных и печатание [5].

Как уже сказано выше лазеры высокой энергии применяются для разделки туш. Конкурентная борьба вынуждает предприятия искать технологии и оборудование для повышения экономической эффективности производства. А сегодня, в условиях кризиса, это становится зачастую делом выживания предприятия. Именно поэтому мясопереработчики все чаще обращают свое внимание на решения, позволяющие снизить себестоимость продукции за счет снижения потерь: уменьшения трудозатрат и эксплуатационных расходов, повышения выходов, увеличения сроков хранения и т. д. Один из способов решения этой проблемы предлагается в зарубежном патенте

(DEN№247600). Авторы этого патента поставили себе задачу разработать способ разделки туш и отдельных ее отрубов, при котором можно достичь высокой степени автоматизации при бесконтактном способе разделки. Согласно изобретению эта задача решается путём использования лазерного луча, длина волны которого составляет в ультрафиолетовом диапазоне от 200 до 300 нм при мощности более 100 Вт. Луч лазера получали на лазерной установке “Eximer”. При этом испарение носит не термический характер, а основывается на фотохимическом воздействии лазерных лучей, энергия которых приводит к разрушению химических связей органических молекул. Авторы патента пишут о том, что края среза биологической ткани термически не повреждаются и обеспечивается оптически безупречный вид частей туши на срезе. В системе автоматического разуба туш используется сканирующая камера для замера туши, сигнал обрабатывается на компьютере и режущее устройство (лазер) направляется в то место, где необходимо произвести разуб [6].

В сфере убоя все инновации направлены на улучшение процессов, таких как ошпарка, обескровливание, обработка и т. д. Преимуществом лазерной обработки скота в первичной переработке по сравнению с традиционными методами обработки тканей, являются: полная автоматизация процесса, важными свойствами которого являются отсутствие механического контакта с облучаемым объектом, стабильность в работе, резкое снижение потерь сырья, дезинфекция продукта (снижение количества бактерий), а также исключается потребность в специальных условиях хранения продукта после обработки.[7]

Технологическая схема переработки крупного рогатого скота представлена на рисунке 1.

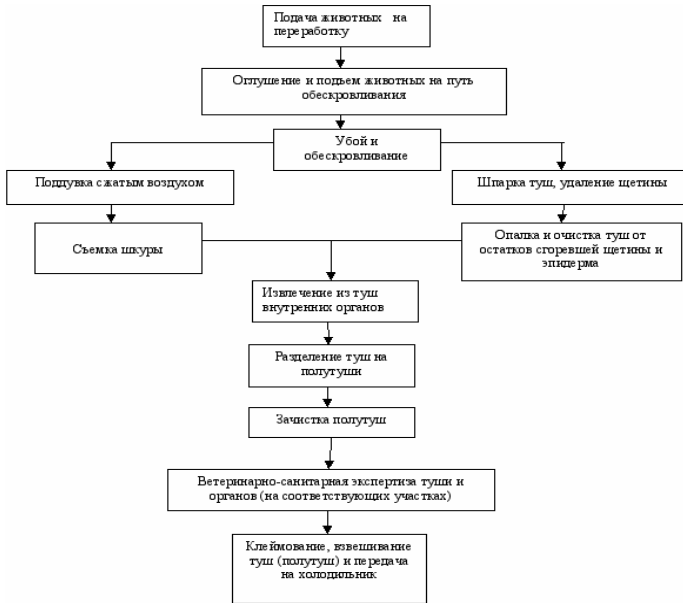


Рисунок 1 – Схема первичной переработки скота

#### Литература:

1. Веденов А.А., Гладуш Г.Г. Физические процессы при лазерной обработке материалов // .– М.: Энергоатомиздат.–1985.– С. 207–208
2. Багиев В.С., Развитие лазерной техники и применение лазеров в народном хозяйстве — 1978.– С. 143–146.
3. Круглый стол в рамках выставки «АГРОТЭК Осень-2005» .— «Машиностроители – переработчики продукции АПК» ВВЦ, павильон 55, конференц-зал (10 октября 2005г).
4. Технический регламент Таможенного союза "О безопасности мяса и мясной продукции (ТР ТС 034/2013).
5. Убойные решения. Инновации на рынке уоя и первичной переработки скота. [Электронный ресурс]. – URL: <https://soagro.ru/ubojnye-resheniya-innovatsii-na-rynke-uboaya-i-pervichnoj-pererabotki/> (дата обращения: 21.10.2018).
6. Журнал «Агротехники и технологии №3». Технологии мясопера-

ки.[Электронный ресурс]. – URL:<http://www.agroinvestor.ru/agrotechnika/61/> (дата обращения: 21.10.2018).

7. Погорелый Л.В. Сельскохозяйственная техника и технология будущего // .– К.Урожай.–1988.–С.56-55.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСАЛАТА ВИСМУТА–АММОНИЯ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

<sup>1,2</sup>Д.Э. Фазылбекова, <sup>1,2</sup>Е.В. Тимакова

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

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

г. Новосибирск, [darina\\_797@mail.ru](mailto:darina_797@mail.ru)

*Показана возможность получения смешанного оксалата висмута-аммония состава  $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$  при добавлении азотнокислого раствора висмута в насыщенный раствор оксалата аммония. Состав соединения подтвержден методами рентгенофазового и химического анализов, ИК-спектроскопии, термогравиметрии. Показано, что полученные образцы представляют собой мелкокристаллические порошки, которые целесообразно использовать в качестве прекурсоров для получения оксидов висмута.*

*Ammonium bismuth oxalate hydrate of composition  $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$  was synthesized by adding of a bismuth nitrate solution in a saturated solution of ammonium oxalate. The composition of the compound was confirmed by X-ray diffraction, chemical and thermal analysis, IR spectroscopy. It was shown that the ammonium bismuth oxalate hydrate of composition  $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$  was the fine-grained powder, which should be used as precursor for the synthesis of the bismuth oxide materials.*

Использование щавелевой кислоты, а также ее солей с катионом аммония в качестве осадителя переходных, редкоземельных и тяжелых металлов обладает такими преимуществами как возможность выделения целевых элементов с максимальной полнотой при использовании недорогих и доступных реагентов. При этом возможность получения оксалатов при варьировании условий синтеза (температура, кислотность среды, порядок сливания реагентов и скорость перемешивания) позволяет регулировать морфологические особенности продукта, используемого в дальнейшем в качестве прекурсора в процессах окислительного термоллиза. Данное обстоятельство является существенным, поскольку одной из особенностей термического разложения оксалатов металлов является

псевдоморфизм, то есть способность исходного вещества при термообработке превращаться в оксид без существенного изменения морфологии частиц.

Оксиды висмута находят широкое применение при изготовлении термоэлектрических и сегнетоэлектрических материалов, нетоксичных пигментов, катализаторов, а также материалов для зубного протезирования. Получение мелкокристаллических порошков оксидов висмута также целесообразно проводить при термическом разложении его оксалатов. Показано, что при использовании в качестве осадителя щавелевой кислоты из промышленных азотнокислых растворов висмута осаждаются оксалаты различного состава  $\text{BiOHC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 6, 7, 8$ .

Наименее изученными являются смешанные оксалаты висмута с катионом аммония или щелочных металлов. Так, в литературе для смешанных оксалатов висмута-аммония представлены следующие составы  $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [1],  $\text{NH}_4\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  [2],  $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 3,72$  [3, 4] и  $(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [5]. Стоит отметить, что синтезы соединений осуществляли при использовании дорогостоящего среднего нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [1–4], а также добавки о-фенантролина в гидротермальном синтезе при температуре 110 °С в течение 60 ч [4], выход целевого продукта не превышает 50 % [4, 5].

Целью данной работы было исследование влияния условий синтеза (температура процесса, кислотность среды и молярного отношения оксалат-ионов к висмуту) на состав образующихся продуктов при добавлении хлорно- и азотнокислых висмутсодержащих растворов в раствор оксалата аммония. Выбор хлорно- и азотнокислых висмутовых растворов обусловлен их особенностями: отсутствием образования основных солей висмута при разбавлении его хлорнокислых растворов водой и использованием азотнокислых растворов в промышленных целях. Синтезы осуществляли при добавлении различного количества висмутсодержащего раствора в насыщенный раствор оксалата аммония при температурах 25 и 60 °С.

Исследования показали, что при молярных отношениях оксалат-ионов к висмуту в системе  $n$  равных 1–4 степень осаждения висмута составляет не менее 99,9 %, что свидетельствует о полном извлечении металла в виде соли щавелевой кислоты. При  $n = 1$  при температурах 25 и 60 °С, согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), в хлорнокислых растворах продуктом осаждения является основной оксалат висмута состава  $\text{BiOHC}_2\text{O}_4$  (ICDD 010-77-6175), начиная  $n = 3$ , на ди-

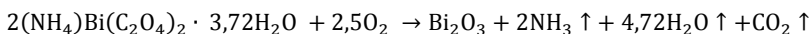
фрактограммах продуктов осаждения появляются дифракционные максимумы, соответствующие смешанному оксалату висмута–аммония состава  $\text{Vi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$  [4] (ICDD 040-13-4260). Начиная с  $n = 4$ , продуктом осаждения является  $\text{Vi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$ , данные РФА свидетельствуют о низкой степени кристаллизации продукта.

При осаждении из азотнокислых растворов при  $n = 1$  (25 и 60 °С) продуктом осаждения также является  $\text{ViC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ , однако, начиная уже с  $n = 1,5$ , на дифрактограммах продуктов осаждения появляются рефлексы  $\text{Vi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$ . При  $n = 2-4$  осаждается  $\text{Vi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$ , что подтверждают данные РФА и химического анализа, рН растворов 1,2–4,1.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают особенности строения  $\text{Vi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$ . Так, в ИК-спектре  $\text{Vi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$ , в области 3650–2800  $\text{cm}^{-1}$ , на наличие в соединении воды указывают широкие диффузные полосы (3550, 3460 и 3390  $\text{cm}^{-1}$ ), соответствующие валентным  $\nu(\text{OH})$  колебаниям воды. На наличие катиона аммония в структуре изучаемого соединения указывают полосы валентных колебаний  $\nu(\text{NH}_4^+)$  при 3200, 3010 и 2890  $\text{cm}^{-1}$ . Наличие дважды депротонированных оксалат-ионов в структуре соединения подтверждают характеристические полосы асимметричных  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  валентных колебаний в виде интенсивной полосы с максимумом при 1588  $\text{cm}^{-1}$  и симметричных  $\nu_s(\text{COO}^-)$  валентных колебаний в виде полос слабой интенсивности при 1454 и 1400  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектре. Разницы  $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$  из ИК-спектра составляют 134 и 188  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на бидентатную и бидентатно-мостиковую координацию оксалат-иона.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, синтезированные образцы  $\text{Vi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$  представляют собой мелкокристаллические порошки, состоящие из плоских частиц неправильной формы размером порядка 0,4–1 мкм и толщиной 0,05–0,1 мкм; путем окислительного термоллиза которых возможно получение оксидов висмута с высокой удельной поверхностью.

Согласно данным термического анализа, процесс окислительного термоллиза  $\text{Vi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$  начинается с процесса дегидратации, протекающего при температурах 60–120 °С, о чем свидетельствуют данные масс-спектрометрии ( $m/z = 18$ ). Дальнейший термоллиз сопровождается разложением соединения в интервале реакции 260–280 °С с выделением воды, углекислого газа ( $m/z = 44$ ) и аммиака ( $m/z = 17$ ). Таким образом, процесс окислительного термоллиза  $\text{Vi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$  протекает согласно уравнению:



Конечным продуктом окислительного термоллиза  $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$  является оксид висмута, что подтверждают данные РФА. Также на кривой ДСК наблюдается слабый экзоэффект с максимумом при 370 °С, не сопровождающийся изменением массы образца, который можно связать с полиморфным превращением тетрагональной модификации  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  в моноклинную  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, смешанный оксалат висмута–аммония состава  $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3,72\text{H}_2\text{O}$  целесообразно получать осаждением из промышленных азотнокислых растворов висмута с использованием в качестве осадителя оксалата аммония при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту равному 2,1 и температуре процесса 25–60 °С.

Показано, что синтезированные образцы представляют собой мелкокристаллические порошки, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения оксидов висмута различных полиморфных модификаций путем окислительного термоллиза.

#### Литература

1. *Skramovsky St.* Etude des complexes oxaliques de bismuth // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1934. – Vol. 6. – P. 145–162.
2. Studies on the composition of bismuth oxalates. III. Studies on the composition of the precipitates forming in the reaction  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  / H. Basinska, K. Orylska, Z. Orylski, A. Bludzinski // From Studia Societatis Scientiarum Torunensis, Sectio B: (Chemia). – 1967. – Vol. 6, No. 4. – P. 1–18.
3. Vanhoyland G. Characterization and Structure Determination of Ammonium Bismuth Oxalate Hydrate,  $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  / Vanhoyland G. // Vanhoyland G. Inorganic Chemistry Article / G. Vanhoyland, A. Le Bail, J. Mullens, L. C. Van Poucke. – 2004. – Vol. 43. – P. 785–789.
4. Redetermination of ammonium bisoxalatobismuthate(III) x-hydrate from single-crystal data / J.-Y. Yang, Y.-L. Fu, L. Chu, S. W. Ng // From metal-organic papers: Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports. – 2006. – Vol. 62. – P. m 2310–m 2312.
5. Hydrothermal synthesis and characteristics of 3-D hydrated bismuth oxalate coordination polymers with open-channel structure / Ch. Xinxiang, C.



## ТЕПЛООБМЕН ПРИ ИСПАРЕНИИ ЖИДКОСТИ НА КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОМ ПОКРЫТИИ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЙ

М.А. Хроменок, В.И. Жуков

Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [marina.hromenok@mail.ru](mailto:marina.hromenok@mail.ru)

*В работе представлены результаты экспериментального исследования теплообмена при испарении тонкого слоя жидкости на капиллярно-пористом покрытии в условиях низких давлений. Проведен анализ опытных данных по зависимости плотности теплового потока от температурного напора и давления от времени.*

*The paper presents the results of an experimental study of heat transfer during evaporation of a thin layer of liquid on a capillary-porous coating at low pressures. Experimental data on the dependence of the density of the heat flux on the temperature and pressure pressure on time are analyzed.*

Испарение тонких пленок жидкости используется в теплообменных аппаратах различного назначения, таких, как ректификационные колонны, выпарные аппараты, тепловые насосы, тепловые трубы, некоторые конструкции диффузионных вакуумных насосов, а также в устройствах охлаждения электронной техники, системах распылительного охлаждения и кондиционирования. Это определяется их способностью отводить значительные тепловые потоки при малом термическом сопротивлении, а также способностью обеспечения переноса плотностей теплового потока при большой рабочей поверхности и малых температурах напора. Ограничение теплообмена происходит с достижением кризиса кипения. При достижении кризиса наблюдается ухудшение интенсивности теплообмена и повышение температуры поверхности нагрева.

В качестве рабочей жидкости в экспериментах использовался н-додекан. В качестве экспериментальной установки использовался цилиндрический сосуд из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 120 мм, высотой 300 мм и толщиной стенок 1 мм. На наружной поверхности

верхней части расположен змеевик охлаждения. Более подробное описание представлено в работе [1].

На дне камеры нанесено капиллярно-пористое покрытие, толщиной 0,5 мм, с помощью лазерного 3D принтера. Характеристики данного покрытия: материал покрытия – порошок X15H5Д4Б; размер частиц – 45-50 мкм; пористость –  $\epsilon = 0,44$ .

Высота слоя жидкости в экспериментальной установке определялась по объему заливаемой жидкости. После создания слоя жидкости нужной высоты жидкость обезгаживалась. Для этого с помощью вакуумного насоса откачивался воздух из объема рабочей камеры, до прекращения выделения пузырьков растворенного воздуха из жидкости, далее жидкость кипятилась несколько часов. При увеличении нагрузки на нагреватель увеличивался тепловой поток, передаваемый жидкости. Режимные параметры, при которых проходили эксперименты, фиксировались в программе LabVIEW Signal Express. По полученным экспериментальным значениям давления и температуры рассчитана зависимость коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока и построен график (рис. 1), аналогичная зависимость наблюдается в исследовательской работе [2]. Построена зависимость давления от времени (рис 2.).

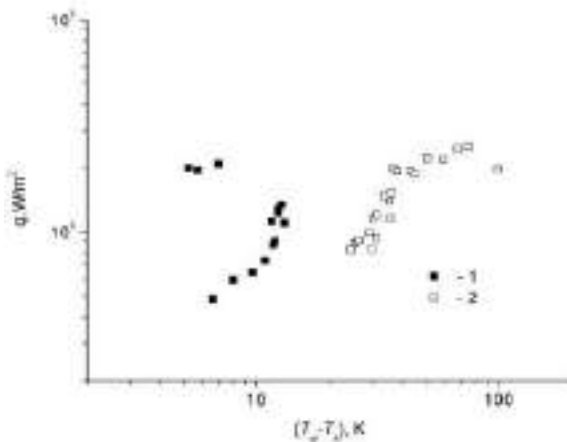


Рисунок 1 – Зависимость плотности теплового потока от температурного напора. Закрашенные символы соответствуют исследованиям при капиллярно-пористом покрытии, не закрашенные – без покрытия

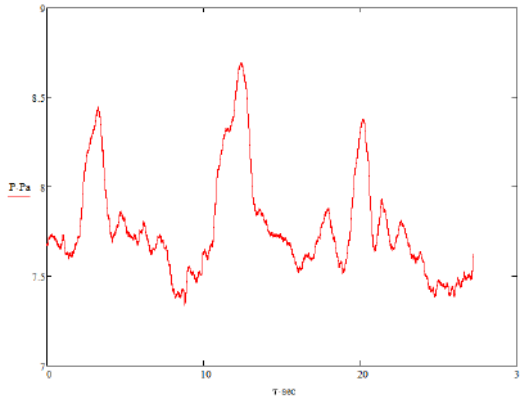


Рисунок 2 – График зависимости давления от времени, при  $q = 2 \cdot 10^4$ ,  
 $T_w - T_s = 6 \text{ }^\circ\text{C}$

Изучены характеристики теплообмена тонкого слоя жидкости на капиллярно-пористом покрытии, при его интенсивном испарении в условиях пониженных давлений. При анализе и обработке полученных данных, были сделаны выводы, что при сравнении данных с теми, что получены при исследовании испарении в тех же условиях без покрытия, найдено, что интенсификация теплообмена в 7-10 раз выше при наличии покрытия. В ходе протекания процесса были замечены пульсации давлений, составляющие 17 %, при этом температура паров изменялась приблизительно на 2 градуса.

Авторы выражают благодарность В.П. Бессмельцеву, заведующему лабораторией ИАиЭ СО РАН за помощь в нанесении покрытия с помощью лазерного 3D-принтера.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-08-00545).

#### Литература:

1. Жуков В.И., Павленко А.Н., Нагайцева Ю.В., Вайсс. Д. Влияние высоты слоя на теплообмен и критический тепловой поток при испарении жидкости в условиях низких давлений // Теплофизика высоких температур. 2015.
2. Li C., Peterson G.P., Wang Y.X. Evaporation/boiling in thin capillary wicks (I) – wick thickness effects // J. Heat Transfer – Trans. ASME. -2006. -V. 128, №12. -P. 1312-1319.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДОРОДА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЕМ СМЕСИ ПРОПАНА И БУТАНА, В КАЧЕСТВЕ АКТИВИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ К БЕНЗИНУ И СЖАТОМУ ПРИРОДНОМУ ГАЗУ

**М.С. Широкова, М.В. Попов**

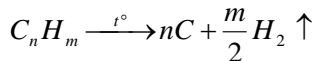
**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [porovmaxvik@gmail.com](mailto:porovmaxvik@gmail.com)**

*В данной работе рассматривается получение водорода методом каталитического или термического разложения смеси пропана и бутана технического (СПБТ), для последующего его добавления в газомоторное топливо в качестве активизирующей присадки.*

*This paper discusses the production of hydrogen by the method of catalytic or thermal decomposition of a mixture of liquefied petroleum gas (LPG) for its further addition to gas engine fuel, as the activating additive.*

В настоящее время автомобили являются неотъемлемой частью жизни любого человека: начиная от личных и семейных авто, до общественного транспорта и машин срочных служб. По данным на 2018 год количество автомобилей в России составляет 43,5 млн. машин, что на 50% больше, чем 10 лет назад [1]. Рост числа транспортных средств использующих в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) бензин или газомоторное топливо (ГМТ) влечет за собой увеличение количества токсичных выбросов – отработанных газов, содержащих не полностью сгоревшие углеводороды, оксиды азота, угарный и углекислый газ. Поэтому существует необходимость снизить количество вредных выбросов во время работы ДВС.

Одним из способов решения данной проблемы является использование в качестве топлива бензина или ГМТ с добавлением активизирующей присадки – водорода. Подтверждение этой идеи представлено в работе [2]. В качестве ГМТ может использоваться сжиженная смесь пропана и бутана техническая (СПБТ) с добавлением водорода. Оптимальным считается добавление водорода непосредственно перед использованием топлива, т.е. необходимо иметь запас водорода на борту автомобиля. Такой запас могут обеспечить заправочные станции, оборудованные реакторами для получения водорода по средствам разложения смеси пропана и бутана технической (СПБТ) в ходе термической или каталитической реакции [3]:



Преимуществом данного процесса является небольшая температура протекания и невысокие значения давления (от 1 до 5 атм), а так же отсутствие необходимости снабжать реактор дополнительным топливом, т.е. есть возможность получать водород непосредственно из ГМТ. Эффективность таких реакторов представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Максимальная объемная доля водорода и время протекания реакции при проведении реакции разложения СПБТ в реакторе при давлении 1 атм на катализаторе и без него

Катализатор	%об. H <sub>2</sub> (max)	Время протекания реакции, ч
50Ni - 40Mo	46,5	7,1
50Ni - 40Fe	44,5	14,1
50Ni - 40Co	39,8	14,2
Без катализатора	30	>3,5

Наиболее эффективными для получения водорода являются катализаторы, содержащие 40 массовых долей железа или кобальта, так как позволяют получить наибольшее количество водорода и сохраняют катализирующие свойства наиболее продолжительное время.

Так же преимуществом данного способа получения является снижение себестоимости полученного водорода за счет побочного продукта – нановолокнистого углерода (НВУ) [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1\_17.

#### Литература:

1. Число легковых машин в России за 10 лет выросло на 50%. [Электронный ресурс] // <https://tass.ru/ekonomika/4917544> - (дата обращения 22.10.18).

2. Брызгалов А.А., Шайкин А.П. Добавка водорода в метановоздушную смесь газового двигателя. – Материалы 65-ой Международной научно-технической конференции Ассоциации автомобильных инженеров (ААИ) "Приоритеты развития отечественного автотракторостроения и подготовки инженерных и научных кадров" Международного научно-го симпозиума «Автотракторостроение – 2009» / Москва: изд-во МГТУ «МАМИ», 2009 г., – С. 25-33.

3. М. В. Попов, Е. А. Соловьев, И. С. Чуканов, Г. Г. Кувшинов. Влияние давления на процесс получения водорода каталитическим пиролизом пропана на биметаллических NI-содержащих катализаторах // Химическая технология. – 2013. – № 7. – С. 420-430.

4. Попов М. В, Широкова М.С. Исследование текстурных характеристик нановолокнистого углерода синтезируемого каталитическим разложением смеси пропана и бутана // Материалы 4 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., Казахстан, Алматы, 12–13 апр. 2018 г. – Алматы : Казак университеті, 2018. – С. 26-27.

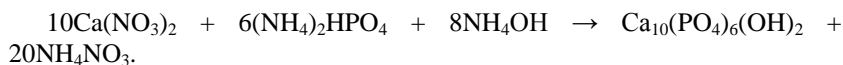
## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА**

**А.С. Шляхтун, Е. Шаповалова, В.А. Сюсюкина, И.А. Курзина**  
**Национальный исследовательский**  
**Томский государственный университет,**  
**г. Томск, lonelynw59@gmail.com**

*В условиях постоянного ускорения темпа жизни, увеличения нагрузок на опорно-двигательную систему и травмоопасности, а также в связи с малоподвижным образом жизни, ведущим к преждевременному замедлению процессов обновления естественной костной ткани, вопрос восстановления данной системы организма становится все более насущным. Закономерно возрастает интерес мирового сообщества к поиску подходов к решению проблемы: разрабатываются и исследуются разнообразные варианты имплантатов на основе биосовместимых металлов, керамики и полимеров. Особое научно-исследовательское направление охватывает биоразлагаемые полимеры, способные к деградации внутри организма под действием естественных процессов метаболизма. Внесение в матрицу биоразлагаемого полимера неорганического фосфата кальция, максимально приближенного по составу и структуре к природному наполнителю кости (гидроксиапатита), позволяет получить композиционный материал, при внедрении в поврежденный участок кости индуцирующий остеогенез на месте деградирующей полимерной матрицы. В связи с вышеизложенным большой интерес представляет изучение сопутствующих характеристик и свойств исходных материалов и полученных на их основе композитов различного состава для определения границ применимости указанных композиций в области восстановительной медицины.*

*Due to the constant life acceleration, increasing of injury risks and musculoskeletal system strain and to decreasing of physical activity level leading to early slow-down of bone tissue rejuvenescence processes the question of bone system regeneration appearsto become more and more important. Non-surprisingly, according to this the world society's interest increased on the ways of problem's solving: various implants constructed from biocompactable metals, ceramics, and polymers, are widely and thoroughly investigated. The special researching way includes biodegradable polymers capable to fade inside the living organism with the natural processes having place within. Resuspending inorganic calcium phosphate named hydroxyapatite, completely close to inorganic content of real bone, in polymer matrix allows to obtain material that induces osteogenesis on degrading matrix' place. That leads to the evidence of significant interest to the co-going properties of basement materials and composites made up of them for the purpose of determining the application borders of such composites in regenerative medicine.*

Материалы и методы. В данной работе в качестве полимерной основы использовался полилактид (ПЛ), полученный в лаборатории полимерных и композиционных материалов ТГУ, молекулярной массы 75 кДа. Гидроксиапатит (ГА) получали "мокрым" способом из нитрата кальция и гидрофосфата аммония в среде водного раствора аммиака:



Для получения композитов использовали ПЛ в виде волокон и ГА в виде мелкодисперсного порошка в соотношении 90% мас. ПЛ и 10% мас. ГА (К1) и 70% мас. ПЛ и 30% мас. ГА (К3). ГА ресуспендировали в растворе ПЛ в хлороформе (10 мл хлороформа на 1 г полимера) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке при 40 °С, добивались равномерного распределения наполнителя по объему раствора выдерживанием в ультразвуковой ванне в течение 20 минут, затем высаживали в пятикратном по отношению к хлороформу избытке изопропилового спирта на магнитной мешалке при 0 °С. Полученный композит высушивали, измельчали при помощи мельнички и формовали в таблетки массой 0,3 г, диаметром 2 см и толщиной 1 мм при помощи гидравлического пресса.

Проводили исследования смачиваемости поверхности для полилактида, гидроксиапатита и композитов состава 90% ПЛ/10% ГА и 70% ПЛ/ 30% ГА. Определение краевого угла смачивания показало, что ПЛ и композиционные материалы смачиваются водой, являются гидрофильными. Гидроксиапатит, характеризующийся высокой пористостью,

является сверхгидрофильным, моментально поглощает жидкость. С ростом содержания ПЛ в составе композитов наблюдается увеличение краевого угла смачивания, гидрофильные свойства материала ослабевают [1].

В ходе исследования поверхностной энергии установили, что ГА характеризуется максимальной поверхностной энергией, т.е. на его поверхности возможно формирование полимерных частиц, покрытых ГА. Непровзаимодействовавший ГА может высидиться из раствора или остаться в системе в виде больших агломератов в структуре композиционного материала. Адсорбция клеток и взаимодействие с биологической средой значительно зависит от значения поверхностной энергии композитов [2]. Повышение поверхностной энергии может позитивно сказаться на биосовместимости и возможности практического использования материалов в качестве имплантатов.

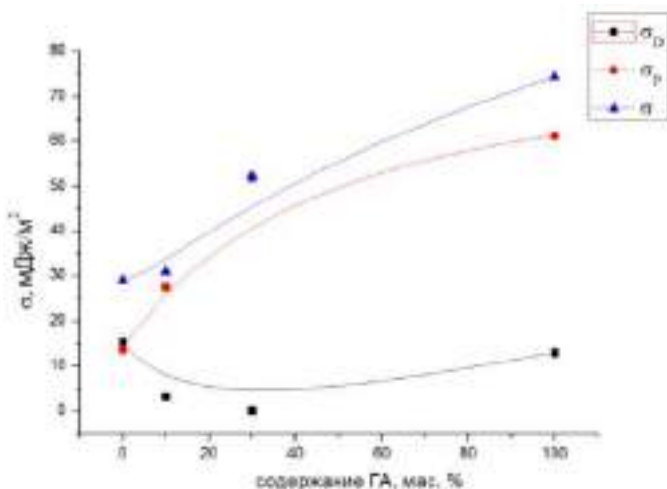


Рисунок 1. Зависимость дисперсионной ( $\sigma_D$ ), полярной ( $\sigma_P$ ) и полной ( $\sigma$ ) поверхностной энергии изучаемых материалов от содержания в них ГА

Исследовали кислотно-основные центры поверхности, отражающие реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях. На поверхности композиционных материалов присутствуют 4 основных типа активных центров, которые можно отнести как к кис-



лотам, так и основаниям Бренстеда [3]. Кислотами Бренстеда являются группы  $\text{OH}^-$ , а основаниями Бренстеда –  $-\ddot{\text{O}}$ ,  $-\text{PO}_4^{3-}$ . Кислоты Льюиса представлены в композиционном материале в основном компонентами ГА, и в виде ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{P}^{4+}$ . По сравнению с чистым гидроксиапатитом наблюдается снижение концентрации активных центров на поверхности композита, вследствие присутствия полимерной компоненты, что обуславливает снижение его поверхностной энергии. Поверхность материалов, несущая частичный отрицательный заряд, притягивает ионы  $\text{Ca}^{2+}$  из раствора с одновременной их адсорбцией на поверхности, что приводит к образованию нового кальций-фосфатного слоя, необходимого для восстановления костной ткани.

Закключение. В работе были изучены физико-химические свойства поверхности полилактида ПЛ, гидроксиапатита ГА и композиционных материалов на их основе, выявлены закономерности изменения приведенных характеристик в соответствии с градицией содержания того или иного компонента в составе смеси. С увеличением содержания полилактида уменьшается гидрофильность образцов, концентрация активных центров на поверхности композиционных материалов, поверхностная энергия образцов, что ведет к снижению клеточной адгезии и адсорбции. Следовательно, композит состава 70 % ПЛ/30 % ГА представляет больший интерес с точки зрения медицинской химии как более перспективный материал для создания костных имплантатов по сравнению с композитом состава 90 % ПЛ/10 % ГА.

#### Литература:

1. Evaluation of hydroxyapatite/ poly(L-lactide) composites: physicochemical properties / C. Verheyen [et al.] // J. Mater. Sci.: Mater. – 1993. – № 4. – P. 58–65.
2. В.М. Треушников. Основы создания биосовместимых и биостойких полимерных имплантатов (обзор) /В.М. Треушников, Е.А. Викторова // СТМ. – 2015. — Т. 7. – №3. – с. 149-171.
3. Иконникова К.В. Теория и практика рН-метрического определения кислотноосновных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие /К.В. Иконникова [и др.]; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 85 с.

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

**МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ТОПЛИВА ИМПУЛЬСНОГО ГРАФИТОВОГО РЕАКТОРА**

**О.С. Букина, И.М. Кукушкин, Ю.Ю. Бакланова, А.А. Ситников  
Алтайский государственный технический  
университет им. И.И. Ползунова,  
г. Барнаул o.bukina@inbox.ru**

*В соответствии с проведением работ по переводу исследовательского реактора ИГР с высокообогащенного на низкообогащенное топливо возникла необходимость выполнения материаловедческих исследований топливных элементов. Представлены некоторые результаты исследований, упор сделан на анализ рентгеноструктурных характеристик уран-графитового топлива. Показаны результаты сравнения характеристик высокообогащенного и низкообогащенного топлива ИГР.*

*In accordance with the work on the conversion of the research reactor IGR from highly enriched to low-enriched fuel, the need has arisen for material science research of fuel cells. Some research results are presented, the emphasis is on the analysis of X-ray structural characteristics of uranium-graphite fuel. The results of the comparison of the characteristics of highly enriched and low-enriched IGR fuel are shown.*

В мире существуют только два импульсных уран–графитовых реактора на тепловых нейтронах — первым был запущен материаловедческий реактор TREAT (США, Аргоннская Национальная Лаборатория, 1958), который впервые был выведен на критику в феврале 1959 года и остановлен на консервацию с апреля 1994 года по 2017 год. Вторым реактором был ИГР, который был построен в 1960 году на Семипалатинском полигоне по инициативе И.В. Курчатова специалистами предприятий бывшего СССР, в основном, РНЦ «Курчатовский институт» и НИКИЭТ [1]. ИГР по сей день является уникальным источником нейтронного и гамма-излучения, отличающимися высокой динамикой изменения мощности.

В качестве топлива реактора ИГР с 1968 года используется графит с импрегнированным в него ураном с обогащением 90 % по изотопу [2]. Современные условия эксплуатации реакторов требуют [3, 4] прекра-

тительное использование высокообогащенного урана (ВОУ) в качестве топлива в исследовательских реакторах, так как это противоречит концепции технологий, устойчивых к распространению ядерного оружия.

На базе Национального ядерного центра Республики Казахстан предполагается проведение конверсии исследовательских реакторов на низкообогащенное топливо. Высокообогащенное ядерное топливо будет разбавлено до состояния устойчивого к распространению ядерного оружия в соответствии с техническим заданием [5].

Материаловедческие исследования проводились с целью определения свойств необлученного топлива ВОУ, имеющих значение для транспортировки топлива и его последующего разбавления. Необлученное ВОУ топливо реактора ИГР будет использоваться в разработке технологии разбавления топлива. Исследования НОУ топлива, проводились с целью получения информации о свойствах для сравнения со свойствами ВОУ топлива. Определение структурно-фазового состояния материала - один из ключевых пунктов в материаловедческих исследованиях материала топлива реактора ИГР. Литературный обзор выявил отсутствие нормативно-технической документации, регламентирующей требования к структурным характеристикам графита уран-графитового топлива и, соответственно к использованию методов рентгеноструктурного анализа для определения структурных характеристик графитов.

В работе представлены основные результаты материаловедческих исследований, упор сделан на анализ рентгеноструктурных характеристик. Рентгеноструктурный анализ поликристаллов позволяет определять фазовый состав образцов, устанавливать размеры и преимущественную ориентацию (текстурирование) зёрен в веществе, осуществлять контроль напряжений в образце и решать другие задачи [6].

Графитовые материалы интересны тем, что механизм формирования их свойств и структуры определяется особенностями кристаллической структуры. Структура реального графита отличается от идеализированной модели гексагонального графита. Графит имеет характерную особенность – зависимость параметров кристаллической решетки от размера кристаллитов. Каждый отдельный кристаллит имеет характерный для него параметр кристаллической решетки. Блочность структуры графита приводит к тому, что образуется набор кристаллитов с различными параметрами кристаллической решетки. Потенциально можно определить усредненное межплоскостное расстояние графита. Определенные искажения в рентгенографировании привносит высокая прозрачность графита для рентгеновского излучения. Дифракционные отражения от кри-

сталлитов оказываются искажены, линии уширены, положение максимума смещено и зависит от целого ряда факторов. Это приводит к значительным отличиям структурных данных, определяемых по дифрактограммам от данных, приводимых в справочниках для эталонных веществ.

В лаборатории испытаний конструкционных и топливных материалов филиала «Института атомной энергии» РГП НЯЦ РК была сформирована и применена методика исследования рентгеноструктурных характеристик. В разработанной методике на данный момент наиболее полно отработаны вопросы определения таких известных структурных характеристик графита как межслоевое расстояние  $d_c$ , степень графитации  $\phi$ , рентгеновская плотность материала  $\gamma_r$ . Основой методики является получение точных значений межплоскостных расстояний  $d_c$ , рассчитанных по линиям (002) и (004) за счет использования внутреннего стандарта для устранения эффектов прозрачности графита для рентгеновского излучения. Методика освещает вопрос, определения преимущественной ориентации базисных плоскостей графита в материале топлива реактора ИГР.

Определение фазового состава и степени (типа) текстурированности материала проводилось по дифрактограммам компактных образцов центральной части блоков топливных элементов высокого и низкого обогащения. Структурные параметры определялись по дифрактограммам порошковых образцов, которые изготавливались из смеси материала блока (ВОУ или НОУ соответственно) и материала эталонного вещества (кремния). Приготовленные смеси удовлетворяли условию внесения минимальных изменений в дифракционную картину образца по сравнению с порошковыми дифрактограммами неразбавленного материала.

Дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре «Empyrean» в режиме сканирующего линейного детектора. Такой детектор позволяет максимально увеличить светосилу прибора при сохранении разрешающей способности. Обработка дифрактограмм производилась посредством программного обеспечения «High Score», в котором определение дифракционных данных происходит по расчетному профилю. Для достижения максимального соответствия расчетного профиля экспериментальной дифрактограмме использовалась асимметричная функция Псевдо-Фойгта.

По результатам проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Фазовый анализ образцов элементов ВОУ топлива выявил в основе наличие 2-х компонентов - гексагональных фаз графита - с явно отличающимися структурными характеристиками.

2. Фазовый анализ компактных и порошковых образцов НОУ топлива выявил наличие двух фаз:  $\alpha$ -графит (пространственная группа  $R\bar{6}3/mmc$  (194)) и диоксид урана (кубическая сингония, пространственная группа:  $Fm\bar{3}m$  (225)). Оценка содержания этих фаз соответственно около 97 % и 3 % (определена по порошковым дифрактограммам).

3. Определено наличие текстуры в материалах блока ВОУ и НОУ топлива. Преимущественная ориентация базисных плоскостей графита соответствует текстуре одноосному прессованию. В блоке ВОУ топлива базисные плоскости расположены параллельно торцу блока. В блоке НОУ топлива – в направлении одной из граней.

4. Характеристики графита НОУ топлива соответствуют литературным данным о реакторных графитах [7] по величине степени графитации ( $\sim 0,9$  отн.ед.), степени кристалличности (параметр кристаллической решетки  $c \sim 0,6724$  нм), как и высокографитированный компонент графита ВОУ ( $\sim 0,9$  отн.ед. и  $c \sim 0,6725$  нм). Второй компонент графита ВОУ топлива имеет низкую степень кристалличности, степень графитации  $\sim 0,6$  отн. ед. и  $c \sim 0,6783$  нм.

Материаловедческие исследования являются необходимой частью в обосновании перевода реактора ИГР на низкообогащенное топливо и в работах по разбавлению.

В плане сравнимости отличий остается открытым вопрос о важности и учете такой характеристики, как степень графитации для графита ядерного топлива.

#### Литература:

1. Горин Н.В. и др. Обзор результатов исследований импульсного реактора ИГР [Электронный ресурс] // Известия Челябинского научного центра: электрон. науч.-техн. журн. – Вып. 1(22). – 2004. – URL: [http://csc.ac.ru/news/2004\\_1/2004\\_1\\_3\\_1.zip](http://csc.ac.ru/news/2004_1/2004_1_3_1.zip) (дата обращения: 04.10.2018)

2. Импульсный графитовый реактор ИГР / И. В. Курчатов, С. М. Фейнберг, Н. А. Доллежалъ, П. И. Алещенков, Ф. С. Дроздов, И. Я. Емельянов, А. Д. Жирнов, М. А. Казаченко, Г. Д. Князева, Ф. В. Кондратьев, В. Д. Лавреников, Н. Г. Моргунов, Б. В. Петунин, В. П. Смирнов, В. М. Талызин, А. Г. Филиппов, И. Л. Чихладзе, П. М. Чулков, Я. В. Шевелев// Атомная Энергия. – 1964. - Т. 17, вып. 6. - С. 463—474.

3. Исследовательские реакторы один за другим переводятся на НОУ топливо, а мир становится безопаснее // IAEA Bulletin URL: [https://www.iaea.org/sites/default/files/bull561\\_mar2015\\_ru.pdf](https://www.iaea.org/sites/default/files/bull561_mar2015_ru.pdf) (дата обращения: 10.10.2018).

4. 10 лет вывоза ОЯТ по программе RRRFR: ретроспектива // Атомная энергия URL: <http://www.atomic-energy.ru/articles/2017/12/11/81603> (дата обращения: 10.10.2018).

5. Техническое задание «Подготовка НЯЦ РК к процессу разбавления ВОУ топлива реактора ИГР», код документа SOW-12979.

6. *Жмуриков Е.И.* Графит в науке и ядерной технике. Монография. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. - 193 с.

7. *Островский В.С.* Сырьевые материалы для реакторного графита // Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. - М.: Научные технологии, 2015. - С. 67-75.

## **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА НАПЛАВКИ НА СТРУКТУРУ КОМБИНИРОВАННЫХ КОНСТРУКЦИЙ МЕЖДУ СТАЛЯМИ Э76 И 12Х18Н10Т**

**Т.А. Буренкова, А.А. Никулина**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, Tasha\_27.96@mail.ru**

*Данная работа посвящена исследованию влияния режима наплавки на структуру комбинированных конструкций между сталями Э76 и 12Х18Н10Т. Область исследования направлена на изучение особенностей строения и свойств комбинированных конструкций, полученных при вариациях режима наплавки – силы тока.*

*This work is devoted to the study of the influence of the surfacing mode on the structure of the combined structures between dissimilar steels. The field of study is aimed at studying the features of the structure and properties of the combined structures obtained with variations of the welding mode - current strength.*

Комбинированные конструкции данного типа находят свое применение в качестве материала для изготовления элементов железнодорожного пути – стрелочных переводов. В настоящее время разнородные стали, необходимые для изготовления стрелочных переводов, соединя-

ются методом сварки. Однако в сварном шве при этом образуется высокопрочный слой со структурой мартенсита. Такая структура имеет низкую трещиностойкость. Одним из решений данной проблемы является изменение технологии соединения, например, на наплавку, которая, вероятно, позволит снизить появление нежелательного мартенсита [1].

Рассматриваемая комбинированная конструкция включает в себя следующие составляющие: рельсовое окончание (сталь Э76) и промежуточную вставку (сталь 12Х18Н10Т).

При структурном исследовании комбинированной конструкции, полученной наплавкой, было выявлено, что, как и в сварном соединении, за счет диффузии углерода из рельсовой стали и хрома с никелем из хромоникелевой в зоне наплавки происходит формирование мартенситных участков. Однако стоит отметить, что формирование прослоек не происходит, что существенно может повысить надежность конструкции [2].

Поскольку предварительные исследования показали, что наплавка позволяет получить более надежные по сравнению со сваркой соединения рельсового окончания и промежуточной вставки, то область исследования затрагивала такой аспект, как влияние режима наплавки на структуру данной конструкции. На свойства наплавляемого слоя оказывает непосредственное влияние сила сварочного тока. От силы сварочного тока зависит производительность процесса, толщина и ширина наплавляемого слоя. Сила сварочного тока при наплавке колеблется в пределах от 80 до 240 А, в зависимости от толщины наплавляемого слоя [3].

Целью работы является исследование особенностей строения и свойств комбинированных конструкций, сформированных при различных режимах наплавки. В качестве изменяемого параметра выбрана сила тока, которую планируется варьировать от 80 до 100 А. Для исследований будут применяться такие методы, как оценка микротвердости по Виккерсу, световая металлография и электронная микроскопия.

При увеличении силы тока доля наплавленного металла в шве должна снижаться. При этом можно наблюдать нежелательное обогащение шва металла углеродом, в структуре при этом будет формироваться мартенситная структура. Также увеличивается склонность к образованию трещин. С увеличением силы тока мартенсит будет выделяться в меньших количествах [4].

Литература:

1. Никулина А.А. Повышение конструктивной прочности сварных стыков между рельсовыми окончаниями и литыми сердечниками железнодорожных стрелочных переводов: дис. ... канд. техн. наук. / Новосибирский государственный технический университет. – Новосибирск, 2007. – 186 с.
2. Thermal treatment of dissimilar steels` welded joints / A.A. Nikulina, A.S. Denisova, I.N. Gradusov, P.A. Ryabinkina, M.V. Rushkovets// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering (Scopus) – Institute of Physics Publishing. – 2016. Vol. 124. – doi: 10/1088/1757-899X/124/012131.
3. Структурные особенности сварного соединения железнодорожных крестовин с рельсами / А.А. Никулина, В.Г. Буров, А.А. Батаев, В.А. Батаев // Обработка металлов. – Новосибирск, 2007. – № 1 (34). – С. 32-34.
4. А. Хасуи, О. Мориаки. Наплавка и напыление. М.: Машиностроение - 1985. – 238 с.

## **ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА ВО ВРЕМЯ ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

**Л.А. Вайгель, А.С. Аракчеев**

**Институт Ядерной Физики им. Будкера СО РАН,  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, lyubovwaigel@gmail.com**

*Пирометр разрабатывался для измерения зависимости температуры поверхности вольфрама от времени воздействия лазерного излучения. Экспериментально наблюдалась динамика деформаций вольфрама по изменению формы и положения дифракционного пика. Измеренная зависимость температуры поверхности от времени позволила оценить удельное смещение дифракционного пика при нагреве.*

*The pyrometer was developed to measure the dependence of the tungsten surface temperature on the time of exposure to laser radiation. Dynamics of tungsten deformations on change in shape and position of diffraction peak was observed experimen-*



tally. The dependence of the surface temperature on the heating time allowed estimating the specific displacement of the diffraction peak at heating.

На станции рассеяния синхротронного излучения «Плазма» проводятся эксперименты по измерению динамических зависимостей деформаций и механических напряжений, возникающих при воздействии тепловой нагрузки лазерного излучения на поверхность вольфрама. Для нормировки таких измерений необходимо знать распределение температуры. Точно рассчитать температуру поверхности невозможно, так как плохо изучено пространственное распределение лазерного излучения, не определены теплофизические свойства и коэффициент поглощения вольфрама. Для измерения зависимости температуры поверхности материала от времени нагрева лазерным излучением разрабатывался пирометр.

К пирометру были сформулированы следующие требования:

- Временное разрешение: 10 мкс;
- Пространственное разрешение: 1 мм;
- Диапазон измеряемых температур: 500–1000°C

Пирометр состоит из фотодиода и трансимпедансного усилителя.

Для того чтобы собирать излучение с нагреваемой области на поверхности образца и направлять это излучение на фотодиод пирометра, была рассчитана и создана оптическая система (Рисунок 1).

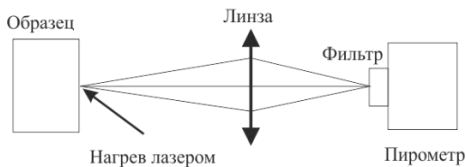


Рисунок 1 - Оптическая система пирометра

Чтобы измерять температуру ниже 800К, была оценена возможность повысить интенсивность приходящего на фотодиод излучения с помощью изменений оптической системы.

Зависимость интенсивности излучения от расстояния между образцом и линзой (Рисунок 2) выражается формулой (1).

$$I(a_1) \propto I_2^2 \cdot \left(1 + \frac{a_1}{f}\right)^2 \cdot \left(\frac{A}{a_1}\right)^2 \quad (1)$$

где  $l_2$  – размер изображения,  $a_1$  – расстояние от образца до линзы,  $f$  – фокусное расстояние,  $A = 20$ .

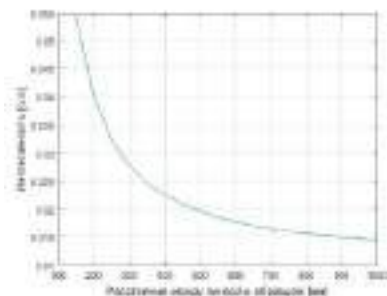


Рисунок 2 - Зависимость интенсивности излучения от расстояния между линзой и образцом

Существенно повысить интенсивность излучения, меняя только положение линзы, не удастся, так как при уменьшении расстояния между образцом и линзой в два раза интенсивность увеличивается только на 20%.

Во время настройки измерительной системы перед экспериментом возникали проблемы с точностью попадания лазерным излучением в центр образца из-за отражения излучения от его зеркальной поверхности. Для решения проблемы была создана система прицеливания: цифровая камера SDU-285 с защитными фильтрами позволяет фотографировать образец в момент попадания на него лазерного излучения (Рисунок 3). Это помогает увидеть точное место следа от лазера на образце и корректировать положение луча при необходимости.

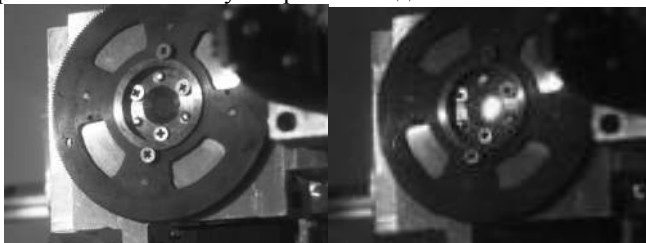


Рисунок 3 - Изображение следа от лазера на образце

Динамика деформаций вольфрама наблюдалась во время экспериментов с синхротронным излучением по изменению формы и положения дифракционного пика. Фотодиод пирометра во время эксперимента закрывался германиевым фильтром для предотвращения засветки лазерным излучением; для того, чтобы избежать окисления поверхности, исследуемый образец находился в вакуумной камере.

В результате экспериментов была получена осциллограмма, отражающая зависимость напряжения на фотодиоде пирометра от времени нагрева лазерным излучением (Рисунок 4).

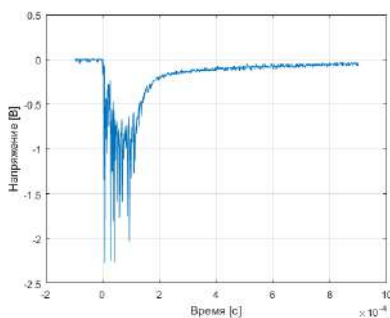


Рисунок 4 – Зависимость напряжения на фотодиоде пирометра от времени нагрева

Полученная в результате предварительной калибровки пирометра по вольфрамовой лампе калибровочная кривая (Рисунок 5), позволила перевести полученное напряжение в реальную температуру поверхности материала.

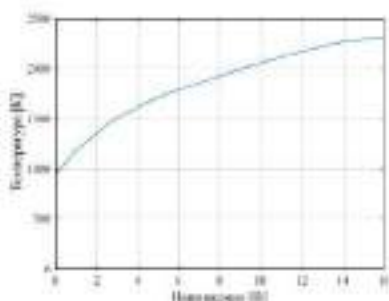


Рисунок 5 – Калибровочная кривая перевода напряжения в температуру

Экспериментально получена зависимость температуры вольфрамового образца от времени нагрева лазерным излучением (Рисунок 6).

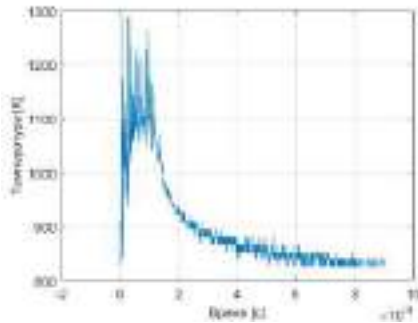


Рисунок 6 - Зависимость температуры от времени нагрева

Температурные пики наблюдаются из-за неравномерности нагрева лазерным излучением по времени.

При импульсном нагреве вольфрама лазерным излучением наблюдалось смещение дифракционного пика. Измеренная зависимость температуры нагрева от времени воздействия лазерного излучения позволила провести оценку смещения дифракционного пика:  $0.5^{\circ}/1000^{\circ}\text{C}$ .

#### Литература:

1. A.S. Arakcheev, A.I. Ancharov, V.M. Aulchenko, et al. Status of dynamic diagnostics of plasma material interaction based on synchrotron radiation scattering at the VEPP-4 beamline 8. // Physics Procedia. 2016. V. 84. pp. 184-188.
2. Ландсберг Г.С. Оптика. Учебное пособие: Для вузов//М.:ФИЗМАТЛИТ, 2003 – 848 с.

## ПРОФИЛЬ И МИКРОСТРУКТУРА МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ НА КЕРАМИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

**Видюк Т.М., Ряшин Н.С., В.Ф. Косарев**  
**Институт теоретической и прикладной механики**  
**им. С.А. Христиановича СО РАН,**  
**г. Новосибирск, vidyuk@itam.nsc.ru**

*В современном приборостроении широко применяются керамические изделия с металлическими покрытиями. При своих малых габаритах и массе, изделия из металлизированной керамики долговечны и надежны. Создание новых вакуумноплотных высокочастотных керамических материалов и их высокотемпературных сплавов с металлами позволило получить качественно новые характеристики приборов, а также применять их в электровакуумном приборостроении.*

*Однако, в настоящее время, есть сложности с получением металлических покрытий на керамике. Все типичные методы металлизации керамики многоступенчатые, требуют дорогостоящего оборудования и больших временных затрат. Метод холодного газодинамического напыления (ХГН, cold spray, kinetic spraying и др.) [1], разработанный в ИТПМ СО РАН (Новосибирск, Россия) позволяет наносить покрытия из различных металлов на керамические подложки с высокой производительностью и нужным рисунком.*

*In modern instrument engineering ceramic products with metal coatings are widely used. With its small weight and dimensions, metallized ceramics products are durable and reliable. The creation of new high-frequency vacuum-dense ceramic materials and their high-temperature seams with metals made it possible to obtain new characteristics of the devices, as well as to apply it in electrovacuum instrumentation.*

*However there are difficulties with creation of metallic coatings on ceramics. Typical methods of metallization of ceramics require expensive equipment and time. The method of cold spraying [1], developed at ITAM SB RAS (Novosibirsk, Russia) allows to apply coatings of various metals on ceramic substrates with high performance and the required pattern.*

В настоящей работе исследовались медные покрытия, полученные на электрокерамике методом ХГН, с применением масок, прилегающих к подложке или нависающих над ней. Формирование покрытия с заданным рисунком с использованием маски является более простым методом, в сравнении с методом создания рисунка соплом малого сечения, который связан с техническими трудностями [2]. Однако процесс формирования профиля покрытия с использованием маски и его микро-

структура в настоящее время еще недостаточно изучен, что вызывает интерес многих исследователей [3-6].

Образцы медных покрытий на электрокерамике были получены на экспериментальном стенде ХГН (ИТПМ СО РАН, Россия). Профиль и внутренняя структура покрытия исследовались с помощью оптического микроскопа Axio Scope A1, работающего в режиме светлого поля, темного поля и дифференционно-интерференционного контраста. Кромки профиля исследовались с помощью бесконтактного оптического интерференционного профилометра Contour GT-K1 Stitching System, сканирующего с разрешением по высоте в 0,1 нм.

С помощью оптического микроскопа были получены фотографии микроструктуры медного покрытия (рис. 1, а), также были изучены профили кромок покрытия полученные с использованием разных типов масок. В качестве примера на рис. 1, б показан профиль кромки покрытия, полученного при использовании тонкой прилегающей маски.

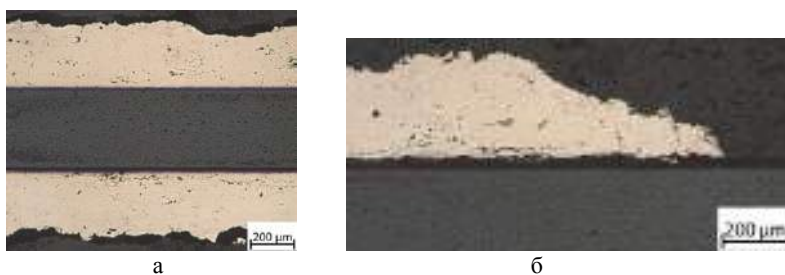


Рисунок 1. Общий вид медного покрытия ХГН на керамической подложке (а), край кромки покрытия, полученного с тонкой прилегающей маской (б)

Исследование микроструктуры в поперечном сечении показало, что полученное медное покрытие равномерно по толщине и плотно прилегает к керамической подложке. Структура покрытия однородна по плотности и не имеет крупных пор. Показано, что край медной кромки не размыт и имеет четкие границы. При толщине покрытия в 280 мкм, ширина кромки составляет ~ 500 мкм (рис. 1, б).

С помощью интерференционного профилометра получены трехмерные профили данных покрытий. Профилграмма для тонкой прилегающей маски представлена на рисунке 2, а. Было проведено сравнение профилей кромок, полученных при использовании разных типов масок

(рис. 2, б). При изучении профилей кромки, следует отметить, что более пологими являются профили, полученные с прилегающими масками, а профиль с нависающей маской имеет более крутой склон.

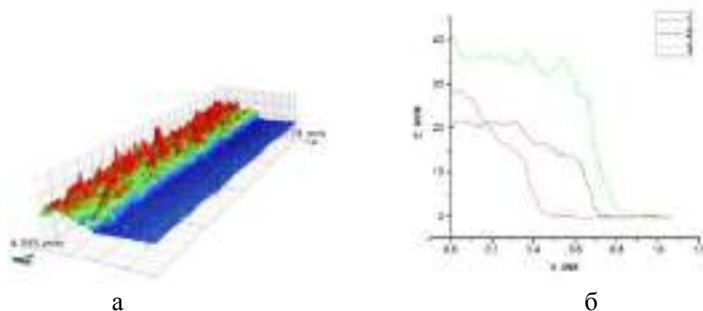


Рисунок 2. 3D профилограмма кромки медного покрытия на керамике, полученного с тонкой прилегающей маской (а), сравнение профилей поверхности с толстой прилегающей маской (1), с тонкой прилегающей маской (2), с нависающей маской (3) (б)

Также проведено сравнение результатов исследования профиля кромки медного покрытия принципиально разными методами: интерференционной профилометрией и оптической микроскопией. Показано, что результаты исследований, полученных этими двумя методами соответствуют друг другу (см. например, рис. 1, б и рис. 2, б).

Полученные в настоящей работе результаты оптической микроскопии демонстрируют, что покрытия, полученные методом холодного газодинамического напыления, имеют высокую плотность и однородны по толщине. Результаты профилометрии показали, что профили с прилегающими масками имеют более пологий склон, чем профили с нависающей маской. Полученный результат профилометрии может быть использован на практике для выбора подхода в создании покрытия с заданным рисунком. Представленные результаты показывают перспективность метода ХГН для получения металлических покрытий на керамике.

#### Литература:

1. Alkhimov A.P., Kosarev V.F., Papyrin A.N., A Method of. Cold Gas Dynamic Deposition, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 315(5). 1990. P. 1062–1065.

2. A. Sova, S. Klinkov, V. Kosarev, N. Ryashin, I. Smurov, Preliminary study on deposition of aluminium and copper powders by cold spray micronozzle using helium // Elsevier: Surface & Coatings Technology. 2013. Vol. 220, pp. 98–101.
3. Klinkov S.V., Kosarev V.F., Ryashin N.S., Shikalov V.S. Experimental study of cold gas spraying through a mask. Part 1 // Thermophysics and Aeromechanics. 2016. Vol. 23 No. 5. –P. 735–740. DOI: 10.1134/S0869864316050115
4. Klinkov, S.V., Kosarev, V.F. & Ryashin, N.S. Comparison of experiments and computations for cold gas spraying through a mask. Part 2 // Thermophys. Aeromech. (2017) 24: 213. <https://doi.org/10.1134/S0869864317020068>
5. Kim D., Park J., Lee J. et al. Cold Spray Deposition of Cooper Electrodes on Silicon and Glass Substrates // JTST, Volume 22(7) October 2013. P. 1092 – 1102.
6. Полухин А.А., Шикалов В.С., Ряшин Н.С. Создание ХГН покрытий за маской // Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии: тезисы докладов XI Всероссийской конференции молодых ученых (Новосибирск - Шерегеш, 20 - 23 марта 2017 г.) / под ред. В.В. Козлова. - Новосибирск: Параллель, 2017. С. 99–100.

## **ВЛИЯНИЯ СМЕЩЕНИЯ ЛУЧА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ СОЕДИНЕНИЙ РАЗНОРОДНЫХ СПЛАВОВ**

**И.Е. Витошкин, А.Г. Маликов, А.А. Никулина**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [vitoshkin.2015@stud.nstu.ru](mailto:vitoshkin.2015@stud.nstu.ru)

*В данной работе представлены результаты исследования влияния смещения луча на механические характеристики и микроструктуру соединений между пластинами из титанового (VT-5) и алюминиевого (1461) сплавов, полученных лазерной сваркой. Сравнивались три режима со смещением в титан на 10, 5 и 0 мм. Остальные параметры сварки не менялись.*

*This paper presents the results of a study of the effect of beam displacement on the mechanical characteristics and microstructure of the joints between titanium (VT-5) and aluminum (1461) alloys plates obtained by laser welding. Three modes had com-*



*pared with an offset of 10, 5 and 0 mm in titanium. The other welding parameters did not change.*

Титановые и алюминиевые сплавы обладают множеством полезных свойств: они имеют низкую по сравнению со сталью плотность (2,7 г/см<sup>3</sup> и 4,54 г/ см<sup>3</sup> для чистых алюминия и титана, соответственно) и связанную с этим высокую удельную прочность, кроме того, они характеризуются высокой коррозионной стойкостью [1-3]. Данные преимущества обуславливают использование этих материалов в авиационной и автомобильной ветвях промышленности.

Зачастую появляется необходимость в объединении преимуществ данных материалов. В настоящее время в авиации подобные задачи в основном решают при помощи соединения клёпками, которое имеет существенные недостатки: низкая прочность за счёт создания концентраторов напряжений, трудоёмкость процесса, существенное увеличение массы конструкции, трудность герметизации и др.

Заклёпочное соединение может быть заменено сварным, что позволило бы снизить массу конструкций, улучшить её аэродинамические свойства (заклёпочные соединения трудно сгладить) и ускорить процесс сборки. На данный момент не разработано технологии получения прочного сварного между титановыми и алюминиевыми сплавами методом сварки плавлением ввиду трудностей, связанных с образованием интерметаллидов в ходе процесса сварки. Эти соединения обладают большой хрупкостью, что сильно ухудшает свойства сварного шва.

Данная проблема может быть решена при помощи лазерной сварки, которая обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами сварки: высокая скорость нагрева и охлаждения, которая позволит минимизировать или вовсе пресечь образование интерметаллидов, малая зона термического влияния, высокая скорость процесса, низкая трудоёмкость, экологичность.

Целью данной работы является исследование сварных соединений, полученных между пластинами из титанового сплава ВТ-5 и алюминиевого сплава 1461 лазерной сваркой при различных режимах. Химический состав и некоторые свойства этих материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав и прочностные свойства сплавов ВТ-5 и 1461[4].

Сплав	Химический состав, %		$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа
	Ti	Al		
ВТ-5	92,4-95,7	4,3-6,2	700-800	750-950

1461	Al	Cu	Li	Zr	Sc	Mg	Zn	490	540
	94,46	2,8	1,7	0,08	0,06	0,4	0,5		

Сварка производилась на автоматизированном лазерном технологическом комплексе “Сибирь-1”, включающем непрерывный СО<sub>2</sub>-лазер с мощностью до 8 кВт, разработанный в ИТПМ СО РАН.

Полученные соединения испытывались на растяжение, после чего были проведены фрактографические исследования. Режимы сварки и результаты испытаний на растяжение представлены в таблице 2.

Фрактографические исследования показали, что изломы образцов, сваренных со смещением лазера в титан, имеют зоны как вязкого, так и хрупкого разрушения (рисунок 1 а). Сваренные без смещения луча образцы разрушились хрупко (рисунок 1 б). Также установлено, что доля вязкого разрушения выше у образцов, сваренных со смещением 1 мм, чем у образцов со смещением 0,5 мм. Химический анализ поверхности изломов показал, что вязкая составляющая излома содержит алюминий и небольшое количество (не более 2 % вес.) легирующих элементов, которые характерны для алюминиевого сплава. Зоны хрупкого разрушения имеют состав интерметаллидов в различных соотношениях Al и Ti (от Ti<sub>3</sub>Al до TiAl<sub>3</sub>).

Таблица 2 - Режимы сварки и результаты испытаний на растяжение.

№ режима	Мощность лазера, кВт	Скорость сварки, м/мин	Положение фокуса, мм	Смещение фокуса на титановую пластину, мм	Предел прочности на растяжение, МПа
2	1,15	1	-3	0,5	82,1
3					218
4					195
5				1	151
6					272
7					22
8					133
9				0	103
10				0,5	-
11				0	-

12					-
13					-

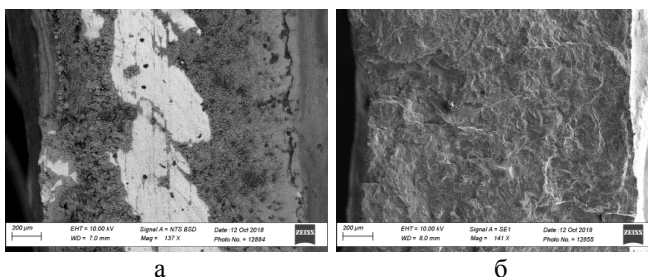


Рисунок 1 – Поверхность разрушения соединений: со смещением (а) и без смещения лазера (б).

#### Литература

1. *Еременко В.Н.* Титан и его сплавы. Киев: Изд-во Академии Наук Украинской ССР. 1960. 257 с.
2. *Ильин А.А., Колачёв Б.А., Польшкин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС - МАТИ. 2009. 520 с.
3. *Гуляев А.П.* Металловедение. М.: Металлургия. 1977. 644 с.
4. Марочник металлов: Титан VT5 [Электронный ресурс] // Марки стали и сплавы. 2009. URL: [http://metallicheckiy-portal.ru/marki\\_metallov/tit/VT5/](http://metallicheckiy-portal.ru/marki_metallov/tit/VT5/) (дата обращения 30.10.2018).

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА В СИСТЕМЕ КОАКСИАЛЬНОГО МАГНИТОПЛАЗМЕННОГО УСКОРИТЕЛЯ

**Ю.Н. Вымпина, Д.А. Нанзанов, А.А. Сивков**  
**Национальный исследовательский**  
**Томский политехнический университет,**  
**г. Томск, [xyulyashax@mail.ru](mailto:xyulyashax@mail.ru); [dnanzanov@yandex.ru](mailto:dnanzanov@yandex.ru)**

*В работе представлены результаты о получении ультрадисперсного порошка диоксида титана в системе коаксиального магнитоплазменного ускорителя. Использован метод рентгеновской дифрактометрии. Показано, что*

*синтезированный продукт имеет две фазы: анатаз и рутил с тетрагональной сингонией.*

*The results of obtaining ultrafine titanium dioxide powder in the system of a coaxial magnetoplasma accelerator are presented in the paper. The method of X-ray diffraction was used. It has shown that the synthesized product has two phases: anatase and rutile with tetragonal syngony.*

В настоящее время многие учёные проявляют всё больший интерес к гетерогенным фотокаталитическим процессам, что обусловлено несколькими причинами. Во-первых, возможность протекания фотокаталитических реакций с необходимой скоростью при достаточно низкой температуре. Во-вторых, фотокаталитическое окисление способно разрушить до низкотоксичных неограниченных соединений широкий спектр органических соединений, как в газовой фазе, так и в растворе [1].

Большинство используемых гетерогенных фотокатализаторов является полупроводниковыми материалами. Чаще всего находят своё применение диоксид титана ввиду своей высокой фотокаталитической активности, химической стабильности, низкой стоимости и отсутствия токсичности [2,3]. Среди известных модификаций  $\text{TiO}_2$  (анатаз, рутил, брукит) наиболее предпочтительным с точки зрения практического применения является анатаз ввиду наибольшей фотохимической активности. Более того, данная фаза может быть синтезирована только в виде мелкой фракции. Главным преимуществом наночастиц по сравнению с микрочастицами является большая вероятность выхода зарядов на поверхность катализатора. Это объясняется тем, что УФ-свет частицы  $\text{TiO}_2$  может проникать на глубину не больше  $\sim 100$  нм, поэтому активной частью является только внешняя поверхность. В связи с этим делаем вывод, что структура наноразмерных частиц  $\text{TiO}_2$  приводит к увеличению его фотокаталитической активности.

Целью данной работы является получение ультрадисперсного порошка диоксида титана плазмодинамическим методом. Преимуществами данного метода являются быстрота ( $10^{-3}$  с), отсутствие необходимости дозированной подачи исходного материала, а также его предварительной подготовки. Стоит отметить, что получение наноматериалов реализуется в атмосферных условиях.

Плазмодинамический синтез  $\text{TiO}_2$  реализуется в системе, базовым элементом которого является импульсный сильноточный высокотоковый коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) с титановыми электродами, схема которого представлена на рисунке 1. Питание

КМПУ осуществляется от секционированного емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) с ёмкостью до  $C_{зар}=28,8$  мФ и зарядным напряжением до  $U_{зар}=5$  кВ.

Принцип действия данной установки заключается в следующем. При замыкании силовых ключей по контуру начинает протекать нарастающий ток. Спустя некоторое время он достигает своего критического значения, что ведёт к образованию плазменной структуры внутри ускорительного канала (УК). По мере передвижения струи происходит электроэрозионный износ ствола, эродированный материал поступает в плазму, тем самым осуществляется наработка основного материала – титана. Истечение гиперскоростной плазменной струи происходит в герметичный объём камеры-реактора, наполненной газообразной смесью кислород/аргон ( $O_2/Ar$ ). Эксперимент проводился при следующих условиях:  $C_{зар}=14,4$  мФ,  $U_{зар}=2,5$  кВ, энергия заряда  $W_c=45$  кДж, длина ствола  $l_{ук}=230$  мм, диаметр ствола  $d_{ук}=12$  мм, соотношение  $O_2/Ar - 1:1$ , давление в камере  $P=1$  атм.

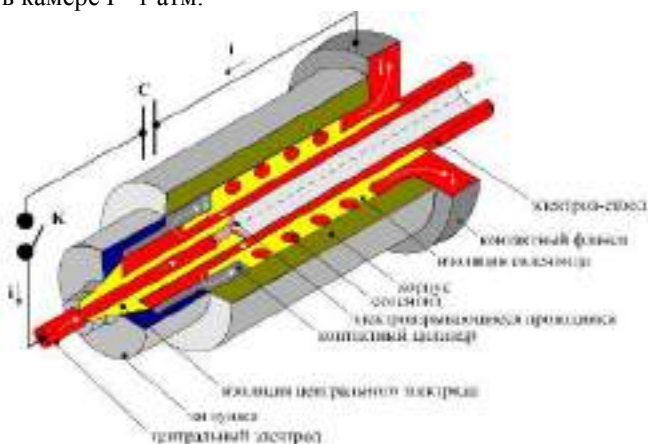


Рисунок 1 – Устройство КМПУ

Определение фазового состава порошка, полученного в ходе эксперимента, проводилось методом рентгенофазового анализа. На рисунке 2 представлены рентгеновская дифрактограмма синтезированного продукта, полученного с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000S ( $Cu-K_{\alpha}$ ), а также карточки предполагаемых фаз. Полный профильный анализ продукта проводился с использованием программы

«PowderCell2.4» и базы структурных данных PDF4+, результаты которого представлены в таблице 1.

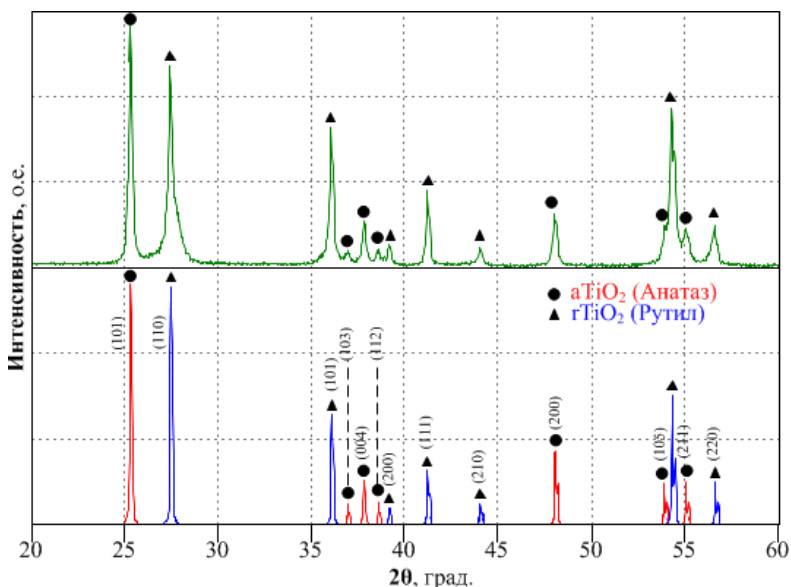


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы полученного продукта и карточек предполагаемых фаз

Таблица 1 – Данные рентгенофазового анализа

Фаза, прот. группа	Содержание, % (масс.)	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$	Параметры решётки, Å Расчёт/PDF, Å
TiO <sub>2</sub> (анатаз) 141/amd	59	78,56	2,134	a:3,7844/3,7852 c:9,5024/9,5139
TiO <sub>2</sub> (рутил) P42/mnm	41	32,9	1,067	a:4,5920/4,5933 c:2,9578/2,9592

Отмечено присутствие двух модификаций TiO<sub>2</sub>: анатаз (пространственная группа 141/amd, № 21-1272) с тетрагональной сингонией (a=b=3,7852 Å; c=9,5139 Å) и рутил (пространственная группа P42/mnm, № 21-1276) также с тетрагональной сингонией (a=b=4,5933 Å; c=2,9592

Å). Стоит отметить, что размер областей когерентного рассеивания (ОКР) образовавшихся фаз составляет менее 100 нм, что свидетельствует о нанодисперсности полученного продукта.

В работе показана возможность получения порошка диоксида титана с помощью коаксиального магнитоплазменного ускорителя. На основании вышеизложенных результатов можно сделать вывод, что синтезированный продукт содержит в своём составе две основные фазы: анатаз с тетрагональной сингонией и рутил с такой же сингонией. Показано, что параметры решётки идентифицированных фаз отличаются от стандартных значений. Это обусловлено неравновесностью и высокой динамичностью процесса синтеза и кристаллизации, сравнимых с процессами детонационного синтеза.

#### Литература:

1. Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана / М.П. Федотова, Г.А. Воронова, Е.Ю. Емельянова, Н.И. Радишевская, О.В. Водянкина // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, №. 8. – С. 1539-1543.
2. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency / B. Lee, J. He, R.P. Chang, M.G. Kanatzidis // Nature. – 2012. – Т. 485, №. 7399. – P. 486.
3. Photocatalytic and antimicrobial properties of surgical implant coatings of titanium dioxide deposited though cathodic arc evaporation / M. Lilja, J. Forsgren, K. Welch, M. Åstrand, H. Engqvist, M. Strømme // Biotechnology letters. – 2012. – Т. 34, № 12. – P. 2299-2305.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ  
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ  
И АЛЮМИНИЯ НА ТИТАН**

**А.В. Гириш, А.Е. Карманова, Т.С. Огнева,  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, n.girsh@mail.ru**

*В данной работе приведены результаты оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового, дюротрического и энергодисперсионного анализа интерметаллидных покрытий на титане марки ВТ6, полученных наплавкой порошка Ni<sub>3</sub>Al методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Образцы отличаются режимами наплавки, составом порошка и защитного флюса.*

*This paper presents the results of optical and electron scanning microscopy, X-ray diffraction, microhardness and EDX analysis of intermetallic coatings on the surface of Ti-6Al-4V alloy, formed by non-vacuum electron beam welding. The samples differ in the deposition modes, the composition of the Ni<sub>3</sub>Al powder and the protective flux.*

Титан и его сплавы широко применяются в таких областях как самоле-то- и ракетостроение, химическая и нефтяная промышленность. Этот материал обладает уникальным сочетанием свойств: высокая удельная прочность, низкая плотность, высокая коррозионная стойкость. Серьезным недостатком титана считаются низкие триботехнические свойства, однако поверхностное упрочнение титановых изделий позволяет использовать их в условиях интенсивного износа. Исследования показывают, что эффективным методом решения данной проблемы является нанесение износостойких покрытий. [1 – 3].

Целью данной работы являлось изучение микроструктуры и особенностей фазового состава пластин из титанового сплава ВТ6 с покрытиями, полученными методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка Ni<sub>3</sub>Al (для образцов № 1 – 4) и порошка Ti (для образца № 2). Электронно-лучевая обработка материалов осуществлялась в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Режимы наплавки, состав и плотность наплавляемого слоя и состав флюса представлены в таблице 1.



Таблица 1 – Режимы наплавки и состав наплавляемого слоя

№ образца	Состав порошковой насыпки	Состав флюса	Режим наплавки	Плотность порошковой насыпки
1	Ni <sub>3</sub> Al (5 г)	CaF <sub>2</sub> – 4 г LiF – 1 г	ток 27 мА скорость 15 мм/с	0,2 г/см <sup>2</sup>
2	Ti (1 г.) Ni <sub>3</sub> Al (4 г)	CaF <sub>2</sub> – 4 г LiF – 1 г	ток 27 мА скорость 15 мм/с	0,2 г/см <sup>2</sup>
3	Ni <sub>3</sub> Al (11,25 г.)	CaF <sub>2</sub> – 9 г LiF – 2,25 г	ток 22 мА скорость 10 мм/с	0,45 г/см <sup>2</sup>
4	Ni <sub>3</sub> Al (13,5 г)	CaF <sub>2</sub> – 7,2 г LiF – 1,8 г	ток 22 мА скорость 10 мм/с	0,45 г/см <sup>2</sup>

Микроструктура образцов исследовалась в поперечном сечении. Исследования проводились на оптическом микроскопе Axio Observer Z1m производства Carl Zeiss. В структуре полученных образцов наблюдаются несколько отличительных зон: 1 – интерметаллидное покрытие, 2 – зона термического влияния (ЗТВ), 3 – первоначальная структура основного материала (рисунок 1).



Рисунок 1 – Образец №2 в поперечном сечении: 1 – покрытие, 2 – ЗТВ, 3 – структура основного материала.

Дифракционные картины для рентгенофазового анализа были зарегистрированы на дифрактометре модели ARL X'TRA. Наиболее сильные отражения на рентгенограммах образцов соответствуют интерметаллидным фазам типа Ti<sub>3</sub>Al и Ti<sub>2</sub>Ni. Качественно фазовый состав всех образцов идентичен, однако, более высокая интенсивность пиков Ti<sub>2</sub>Ni в образцах 3 и 4 свидетельствует о повышенном содержании этой фазы в структуре покрытий, что подтверждается показателями микротвердости и результатами электронной микроскопии. Энергодисперсионный анализ показывает, что в этом случае происходит частичная замена ато-

мов в узлах решеток образованных фаз атомами Ni, Al и V. Это свидетельствует о том, что после расплавления порошка  $Ni_3Al$  и поверхности титановой подложки при обработке электронным лучом происходит образование новых интерметаллидных фаз на основе Ti.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и энергодисперсионный анализ производились на микроскопе EVO50 XVP производства Carl Zeiss. Результаты РЭМ показывают, что морфология образцов, полученных в различных режимах, значительно отличается, несмотря на одинаковый фазовый состав. Так в образцах 1 и 2 преобладает «плетеная» игольчатая структура, тогда как в образцах 3 и 4 наблюдается двухфазная структура с высокодисперсной игольчатой фазой и дендритными образованиями (рисунок 2).

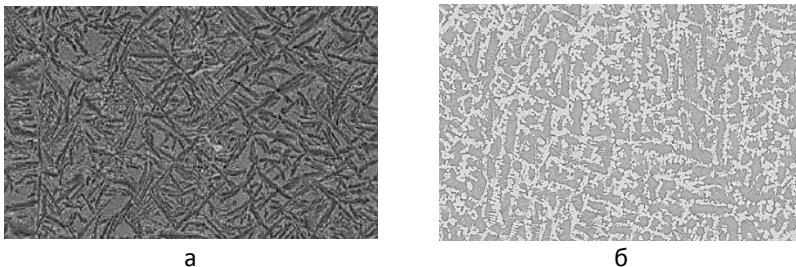


Рисунок 2 – РЭМ-анализ покрытий образца № 1 (а) и № 3 (б).

Прочностные свойства покрытий оценивались на основании дюрометрических испытаний. Измерения проводились на микротвердометре Wolpert Group 402MBD с нагрузкой 0,1 кг. Исследования показали, что микротвердость покрытия в 2 и 1,7 раза выше микротвердости подложки и составляет 600 HV для образцов 1 и 2 и 700 HV для образцов 3 и 4 соответственно. Разница объясняется повышенным содержанием фазы  $Ti_2Ni$  в образцах 3 и 4, которая имеет более высокую твердость, чем фаза  $Ti_3Al$  [4].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в результате вневакуумной электронно-лучевой наплавки происходит расплавление первоначальных материалов с последующим образованием интерметаллидных фаз на основе Ti.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант Президента № МК-5849.2018.3).*

Литература:

1. Металлография титановых сплавов [Текст] / Е. А. Борисова, Г. А. Бочвар, М. Я. Брун [и др.] ; под ред. С. Г. Глазунова, Б. А. Колачева. – Москва : Металлургия, 1980. – 446 с.
2. Влияние температуры нагрева на структуру и механические свойства материала, полученного искровым плазменным спеканием порошка ПН85Ю15 [Текст] / Л. И. Шевцова, И. А. Батаев, В. И. Мали, А. Г. Анисимов, Д. В. Лазуренко, Т. С. Самейцева // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2013. – № 4. – С. 35–42.
3. The Al-Ni-Ti System [Текст] / K.J. Lee, P. Nash Journal of Phase Equilibria Vol. 12 No. 5 1991, pp. 551–562
4. Chen, B., Xiong, H., Sun, B., Tang, S., Du, B., & Li, N. (2014). Microstructures and mechanical properties of Ti3Al/Ni-based superalloy joints arc welded with Ti–Nb and Ti–Ni–Nb filler alloys. Progress in Natural Science: Materials International, 24(4), 313–320. doi:10.1016/j.pnsc.2014.06.003

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ  
СТАЛИ 12Х18Н9Т С НАПЛАВКОЙ ИЗ КАРБИДА  
ВОЛЬФРАМА**

**П.А. Горбунова, Е.Г. Бушуева, Д.С.Овдина**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, gorbunova.pa@gmail.com**

*В работе рассматривается проблема изнашивания изделий из коррозионно-стойкой стали. Для повышения триботехнических свойств стали на поверхности изделия формируют покрытие из тугоплавких соединений, например, из порошка карбида вольфрама, методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. После проведения испытаний по оценке микротвёрдости, рентгенофазового анализа и металлографических исследований установлены режимы наплавки, позволяющие получить наиболее износостойкое покрытие.*

*This work is focused on a wear resistance problem of stainless steels products. The product is coated with high-melting compounds, for example tungsten carbide powder, by non-vacuum electron beam cladding. The cladding regimes for receiving the most wear resistant coating were determined after structural investigations, microhardness measurement and X-ray analysis of the obtained coatings.*

Изделия из стали 12Х18Н9Т, подвергающиеся во время эксплуатации трению об абразивные частицы, быстро выходят из строя. Эта сталь

характеризуется высокими показателями коррозионностойкости, дешевой, но низкой износостойкостью [1]. Одним из наиболее эффективных способов повысить износостойкость коррозионностойкой стали является формирование на её поверхности покрытия. Наносить покрытия возможно, применяя высокоэнергетические методы: лазерный, плазменный, электродуговой, электронно-лучевой [2, 3].

В данной работе применяется метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Он позволяет получать покрытия в воздушной атмосфере толщиной до нескольких миллиметров, при минимальном воздействии на основной металл, а также формировать покрытия на основе тугоплавких соединений [4].

Целью работы являлось формирование износостойкого покрытия методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. В работе в качестве материала основы использовали заготовки коррозионностойкой стали 12Х18Н9Т размером  $100 \times 50 \times 10$  мм. Упрочняющий материал - порошок карбида вольфрама (WC).

Частицы карбида вольфрама наплавлялись на сталь с различной величиной силы тока (22, 23 и 24 мА). Наплавка производилась в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6. Были проведены металлографические исследования образцов, рентгенофазовый анализ и оценка уровня микротвёрдости.

Дальнейшие исследования будут направлены на определение износостойкости сформированных однослойных покрытий и анализ целесообразности наплавления двуслойных покрытий.

#### Литература :

1. Дробяз Е. А., Кривеженко Д. С., Поляков И. А., Нагавкин С. Ю. Иванцовский В. В. Структура и свойства борсодержащих покрытий, наплавленных электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу. Материаловедение. Обработка металлов. – 2012 – №4 (57) – С. 83-85.
2. Хисамутдинов Р. М., Звёздин В. В., Хисамутдинов М. Р. Лазерная наплавка специальных порошков для повышения износостойкости зубьев фрезы. International journal of applied and fundamental research. – 2017 – №4 – С. 482-485.
3. Сенчишин В. С. Пулька Ч. В. Современные методы наплавки рабочих органов почвообрабатывающих и уборочных сельскохозяйственных машин. Автоматическая сварка. – 2012 – №9 – С. 48-54.

4. Полетика И. М., Голковский М. Г., Перовская М. В., Крылова Т. А., Салимов Р. А. Формирование покрытий двойного назначения методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Физическая мезомеханика. – 2006 - № 9 – С. 177-180.

## ТРАВЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ

**С.С. Койшыманова, Д.А. Гринько, И.А. Чистоедова,  
Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники,  
г. Томск, [symbat.05061997@mail.ru](mailto:symbat.05061997@mail.ru)**

*Научная статья посвящена процессу травления тонких пленок меди, в результате которого экспериментально был определен наиболее подходящий рецепт раствора из трех представленных, необходимый для проведения операции травления в процессе изготовления интегральных микросхем и структур на их основе. Из эксперимента было получено, что для травления пленок меди целесообразно использовать раствор  $H_2SO_4:HCl:HNO_3 = 50:1:50$ , так как при травлении в этом растворе боковой подтрав составил наименьшую величину и поверхность ситалловой подложки не была повреждена.*

*The scientific article is devoted to the process of copper thin film trawling, which resulted in experimentally determined the most suitable solution recipe of the three presented, necessary for etching operations in the process of manufacturing integrated circuits and structures based on them. From the experiment, it was found that for etching copper films it is advisable to use a solution  $H_2SO_4:HCl:HNO_3 = 50:1:50$ , since when etching in this solution, the lateral etching was the smallest value and the surface of the sital substrate was not damaged.*

Повышение параметров и качества продукции во всех областях промышленности невозможно без применения высококачественных исходных материалов. Электротехника, особенно электроника и микроэлектроника предъявляют наиболее высокие требования к используемым материалам. Материалы, применяемые при производстве элементов электронной техники, делятся по свойствам и назначению на следующие группы: проводниковые (для создания проводников, контактов, резисторов, металлизации элементов СБИС, СВЧ-микросхемы); полупроводниковые (для создания диодов, транзисторов, выпрямителей); диэлектрические (для создания конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей) [1-2].

Актуальность: В настоящее время при изготовлении приборов электронной промышленности активно используют легкоплавкие металлы, а именно медь. Медь в электронике является самым распространенным проводящим материалом. Ее применяют для изготовления металлизации элементов интегральных микросхем, токоведущих деталей приборов, анодов, магнетронов, для изготовления фольгированного диэлектрика – гетинакса – при производстве печатных плат. Главное преимущество меди – малое удельное сопротивление (меньше только у серебра). А также широкое применение данного материала в основном обусловлено особыми свойствами тонких пленок меди. Медь отлично выдерживает постоянные электрические нагрузки и к тому же отличается надежностью и долговечностью. Помимо всего прочего, этот металл характеризуется и высокой температурой плавления ( $T_{пл} = 1083,4$  °C), то есть данное свойство позволяет элементам из меди долгое время работать в нагретом состоянии [3].

Цель работы: Исследовать процесса травления тонких пленок меди в химических растворах, которые используются для получения металлизации элементов при изготовлении интегральных микросхем.

Методика эксперимента: Объектами исследования были ситалловые подложки, на которые методом термического испарения напылялась медь толщиной 150 нм. Для исследований были выбраны три рецепта травителей:  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  (2:1);  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{HNO}_3$  (50:1:50);  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  (1:4:2,5).

Технические условия процесса травления:

1. Операция травления медной пленки в растворе  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  (2:1) проводилось при следующих характеристиках:  $T = 22^\circ\text{C}$ , при влажности воздуха 18%, в течение 2 секунд.

2. Травление тонкой медной пленки в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{HNO}_3$  (50:1:50) проводилось при следующих условиях:  $T = 22^\circ\text{C}$ , при влажности воздуха 18%, в течение 5 секунд.

3. Процесс травления тонкой пленки меди в растворе  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$  (1:4:2,5) проводилось при следующих параметрах:  $T = 22^\circ\text{C}$ , при влажности воздуха 18%, в течение 7,5 минут.

Для оценки качества полученного после травления топологического рисунка на медной пластинке были проведены измерения бокового подтравла для каждого образца. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 3 – Оценка бокового подтрав для различных травителей

$H_2SO_4:HCl:HNO_3$				$HNO_3:H_2O$			
50:1:50				2:1			
$b_{тр}, мм$	$b_{ср.тр}, мм$	$\delta b, \%$	$x, мм$	$b_{тр}, мм$	$b_{тр ср}, мм$	$\delta b, \%$	$x, мм$
1,141	1,5	1,33	0,03	1,137	1,8	4,7	0,04
1,145				1,136			
1,147				1,143			
1,156				1,148			
1,163				1,152			

Анализ результатов: Опыты показали, что при травлении образцов в растворе  $HNO_3:H_2SO_4:H_2O$  (1:4:2,5) наблюдается полное стравливание поверхности медной пленки. Полученные результаты говорят о том, что использовать данный раствор при травлении пленок меди нельзя. Из таблицы 1 видно, что величина бокового подтрав в растворах  $HNO_3:H_2O$  (2:1) и  $H_2SO_4:HCl:HNO_3$  (50:1:50) отличается незначительно.

Топологическая структура элементов, полученная в слое меди после этапа травления, представлена на рисунке 1.

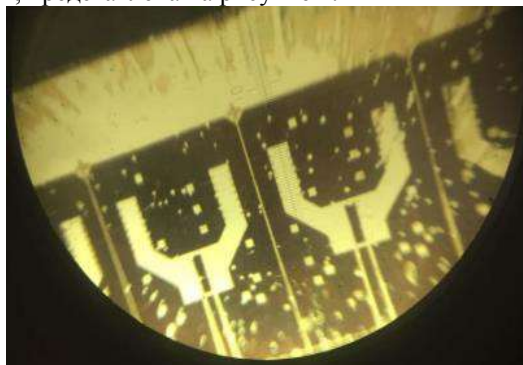


Рисунок 1 – Топологическая структура элементов в слое меди, полученная в слое меди

Рекомендации: Исследовательская работа показала, что наиболее удачным из выбранных растворов для травления пленок меди является рецепт  $H_2SO_4:HCl:HNO_3$  (50:1:50). При травлении в этом растворе боковой подтрав составил наименьшую величину, а также поверхность ситалловой подложки не была повреждена. Это говорит о том, что водный раствор соединения азотной кислоты является хорошим травителем

для пленок меди. Для того, чтобы получить четкий топологической рисунок элементов при травлении тонких пленок меди в растворе  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  (2:1) при технических условиях:  $T = 22^\circ\text{C}$  и влажности воздуха 18 %, необходимо увеличить время травления до 4 секунд.

Литература:

1. Капустин Ю.И. Травление оловянно металлорезиста с медных проводников печатных плат // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 15. – С. 16-18.
2. Абдуллаева Ф.А Смешанноамидные комплексы стеарата меди (II) // SCI-ARTICLE – 2014. - № 13.
3. Селективное травление меди в технологии анализа отказов ИМС с проводниками на основе меди / Р.А. Милованов, Е.А. Кельм, О.А. Косичкин, Н.А. Ляпунов // Нано- и микросистемная техника. – 2013. - № 11. – С. 30-32.

## **ВЛИЯНИЕ ДОЛИ НИОБИЯ В САМОФЛЮСУЮЩЕЙСЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НА СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НАПЛАВКОЙ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ, ВЫВЕДЕННЫМ В ВОЗДУШНУЮ АТМОСФЕРУ**

**А.С. Егорова, Т.А. Зимоглядова, В.С. Гусева, Е.А. Дробяз**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, egorova\_nastua@mail.ru**

*Методами оптической металлографии, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного, рентгенофазового анализа и дюротрии исследовано влияние доли легирующих компонентов в составе самофлюсующейся порошковой смеси на распределение, морфологию и размер тугоплавких частиц в матрице покрытий, полученных с использованием вневакуумной электронно-лучевой наплавки.*

*The influence of alloying components proportion in self-fluxing powder mixture on the distribution, morphology and size of refractory particles in the coatings obtained with non-vacuum electron beam surfacing were investigated by optical metallography, scanning electron microscopy, energy dispersive analysis, X-ray phase analysis and hardness measurements.*



При эксплуатации деталей, работающих в условиях воздействия абразивных частиц и при повышенных температурах, ответственной задачей является подбор материала. Увеличить срок службы стальных изделий можно с помощью формирования функциональных покрытий на их поверхности. Среди материалов, используемых для формирования покрытий, можно выделить самофлюсующиеся сплавы на никелевой основе. Они характеризуются высокой стойкостью к абразивному изнашиванию, что можно объяснить наличием в пластичной матрице твердых упрочняющих фаз: карбидов и боридов на основе хрома и никеля. Также данные сплавы являются стойкими к окислению за счет образования плотной оксидной пленки NiO на поверхности при воздействии высоких температур. Для улучшения механических характеристик поверхностных слоев применяется легирование самофлюсующихся сплавов различными карбидными и боридными соединениями переходных металлов. Твердые бориды на основе тугоплавких металлов (*Nb*, *Zr* и др.) более стойки против окисления на воздухе в температурах 600 – 1600 °С, чем соединения данных металлов с углеродом (карбиды) [1]. Равномерное распределение тугоплавких частиц по всему объему покрытия позволит значительно повысить эксплуатационные свойства детали с поверхностно-упрочненным слоем [2]. Формирование покрытий с использованием технологии электронно-лучевой наплавки позволяет получить равномерное распределение частиц твердой фазы в матрице сформированного слоя. Благодаря выводу электронного пучка в воздушную атмосферу есть возможность обрабатывать детали любых габаритов. Возможность работы вне вакуума делает ускоритель электронов более перспективным оборудованием для наплавки самофлюсующихся порошков [3].

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния доли легирующих компонентов в составе порошковой смеси на основе самофлюсующейся сплава на размер, объемную долю и распределение тугоплавких частиц в матрице покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. В качестве основного металла использовали пластины из низкоуглеродистой стали 20 размером 50×100×10 мм. В качестве наплавляемого материала использовали промышленный самофлюсующийся сплав марки ПН77Х15СЗР2 (77 % *Ni*, 15 % *Cr*, 3 % *Si*, 2 % *B*, 3 % *Fe*), с добавлением 5, 10, 15, 35 и 40 мас. % смеси Nb-B. Наплавка покрытий осуществлялась на ускорителе электронов типа ЭЛВ-6 в Институте ядерной физики СО РАН при токе – 25 мА и скорости – 15 мм/с.

Полученные покрытия исследовались на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer 10m при увеличениях в диапазоне от 50 до 1000 крат, а также на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP в режиме вторичных и обратно рассеянных электронов диапазоне увеличений до 10 000 крат. Перед исследованием структуры поверхность образцов подвергалась травлению смесью азотной и соляной кислот с добавлением хлорида железа. Травление осуществляли путем окунания образца в емкость с химическим раствором. Для оценки фазового состава использовали рентгеновский  $\theta$ - $\theta$  дифрактометр ARL X'TRA. Измерение микротвердости покрытий производилось с использованием прибора Wolpert Group 402 MVD. Нагрузка на алмазный индентор составляла 0,98 Н.

Металлографические исследования показали, что при увеличении содержания легирующих элементов объемная доля тугоплавких частиц возрастает. В низколегированных образцах включения формируются в виде многоугольников правильной формы размером не более 5-7 мкм и располагаются по всему объему покрытия. Увеличение степени легирования приводит к изменению формы, размера и объемной доли включений. Так, на рисунке 1 видно, что в покрытии, полученном при наплавке 35 % смеси (Nb-B) в сочетании с самофлюсующимся порошком были сформированы двухкомпонентные частицы, средний размер которых составляет 20-30 мкм. В центре частица отличается дендритным строением. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что для всех покрытий характерно наличие основной фазы  $\gamma$ -(Ni, Fe), а также твердых фаз на основе железа ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ), хрома ( $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) и ниобия ( $\text{Nb}_4\text{C}_3$ ,  $\text{NbB}_2$ , NbC). Согласно литературным данным [4] фаза NbC кристаллизуется из расплава при 3500 °С, а фаза  $\text{NbB}_2$  при 3000 °С. Таким образом, вероятно, первым из расплава выделился карбид ниобия NbC, растущий в форме дендритов до момента, когда температурные условия стали благоприятными для кристаллизации диборида ниобия  $\text{NbB}_2$ . В последнюю очередь происходила кристаллизация железоникелевой матрицы, обладающей наиболее низкой температурой кристаллизации (~1430 °С).

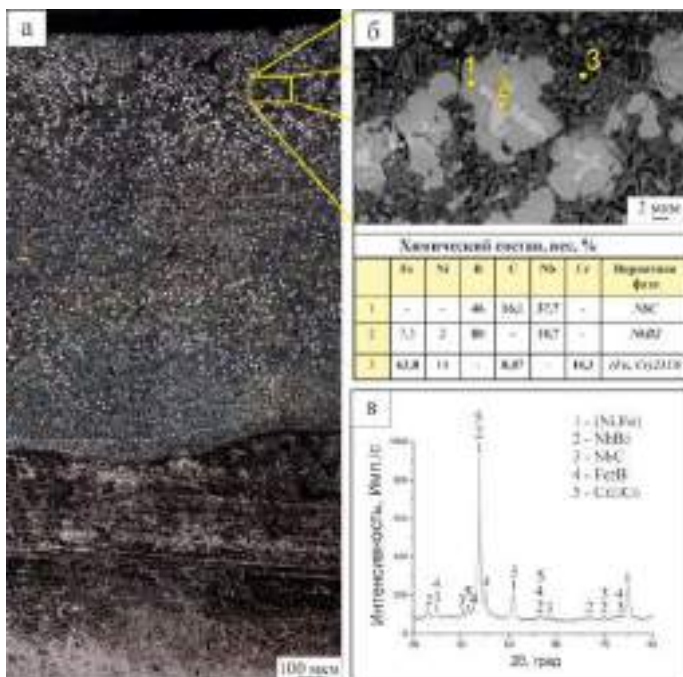


Рисунок 1 – Результаты исследований поверхностного слоя, полученного при наплавке самофлюсующегося порошка, легированного 35 % (Nb-V) электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу: а - структура поперечного сечения поверхностно-упрочненного материала; б - результаты микрорентгеноспектрального анализа покрытия; в – рентгенограмма покрытия.

ДюрOMETрические исследования показали, что введение в самофлюсующийся сплав 5, 10 и 15 % ниобия в сочетании с бором незначительно сказывается на уровне микротвердости наплавленных слоев (400-550 HV). В высоколегированных образцах микротвердость в среднем составляла 800 HV, а в некоторых точках достигала 1200 HV, что связано с попаданием индентора в твердую фазу на основе ниобия.

На основании проведенных исследований, а также опираясь на литературные данные [2,4], можно сделать вывод о том, что наличие в наплавленных покрытиях тугоплавких соединений на основе ниобия

положительно скажутся на уровне жаростойкости полученных материалов.

*Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.*

Литература:

1. *Аппен А. А.* Температуроустойчивые неорганические покрытия. – Л.: Химия 1967. – 144 с.
2. *Стормс Э., Башлыков С. Н.* Тугоплавкие карбиды: Пер. с англ. – Атомиздат, 1970. – 304 с.
3. *Полетика И. М.* и др. Формирование упрочняющих покрытий наплавкой в пучке релятивистских электронов //Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8. – №. 5. – С. 29-41.
4. *Самсонов Г. В.* Бор: его соединения и сплавы. – Изд-во Академии наук Укр. ССР, 1960. – 386 с.

## **ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА Ti+V<sub>4</sub>C МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

**А.А. Жойдик, М.К. Тютюнькова, Е.Е. Корниенко**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, sashzhoidik@gmail.com**

*Проведен литературный обзор по теме. Целью работы является формирование борида титана в процессе электроискрового плазменного спекания смеси порошков Ti и V<sub>4</sub>C. На основе данных иностранной литературы выбраны состав порошковой смеси и режимы ЭПС.*

*The literature review was carried out. The goal of this research work is to get titanium boride through spark plasma sintering of Ti and V<sub>4</sub>C powders. According to data from foreign papers, powder composition and parameters of SPS were chosen.*

В настоящее время машиностроение развивается быстрыми темпами, в связи с чем возрастают требования к материалам для производства машин и оборудования. Узлы и детали машин подвергаются износу в процессе работы, поэтому для обеспечения надежности необходимо подбирать материалы, которые обладают повышенной твердостью и износостойкостью. Карбид бора V<sub>4</sub>C выступает как перспективный ма-

териал для изготовления деталей и узлов машин, подвергающихся износу, благодаря тому, что обладает высокой твердостью и температурой плавления (2450 °С) и низкой плотностью (2,52 г/см<sup>3</sup>). Однако сложно получить монолитное изделие из карбида бора, обладающее низкой пористостью. Это связано с низкой пластичностью и низкой самодиффузией В<sub>4</sub>С, вызванной наличием сильной ковалентной связи внутри кристалла.

Использование связующих добавок является одним из способов получения плотных изделий из карбида бора. С другой стороны, добавление связующей фазы может вызвать значительное снижение твердости изделия из В<sub>4</sub>С. Чтобы избежать этого, необходимо подобрать связующее, в результате реакции с которым карбид бора образовывал бы твердые фазы. Таким связующим может быть титан, обладающий относительно низкой температурой плавления (1668 °С) и плотностью (4,5 г/см<sup>3</sup>). Согласно диаграмме состояния, титан образует с карбидом бора твердую фазу борид титана. Анализ литературы показал, что за рубежом активно изучается формирование боридов титана путем спекания смесей коммерческих порошков В<sub>4</sub>С и Тi методом электроискрового плазменного спекания [1-5].

Электроискровое плазменное спекание (ЭПС) является современным методом получения объемных образцов, который заключается в том, что исходный порошок спекают в графитовом тигле под давлением путем пропускания через частицы порошка импульсов электрического тока. По сравнению с другими методами компактирования, достоинствами метода ЭПС являются короткое время спекания и быстрый нагрев и охлаждение, за счет чего удается получить образцы с малым размером зерна.

К сожалению, в отечественной литературе встречается ограниченное число работ, посвященных данной теме. Данные зарубежных авторов о составах порошковых смесей и режимах ЭПС позволяют изучить возможность получения боридов титана из отечественных порошков тем же методом спекания.

Целью данной работы является формирование боридов титана в процессе электроискрового плазменного спекания смеси, содержащей 70 % вес. Тi и 30 % вес. В<sub>4</sub>С в качестве исходного материала. Порошковая композиция была получена смешиванием в шаровой мельнице. Образцы будут получены по следующему режиму ЭПС: температура – 1600 °С, давление – 60 МПа, время – 5 минут.

Литература:

1. Size effect of  $B_4C$  particles on metallurgical reaction and resulting tensile properties of Ti matrix composites by in-situ reaction from Ti- $B_4C$  system under a relatively low temperature / Lei Jia, Shu-feng Li, Hisashi Imai, Biao Chen, Katsuyoshi Kondoh // Materials Science and Engineering: A. – 2014. – Vol. 614. – P. 129-135. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.020>.
2. Strengthening behavior of in situ-synthesized (TiC-TiB)/Ti composites by powder metallurgy and hot extrusion / Shufeng Li, Katsuyoshi Kondoh, Hisashi Imai, Biao Chen, Lei Jia, Junko Umeda, Yabo Fu // Materials and design. – 2016. – Vol. 95. – P. 127-132. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.092>.
3. Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB / Shufeng LI, Katsuyoshi Kondoh, Hisashi Imai, Biao Chen, Lei Jia, Junko Umeda // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Vol. 628. – P. 75-83. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.033>.
4. Stability of strengthening effect of in situ formed  $TiC_p$  and  $TiB_w$  on the elevated temperature strength of  $(TiC_p + TiB_w)/Ti$  composites / Lei Jia, Biao Chen, Shu-feng Li, Hisashi Imai, Makoto Takahashi, Katsuyoshi Kondoh // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. - Vol. 614. – P. 29-34. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.094>.
5. Densification and microstructural studies of titanium-boron carbide ( $B_4C$ ) powder mixture during spark plasma sintering / V.S. Balaji, S. Kumaran // Powder Technology. – 2014. – Vol. 264. – P. 536-540. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.050>.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ

**Е.Д. Зыкова, И.С. Лаптев, В.И. Квашнин, Д.В. Лазуренко**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, katt333@yandex.ru

*В данной работе методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей были получены интерметаллидные покрытия на основах из технически чистого титана. Методом световой микроскопии была исследована структура покрытий, проведены испытания на стойкость к окислению и выявлено влияние фазового состава покрытий на показатели жаростойкости.*

*In this work intermetallic coatings based on technically pure titanium were obtained by the method of non-vacuum electron beam cladding of powder mixtures. The structure of the coatings was investigated by optical microscopy, tests for resistance to oxidation were carried out, and the influence of the phase composition of the coatings on heat resistance was revealed.*

Сплавы на основе титана находят широкое применение в таких отраслях промышленного производства, как авиа- и ракетостроение, химическое машиностроение, морское судостроение. Широкое применение титана обусловлено комплексом его свойств, среди которых следует обратить особое внимание на низкую плотность, высокую механическую прочность и коррозионную стойкость. Однако в условиях работы при повышенных температурах титан малоприменим, вследствие его активного взаимодействия с газами атмосферы [1]. Решением данной проблемы является нанесение жаростойких покрытий на основе химических соединений титана и алюминия. Они сочетают в себе такие свойства, как высокая твердость, жаропрочность и жаростойкость и являются перспективными материалами для различных отраслей производства [2]. Однако, алюминиды титана характеризуются низкой пластичностью, которую можно повысить путем легирования Nb, Mo, Ta, Cr, Mn, Hf, V, W и Zr. Также ниобий повышает стойкость TiAl сплавов к окислению, так как повышает термодинамическую активность Al по сравнению с Ti, способствуя тем самым образованию устойчивого защитного слоя  $Al_2O_3$  на поверхности [3].

Цель данной работы заключается в исследовании структуры и свойств покрытий на основе алюминидов титана, легированных ниобием, полученных методом электронно-лучевой наплавки.

Покрытия наносились на технически чистый титан, из которого были вырезаны образцы габаритных размеров: 100x50x9,6 мм. На заготовки укладывались смеси порошков алюминия, титана, ниобия и флюса, взятые в различных соотношениях. Режимы электронно-лучевой наплавки приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Режимы электронно-лучевой наплавки интерметаллидных покрытий на титан и элементный состав сформированных слоев

Образец		Весовая доля элемента в исходной насыпке, г				Насыпная масса, г/см <sup>2</sup>	Ток пучка, мА	Скорость перемещения образца, мм/с
№	Обозначение	Ti	Al	Nb	LiF (флюс)			
1	Ti-48Al-2Nb	12	33	5	50	0,45	20	10
2	Ti-46Al-8Nb	5	28	17	50			
3	Ti-43Al-14Nb	0	24	27	49			
4	Ti-40Al-20Nb	0	20	34	48			

Металлографические исследования образцов были выполнены на микроскопе Carl Zeiss Axio Observer Z1m в режиме дифференциально-интерференционного контраста. Подготовка образцов осуществлялась по стандартной методике, включающей шлифовку и полировку поверхностей микрошлифов. С помощью ускорителя *PETRA III* проводилась оценка фазового состава. Съемка проводилась в режиме «на просвет» при следующих режимах: энергия излучения – 100 кэВ, длина волны – 0,124 Å. Полученные кольцевые рентгенограммы были преобразованы в одномерные рентгенограммы. Уровень микротвердости определялся с помощью микротвердомера Wolpert Group 402 MVD. Для исследования кинетики окисления был проведен термогравиметрический анализ покрытий, отрезанных от материала основы. Испытания проводились при нагреве до 900 °С с выдержкой в течение 6 часов. Скорость нагрева составляла 25 °С/мин; изменение массы образца фиксировалось каждую секунду.



Результаты оптической металлографии для образцов Ti-46Al-8Nb, Ti-43Al-14Nb и Ti-40Al-20Nb представлены на рисунке 1. Средняя толщина покрытий составила 1-2 мм. Снимки свидетельствуют о том, что в сформированных покрытиях отсутствуют такие дефекты, как трещины и поры, наплавленные слои характеризуются хорошей адгезией к основе, граница между покрытием и основой ровная.

Анализ рентгенограмм показал, что покрытие Ti-48Al-2Nb состояло из таких фаз, как  $Ti_3Al$ ,  $Ti_{0,5}Nb_{0,167}Al_{0,333}$ , а также в небольшом количестве TiO. В покрытии Ti-46Al-8Nb были обнаружены такие фазы, как  $Ti_3Al$ ,  $Ti_3Nb_{0,75}Al_{2,25}$  и TiO. В образце Ti-43Al-14Nb в наплавляемой смеси отсутствовал порошок титана, однако, в процессе наплавки расплавляется материал основы и происходит разбавление им наплавочной смеси. В данном покрытии были обнаружены следующие фазы:  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Nb_{0,75}Al_{2,25}$  и Nb. В покрытии состава Ti-40Al-20Nb были обнаружены такие фазы, как  $Ti_4Nb_3Al_9$  и Ti. Основой таких трехкомпонентных соединений, как  $Ti_3Nb_{0,75}Al_{2,25}$ ,  $Ti_{0,5}Nb_{0,167}Al_{0,333}$  и  $Ti_4Nb_3Al_9$  является интерметаллид  $\gamma$ -TiAl.

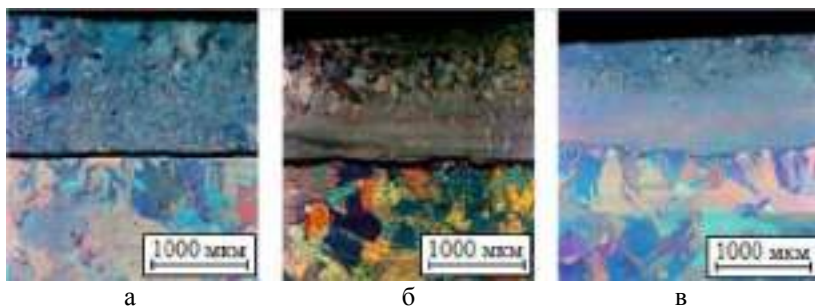


Рисунок 1 – Результаты оптической металлографии: а) Ti-46Al-8Nb; б) Ti-43Al-14Nb; в) Ti-40Al-20Nb.

Оценку уровня микротвердости проводили с нагрузкой 100 г (10 Н) на алмазный индентор. Измерения показали, что средняя микротвердость титановой основы составляет 150 HV, в то время как микротвердость покрытий варьируется в диапазоне от 445 до 537 HV.

Результаты испытаний на стойкость к окислению показали, что все полученные покрытия обладали более высокой стойкостью к окислению по сравнению с технически чистым титаном. Активное окисление начинает происходить при температуре свыше 800 °С. Стойкость к окислению зависит от содержания ниобия в исходной насыпке, и показатели

улучшаются с увеличением содержания ниобия. Среди анализируемых материалов наилучший результат, т.е. наименьший прирост массы, был зафиксирован для образца Ti-40Al-20Nb, что обусловлено наличием фазы  $Ti_4Nb_3Al_9$  и большим содержанием ниобия в образце.

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка смесей порошков алюминия, титана и ниобия позволяет сформировать массивные интерметаллидные покрытия на заготовках из титановых сплавов. Фазовый состав покрытий зависит от объема легирующих элементов в исходной насыпке. Испытания на стойкость к окислению показали, что наилучшей стойкостью к окислению обладает образец Ti-40Al-20Nb с наибольшим содержанием ниобия.

Литература:

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС-МАТИ. 2009. 520 с.
2. Sauthoff G., Intermetallics, VCH, Weinheim, 1995. P. 165.
3. Kim Y-W. Strength and ductility in TiAl alloys // Intermetallics, 1998. Vol. 6. – P. 623 – 628.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

**И.В. Иванов, А.А. Батаев**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, i.ivanov@corp.nstu.ru**

*В работе с использованием классических и модифицированных методов профильного анализа были проанализированы уширения и определен ряд структурных параметров титана при его пластической деформации. Определены структурные изменения, проходящие в титане при его пластической деформации.*

*In the work, using the classical and modified methods of profile analysis, broadenings were analyzed and a number of structural parameters of titanium were determined during its plastic deformation. The structural changes occurring in titanium during its plastic deformation are determined.*

Титановые сплавы находят широкое применение практически во всех областях современной промышленности благодаря их высокой

коррозионной стойкости, низкой плотности и ряда необходимых механических свойств [1-3]. Для придания необходимых свойств материалы, как правило, подвергают интенсивной пластической деформации [4]. Например, пластически деформированный титан используется как биологически совместимый материал для изготовления имплантатов, т.к. после пластического деформирования он обладает высокой прочностью, биологической совместимостью и низкой жесткостью [5-6]. Однако в то же время для материалов, подвергнутых пластической деформации, характерно повышенное содержание дефектов кристаллического строения [7], что может сказаться на их химической стойкости.

Наиболее распространёнными косвенными методами исследования структуры поликристаллических материалов является методы, основанные на рентгеноструктурном анализе. Согласно классической теории, профильный анализ дифракционных максимумов позволяет получить информацию о параметрах кристаллической решетки, степени ее искажения, а также о размерах кристаллитов. Однако использование модифицированных методов, основанных на дислокационной теории позволяет исследовать структуру материала на глубочайшем уровне и получить также информацию о дислокационном строении материалов. Модифицированные методы в первую очередь были разработаны для упруго анизотропных материалов, для которых применение классических методов структурного анализа рентгеновским методом приводит к большому разбросу значений.

В данной работе исследовались наноструктурные и дислокационные превращения, протекающие в  $\alpha$ -Ti при его пластической деформации. Выявлялись основные различия и преимущества между косвенными методами структурного анализа материалов, основанными на дифракции синхротронного излучения. Кроме того, были измерены некоторые свойства материалов и определена корреляция между прошедшими структурными превращениями и изменениями некоторых свойств.

С использованием классических и модифицированных методов профильного анализа были проанализированы уширения и определен ряд структурных параметров титана при его пластической деформации (Рис. 1).

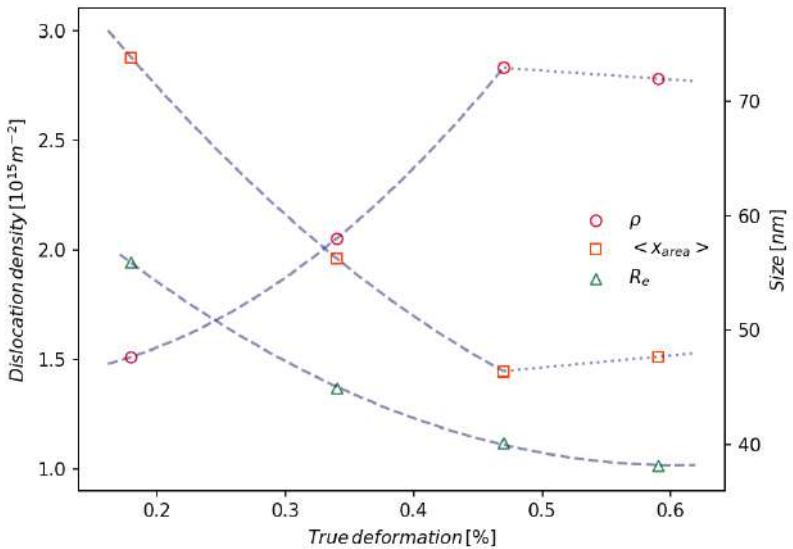


Рис. 1. Изменения плотности дислокаций, средних размеров кристаллитов и области упругих искажений дислокаций в зависимости от степени деформации.

С использованием модифицированного метода Вильямсона-Холла, было обнаружено, что при холодной деформации доминирующей плоскостью скольжения дислокаций является плоскость  $\langle h_a \rangle$ , однако при повышении степени деформации происходит уменьшение ее активности и повышение активностей плоскостей  $\langle h_c \rangle$  и  $\langle h_{c+a} \rangle$  (Рис. 2).

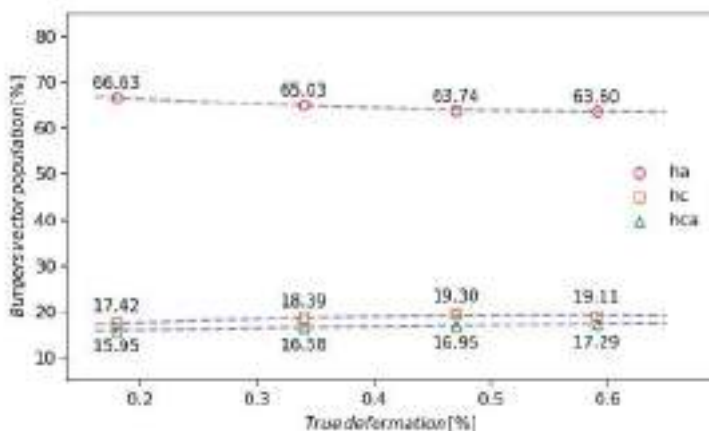


Рис. 2. Изменение доли дислокаций в каждой из трех основных систем скольжения в процессе пластической деформации.

Использование метода модифицированного Варрен-Авербаха позволило определить изменения плотности дислокаций и размеров кристаллитов в процессе холодной пластической деформации. Было показано, что при повышении степени деформации до 47% происходит рост плотности дислокации и уменьшения размеров кристаллитов, однако на этапе повышения степени деформации до 59% происходит обратное. Это указывает на наличие процессов рекристаллизации на данном шаге из-за высокой температуры при прохождении процесса пластической деформации. Полученные структурные результаты полностью коррелируют с существующими моделями упрочнения, а также коррозионной стойкости материалов.

#### Литература:

1. Roy M. MgO-doped tantalum coating on Ti: microstructural study and biocompatibility evaluation // ACS applied materials & interfaces. - 2012. - Vol. 4, N 2 - P. 577-580.
2. S. Prasad, M. Ehrensberger, M. P. Gibson, H. Kim, E. A. Monaco Bi-omaterial properties of titanium in dentistry // Journal of Oral Biosciences. - 2015. - Vol 57, N 4. - P.192-199.
3. J. J. Gutierrez Moreno, M. Bonisch, N. T. Panagiotopoulos, M. Calin, D. G. Papageorgiou, A. Gebert, J. Eckert, G. A. Evangelakis, C. E. Lekka Ab-

initio and experimental study of phase stability of TiNb alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 696, N 5. - P. 481–489.

4. V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, I. V. Alexandrov, T. C. Lowe, R. Z. Valiev Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – Vol. 299, N 1-2. - P. 59–67.

5. M. Hoseini, P. Bocher, A. Shahryari, F. Azari, J. A. Szpunar, H. Vali On the importance of crystallographic texture in the biocompatibility of titanium based substrate // Journal of Biomedical Materials Research. – 2014. - Vol. 102, N 10. - P. 3631–3638.

6. A. Panigrahi, B. Sulkowski, T. Waitz, K. Ozaltin, W. Chrominski, A. Pukenas, J. Horky, M. Lewandowska, W. Skrotzki, M. Zehetbauer Mechanical properties, structural and texture evolution of biocompatible Ti–45Nb alloy processed by severe plastic deformation // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2016. – Vol. 62. - P. 93–105.

7. H. Parvin, M. Kazeminezhad Two-internal variable thermodynamics modelling of severe plastic deformation: dislocation and flow stress evolutions // Materials Science and Technology. – 2015. - Vol. 31, N 14. - P. 1788–1793.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $Ni_3Al$ , ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ, ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ**

**И.С. Иванчик, В.В. Самойленко, А.А. Батаев**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [ivan\\_ilija@ngs.ru](mailto:ivan_ilija@ngs.ru)**

*Методом растровой электронной микроскопии были проведены исследования поверхности интерметаллида  $Ni_3Al$  после испытаний на коррозионную стойкость. Материал был получен электроискровым плазменным спеканием порошков никеля и алюминия с предварительной механической активацией и без нее. Установлено значение скорости коррозии для спеченного интерметаллида  $Ni_3Al$ . Коэффициент коррозии соединения составляет  $\sim 0,9$  мм / год. Для образцов с предварительной механической активацией коррозия развивается равномерно по всей площади поверхности.*

*The surface of the  $Ni_3Al$  intermetallic compound after testing for corrosion resistance was investigated using by scanning electron microscopy method. The materi-*

*al was obtained by spark plasma sintering of nickel and aluminum powders with and without preliminary mechanical activation. The corrosion rate of the sintered Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound has been established. The corrosion coefficient of the compound is about 0.9 mm/year. Corrosion for samples with preliminary mechanical activation develops uniformly over the entire surface area.*

Соединение Ni<sub>3</sub>Al является основой современных высокотемпературных сплавов и в перспективе может быть использовано в качестве самостоятельного материала, предназначенного для работы в экстремальных условиях тепловых и силовых нагрузок [1, 2]. Одним из сравнительно новых методов получения материалов на основе интерметаллидов, в том числе алюминидов никеля, является электроискровое плазменное спекание (SPS). Данный метод спекания характеризуется быстрым повышением температуры, короткой продолжительностью процесса и равномерным нагреванием спекаемых частиц. Применение SPS позволяет сохранить мелкозернистую структуру материала. Для формирования мелкозернистой структуры успешно применяют предварительную механическую активацию [3-5].

Следует отметить, что работ, посвященных изучению прочностных свойств материалов, полученных методом SPS, достаточное количество. Однако очень мало работ, направленных на исследование коррозионной стойкости материалов на основе алюминидов никеля, полученных данным методом [6, 7]. В связи с этим целесообразно проводить комплексные исследования микроструктуры и свойств материалов на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, полученных методом SPS.

Цель данной работы заключалась в получении интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al методом SPS с предварительной механической активацией исходных порошков и без нее и исследовании его структурных особенностей после испытаний на коррозионную стойкость.

В качестве исходных материалов были использованы порошки карбонильного никеля марки ПНК-1Л5 (99,85 % Ni) и алюминия марки ПА-4 (98 % Al). Предварительную механическую активацию (МА) смесей проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с центробежным ускорением шаров равным 40 g. Электроискровое плазменное спекание образцов проводили на установке Labox-1575. Спекание порошковой смеси осуществляли при температура спекания равной 1100 °С, и времени выдержки - 5 мин. Более подробно о проведении экспериментов и выборе режимов спекания описано в предыдущих работах.

Коррозионную стойкость спеченных материалов оценивали по весовому методу в растворе 5% -ной серной кислоты. Раствор кислоты

нагревали до 50 °С. Испытания были проведены в течение 5 часов. Скорость коррозии спеченных материалов сравнивали с коммерчески чистыми компонентами, в качестве которых выступали алюминием и никелем (полученными SPS).

Анализ проведенных экспериментов показал, что наибольшее значение скорости коррозии было характерно образцу из алюминия, и составляло 5,6 мм / год. Наименьшее значение скорости коррозии было установлено для интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al. Коэффициент коррозии такой композиции составлял ~ 0,9 мм / год. Погружение образца из никеля в аналогичных условиях указывает на более высокий по сравнению с алюминием уровень коррозионной стойкости материала. Растворение металла под действием среды происходило со скоростью 1,4 мм / год. Следует отметить, что зависимость коэффициента коррозии от дополнительной механической активации порошковых смесей до спекания не наблюдалась. Отличие заключается в характере коррозионного повреждения.

После коррозионных испытаний поверхность исследуемых материалов анализировали с использованием методов сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что алюминий подвергается общей коррозии. Для образцов никеля и Ni<sub>3</sub>Al после механической активации порошков сохраняются следы истирания на стадии приготовления. Для образцов с предварительной механической активацией коррозия развивается равномерно по всей площади поверхности. Исключение механической активации порошковых смесей на начальных стадиях приводит к избирательному травлению материала в растворе, что объясняется отсутствием равномерного распределения частиц в порошковой смеси.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00436.*

#### Литература:

1. Jozwik P., Polkowski W., Bojar Z. Applications of Ni<sub>3</sub>Al based intermetallic alloys - current stage and potential perceptivities // Materials – 2015. – Vol. 8. – P. 2537-2568. – doi: 10.3390/ma8052537.

2. Шевцова Л.И. Структура и механические свойства интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, полученного по технологии искрового плазменного спекания механически активированной порошковой смеси // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2014. – № 3 (64). – С. 21-27.



3. Hulbert M., Anders A., Dudina D. The absence of plasma in “spark plasma sintering” // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104. – P. 118–125. - doi: <https://doi.org/10.1063/1.2963701>.

4. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions / U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir // Materials science and Engineering. - 2005. – Vol. 394. – P. 139–148. - doi: 10.1016/j.msea.2004.11.019.

5. The effect of preliminary mechanical activation on the structure and mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al+B material obtained by SPS / L.I. Shevtsova, A.A. Bataev, V.I. Mali, M.A. Esikov, V.V. Sun Shin Yan, D.A. Nemolochnov, T. A. Zimoglyadova // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 743. – P. 19-24. – doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.743.19.

6. The corrosion behavior of Ni<sub>3</sub>Al/Ni<sub>3</sub>V two-phase intermetallic compounds in various acidic solutions / G. Priyotomo, H. Momono, S. Wagle, K. Okitsu, A. Iwase, Y. Kaneno, R. Nishimura, T. Takasugi // International Journal of Corrosion. – 2012. – Vol. 2012. – Art. 626240 (6 p.). - doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/626240>.

7. The corrosion behavior of Ni<sub>3</sub>(Si,Ti) intermetallic compounds with Al, Cr, and Mo in various acidic solutions / G. Priyotomo, S. Wagle, K. Okitsu, A. Iwase, Y. Kaneno, R. Nishimura, T. Takasugi // Corrosion Science. – 2012. – Vol. 60. – P. 10-17. - doi: 10.1016/j.corsci.2012.04.017.

## **ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ У8А ПРИ ЭКОНОМЛЕГИРОВАНИИ ВАНАДИЕМ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА**

**А.Е. Иорх, К.А.Скороход, А.А.Никулина**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [fronghlite@mail.ru](mailto:fronghlite@mail.ru)**

*Основным объектом исследований являлись микролегированные образцы, полученные вакуумно-дуговым переплавом стали марки У8А и ванадия марки ВНМ-0. Для защиты расплавленного сплава от воздействия атмосферных газов использовали атмосферу аргона. В работе использовались методы световой металлографии, а также оценки микротвердости по методу Виккерса. Структурные исследования показали, что карбонитридные частицы ванадия равномерно распределены по телу зерна, а не по границе бывших аустенитных*

зерен. Микротвердость полученных образцов значительно выросла по сравнению с исходной в четыре раза, при 0,8 % ванадия.

*The main object of research was micro-alloyed samples obtained by vacuum arc remelting of steel with 0.8% carbon and vanadium grade VNM-0. To protect the melt from the effects of atmospheric gases used an argon atmosphere. We used the methods of light metallography, as well as microhardness estimates by the Vickers method. Structural studies have shown that vanadium carbonitride particles are evenly distributed throughout the body of the grain, and not along the border of the former austenitic grains. The microhardness of the obtained samples significantly increased compared to the initial to four times, with 0.8% vanadium.*

В современном мире одним из самых важных элементов в области микролегирования является ванадий. Такой спрос к ванадию в данной области обусловлен эффективностью воздействия даже малого количества легирующего элемента (< 1 %) на увеличении эксплуатационных свойств. С точки зрения производства, экономлегирование ванадием выгодно, так как применение ванадийсодержащих сталей вместо углеродистых увеличивает срок эксплуатации литых деталей на 20-30%, при этом снижая металлоемкость. Это обусловлено тем, что ванадий является одним из самых активных карбидообразующих элементов [1].

Карбидные включения вызывают сильное измельчение структуры стали и способствуют замедлению роста зерна при нагреве. Добавка ванадия нейтрализует в стали вредное действие водорода, являющегося причиной образования в ней флокенов [2].

Также очень важно отметить, что ванадий способствует образованию легко растворимых карбонитридов. Данная особенность переводит азот из разряда вредной примеси в легирующий элемент. В присутствии этих двух элементов возрастает дисперсионное твердение и уменьшается размер зерен [3].

Формирование высококачественных легированных железуглеродистых сплавов является актуальной проблемой современного материаловедения. Перспективным методом получения микролегированных сталей является вакуумно-дуговой переплав.

Достоинства этого метода заключаются в нулевом окислении переплавляемого металла, отсутствии контакта металла с керамическими материалами, возможности гибкой регулировки параметров нагрева. Слитки, полученные после вакуумно-дугового переплава, имеют высококачественную поверхность. Эта технология позволяет получать высококачественные легированные сплавы, а также упростить операцию легирования, обеспечивает качественный переплав основы и легирующих элементов.

Целью работы является установление закономерностей формирования структуры и свойств микролегированной ванадием стали.

Образцы были получены в кафедре «Материаловедение в машиностроении» НГТУ в лабораторной печи вакуумно - дугового переплава с нерасходуемым электродом Arc Melter System AM. Смесь исходных материалов помещаются в кристаллизатор, после чего рабочая камера герметично закрывается и вакуумируется. В качестве защитной атмосферы используется аргон.

В качестве шихтовых материалов использовались ванадий марки ВМ-0 и углеродистая сталь марки У8А. Полученные образцы подвергали термической обработки, которая заключалась в отпуске при температуре 560 °С. Обработка выполнялась для снятия внутренних напряжений и для лучшего распределения легирующих элементов

Снимки структуры исходной стали У8А выплавляемой в вакуумно-дуговой печи с нерасходуемым электродом Arc Melter System AM представлен на рисунке 1



Рисунок 7-Исходная структура стали У8А: а) до травления б) после травления

Микролегирование стали У8А ванадием приводит к образованию карбидов и нитридов (или карбонитридов). Установлено, что форма включений зависит от их природы, а также от температуры их плавления по сравнению с кристаллизацией стали.

Формирования включений из жидкой стали в твердом виде приобретают ту кристаллическую форму, которая характерна для данного вещества. Таким образом, карбиды и нитриды (карбонитриды) ванадия имеют вид хорошо организованных кристаллов с явно выраженными гранями и углами. Обнаруженные в структуре легированных образцов частицы правильной формы являются преимущественно карбонитридами или нитридами, включения неправильной формы – карбидами [4]. Снимки травленных образцов представлены на рисунке 2.

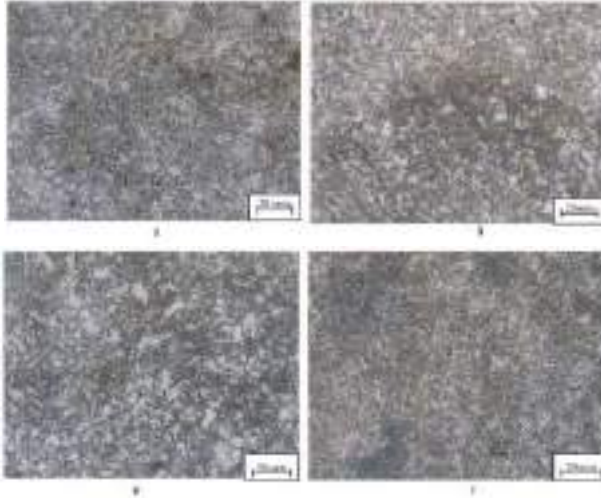


Рисунок 2- Сталь У8А легированная ванадием после травления с различным содержанием ванадия а) 0,1% V б)0,3 V в).0,5% V г). 0.8% V

Для получения данных о влиянии количества легирующего элемента на твердость были произведены дюрометрические исследования. Нагрузка на индентор составляла 0,1Н. На образец приходилось пять дорожек, по пятнадцать уколов. Результаты этих измерений представлены на рисунке 3.

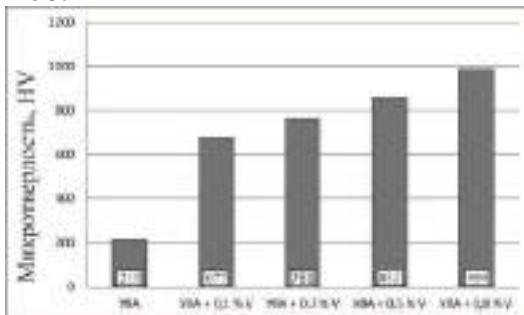


Рисунок 3-Микротвердость исследуемых образцов, микролегированных ванадием

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что на микротвердость экономлегированной ванадием стали: количество высоко-

прочных карбидов, образующихся на стадии кристаллизации расплава. Разброс значений микротвердости, наблюдаемый на построенных зависимостях, обусловлен формированием гетерофазной структуры и неоднородностью распределения упрочняющих частиц в объеме металлической матрицы.

Литература:

1. Е. А. Казачков, А. В. Чепурной Вакуумно-дуговой переплав – Мариуполь, ММИ. – 1992. – 28 с.
2. Изотов, В.И. Выделение дисперсных карбидов ванадия на межфазной границе при перлитном превращении стали / В.И. Изотов // ФММ. – 2011, Т. 111. - № 6. - С. 619-625.
3. Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Дмитриенко В.И., Голодова М.А., Осипова Ю.А. Экспериментальное исследование процесса комплексного микролегирования стали ванадием и азотом // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2014. №10. С. 565.
4. Патент 2599757 Российская Федерация. Способ получения карбида ванадия / Ю.Л. Крутский, К.Д. Дюкова, А.Г. Баннов, П.Б. Курмашов, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, Ю.А. Вязьмина. Заявитель НГТУ. – № 2014118821/05, заявл. 08.05.2014, опубл. 10.10.2016. Бюл. № 28.

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НАНОДОБАВОК $Al_2O_3$ И $SiO_2$ НА СВОЙСТВА ЗОЛОКЕРАМИКИ**

**В.А. Кальнеус, Д.А. Немущенко, Д.Ю. Ерёмченко, В.В. Ларичкин**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, [nikpi42@gmail.com](mailto:nikpi42@gmail.com)**

*Изучено влияние добавки нано- $SiO_2$ , а также нано-  $Al_2O_3$  на свойства золокерамики. На основе исследований физико-механических свойств полученной керамики (предела прочности при сжатии, водопоглощения, морозостойкости) было выявлено положительное влияние низкогопроцентного введения нано- $SiO_2$ , а также нано- $Al_2O_3$ .*

*The effect of nano-  $SiO_2$  and nano-  $Al_2O_3$  adding on fly ash ceramics properties were studied. The positive influence on physical and mechanical properties (unconfined compressive strength, water absorption, froze resistance) of low percentage adding nano- $SiO_2$  as well as nano-  $Al_2O_3$  were discovered.*

Переработка и утилизация золы уноса вносит важный вклад в защиту окружающей среды и устойчивое развитие. В современной практике утилизация золы ограничена, главным образом, использованием золы при создании строительных материалов с низкими техническими требованиями. Однако в наше время строительная индустрия нуждается в создании новых строительных материалов, с улучшенными физико-механическими свойствами и низкой себестоимостью, которые могут получить широкое применение в строительстве.

Цель работы — изучение влияния наноразмерных добавок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на свойства образцов керамических изделий, полученных с использованием твёрдых техногенных отходов (зол-уноса от сжигания угля на электростанциях и стеклобоя), а также сравнительный анализ полученных результатов с целью выявления наилучшей рецептуры (состава керамических образцов с наилучшими физико-механическими показателями).

В качестве нанодобавок использовали наноразмерный порошок диоксида кремния (нано- $\text{SiO}_2$ ), полученный исследователями Института теоретической и прикладной механики СО РАН и Института ядерной физики СО РАН методом испарения [1] с последующим охлаждением высокотемпературного пара и конденсацией, а также наноразмерный порошок альфа-корундовой фазы оксида алюминия (нано- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), полученный исследователями Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН методом измельчения в планетарных мельницах. Средний размер первичных частиц  $\text{SiO}_2$  составлял  $\sim 22$  нм, удельная поверхность  $\sim 123$  м<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составлял  $\sim 60$  нм.

В качестве основы была выбрана рецептура керамики, полученной в [2], которая ранее была адаптирована под местные сырьевые компоненты, и получены изделия, удовлетворяющие требованиям нормативных документов к керамическим изделиям.

В результате полученных экспериментальных данных было выявлено положительное влияние наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на прочность при сжатии, водопоглощение и, как следствие, морозостойкость обожжённых керамических образцов, которые имеют сложную, с химической точки зрения, многокомпонентную систему, включающую как природные, так и искусственные составляющие. В результате полученных экспериментальных данных было обнаружено, что 0,5 % добавка нано- $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказывает наиболее сильное влияние на прочность при сжатии и водопоглощение образцов золокерамики. По показателям морозостойкости, прочности при сжатии и водопоглощения керамические об-

разцы удовлетворяют требованиям ГОСТ 6787-2001 и могут быть использованы в качестве напольной керамической плитки.

Получен патент РФ на рецептуру создания керамической плитки с использованием твёрдых техногенных отходов и наноразмерного наполнителя в виде  $\text{SiO}_2$ . [3].

Литература:

1. Патент 2067077, МПК6 C01B 33/88 Российская федерация. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния / В.П. Лукашов., С.П. Бардаханов, Р.А. Салимов, А.И. Корчагин, С.Н. Фадеев, А.В. Лаврухин, № 94002568/26; заявл. 26.01.94; опубл. 27.09.96 – 6 с.

2. Patent 5,583,079, C03C 1/00, C03C 1/02, C04B 18/06 United States of America. Ceramic products, of glass, fly ash and clay and methods of making the same / J.T. Golitz, J.F. Mainieri, B.H. Bennett, R.D. Moore, A.M. Paxton. - № 367,851; filed 19.07.94; published 10.12.96 – 12 p.

3. Патент 2487846, МПК C04B 33/135, B82B 3/00 Российская федерация. Смесь для изготовления керамической плитки / В.А. Пушко, А.А. Драничникова., В.В. Ларичкин, Д.А. Немущенко. – № 2011150606/03; заявл. 12.12.11; опубл. 20.07.13, Бюл. №20. – 6 с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ NI-AL, ОСАЖДАЕМЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

**А.Е. Карманова, А.В. Гириш, Т.С. Огнева**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, ae.karmanova2@gmail.com**

*В данной работе, методом магнетронного распыления, были получены интерметаллидные покрытия на основе никеля и алюминия. Исходные материалы осаждались на поверхность подложек из стали и оксида алюминия, с использованием многокомпонентных мишеней. Приведены результаты рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов.*

*In this paper, intermetallic coating based on nickel and aluminum were prepared by magnetron sputtering method. The raw materials were deposited on the surface of*

*steel and aluminum oxide substrates using multicomponent targets. The results of X-ray diffraction analysis and X-ray microanalysis are presented.*

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке покрытий, сочетающих в себе высокие механические свойства, износостойкость, коррозионную стойкость и способность выдерживать влияние высоких температур. Особое внимание следует уделить композициям на основе никеля и алюминия, в частности фазам NiAl и Ni<sub>3</sub>Al, которые сочетают в себе все вышеперечисленные характеристики. Это позволяет использовать алюминиды как в химической, нефтяной и атомной областях, так и в авиа- и ракетостроении. Однако, из-за повышенной хрупкости при комнатной температуре, использование интерметаллидных покрытий пока не имеет широкого распространения. Из-за различия физико-механических свойств разнородных материалов возникают трудности с получением высокого уровня адгезии покрытий, напыляемых на подложку [1-2].

Магнетронное напыление является одним из наиболее эффективных способов нанесения покрытий с высокой адгезией на основе разнородных материалов. Достоинствами данного метода является высокая скорость нанесения покрытий, получение наноструктуры, также возможность напыления покрытий при относительно низких температурах (200 – 300 °С).

В работе рассмотрен способ получения интерметаллидного покрытия в процессе магнетронного напыления с использованием сборной мишени, состоящей из двух частей – никеля и алюминия. В литературных источниках не встречалось упоминание использования многокомпонентных мишеней, из этого следует, что покрытия, полученные с использованием данного подхода, нуждается в подробных исследованиях [4-6].

Таким образом, цель данной работы заключается в выявлении химического и фазового состава интерметаллидных покрытий на основе Ni и Al, полученных методом магнетронного распыления.

Процесс магнетронного напыления проходил на установке VSE-PVD-DESK-PRO. В работе была использована мишень диаметром 75 мм, толщиной 4 мм, которая состояла из двух полукруглых частей – технически чистого алюминия (99,99 вес. % Al) и никеля (99,99 вес. % Ni). В качестве напыляемых подложек были использованы пластины стали и оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Продолжительность распыления составляла 60 минут при мощности тока – 600 Вт. Расстояние между напыляемыми образцами и мишенью составляло 50 мм.



В результате проведения микрорентгеноспектрального анализа, был выявлен интервал атомного состава напыляемых материалов по всей площади подложек. Так, содержание алюминия в покрытии, варьируется от 28 до 53 вес. %, содержание никеля – от 46 до 77 вес. %. Состав покрытий по мере удаления от центра подложки к периферии изменяется за счет неоднородности распределения осаждаемых атомов со стороны никелевой и алюминиевой части мишени. Также стоит заметить, что в центральной части подложки концентрация алюминия (от 32 до 40 вес. %) заметно ниже, чем никеля (от 60 до 68 вес. %). Это связано с тем, что удельный вес Ni (8,9 г/см<sup>3</sup>) выше, чем Al (2,69 г/см<sup>3</sup>).

В результате рентгенофазового анализа было обнаружено, что в напыленных слоях, со стороны алюминиевой части мишени, образуются интерметаллидные фазы NiAl и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, со стороны никелевой части – рефлексы фаз NiAl, Ni<sub>3</sub>Al и Ni. Такое распределение можно объяснить тем, что над алюминиевой частью мишени осаждается больше атомов алюминия, над никелевой – никеля. В соответствии с диаграммой состояния системы «никель – алюминий», при соотношении 50 ат. % Ni к 50 ат. % Al, образуется фаза NiAl, при увеличении содержания никеля появляется фаза Ni<sub>3</sub>Al, при снижении – Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Грант Президента № МК-5849.2018.3).*

#### Литература:

1. Wu Q., Li Sh., Ma Yu., Gong Sh. Study on behavior of NiAl coating with different Ni/Al ratios // Vacuum. – 93. – 2013. – P. 37-44.
2. Liu K.T., Duh J.G. Hardness evolution of NiTi and NiTiAl thin films under various annealing temperatures // Surface & Coatings Technology. – 202. – 2008. – P. 2737–2742.
3. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 359 с.
4. Li P.Y., Lu H.M., Tang S.C., Meng X.K. An in-situ TEM investigation on microstructure evolution of Ni-25 at.% Al thin films // Journal of Alloys and Compounds. – 478. – 2009. – P. 240–245.
5. Структура и свойства интерметаллидов на основе никеля и алюминия, полученных методом искрового плазменного спекания [Текст] / Л. И. Шевцова, Т. С. Самейцева // Современные техника и технологии: материаловедение. – 2014. – № 6. – С. 191–192.

6. Шевцова Л. И. Структура и механические свойства интерметаллида  $Ni_3Al$ , полученного по технологии плазменного спекания механически активного порошка смеси «Ni-Al» // Обработка металлов: материаловедение. – 2014. – № 3. – С. 21–27.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ

**С.О. Каспарян, В.С. Шадрин, С.Н. Кульков**  
Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, ks-fff-isopams@mail.ru

*В представленной работе вольфрамат циркония ( $ZrW_2O_8$ ) - материал с отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР) - получен твердофазной реакцией, между оксидами  $ZrO_2$  и  $WO_3$ . Исследованы фазовые превращения  $ZrW_2O_8$  при нагреве, методом высокотемпературного рентгенофазового анализа. По изменению значений параметра кристаллической решетки материала, определен коэффициент теплового расширения материала.*

*In the present work, zirconium tungstate ( $ZrW_2O_8$ ) - a material with a negative thermal expansion coefficient – was, obtained by a solid-phase reaction between  $ZrO_2$  and  $WO_3$  oxides. Phase transformations  $ZrW_2O_8$  during heating were, investigated by high-temperature XRD analysis. CTE of the material was determined from crystal lattice parameter data.*

Композиционные материалы и сплавы на основе алюминия в настоящее время являются наиболее востребованными материалами в областях автомобильной и авиакосмической промышленности, в силу малого веса и высокой электро- и теплопроводности. Различные керамические материалы, такие как  $Al_2O_3$ , SiC, MgO, обладающие высокой твердостью, прочностью и износостойкостью, широко используются для упрочнения алюминиевой матрицы и расширения спектра возможных применений материала [1]. Снижение коэффициента теплового расширения алюминиевых материалов позволит обеспечить стабильность размеров изделия в условиях резко изменяющейся температуры внешней среды. Возможным способом получить материал с околонулевым КТР, наряду с повышением его прочностных свойств без потери теплопроводности, является введение в алюминиевую матрицу частиц, обладающих отрицательным КТР. В этом случае вводимая добавка будет

играть роль как упрочняющей фазы, так и компенсатора теплового расширения. Упрочнение будет достигаться за счет полей напряжений на границе раздела фаз вследствие различных значений КТР соседствующих фаз. Поля напряжений будут препятствовать распространению дефектов в материале, что приведет к росту прочностных характеристик [2]. Одной из наиболее подходящих упрочняющих добавок для создания металломатричного композита с околонулевым КТР является вольфрамат циркония  $ZrW_2O_8$ , обладающий изотропным отрицательным КТР,  $\alpha = -9 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$  в широком температурном интервале от  $-273$  до  $600^\circ\text{C}$ . Однако  $ZrW_2O_8$  при комнатной температуре находится в метастабильном состоянии и при нагревании разлагается на составляющие оксиды  $WO_3$  и  $ZrO_2$ . Поскольку алюминий обладает высоким сродством к кислороду и склонен вытеснять атомы других металлов из оксидов при взаимодействии с ними, в процессе синтеза композиционного материала возможно образование новых фаз [3]. В дополнение к этому реакции алюминия с оксидами металлов сопровождаются выделением большого количества тепла, что может приводить к локальному расплавлению алюминия. Поэтому для успешного синтеза металломатричных композиционных материалов  $Al-ZrW_2O_8$  требуется исследование фазовых переходов  $ZrW_2O_8$  вблизи температуры плавления  $Al$ . Целями настоящей работы являются синтез вольфрамата циркония твердофазной реакцией между оксидами  $WO_3$  и  $ZrO_2$  и исследование фазовых превращений синтезированного вольфрамата циркония при нагреве до температуры плавления  $Al$  методом *in situ* высокотемпературного рентгенофазового анализа.

В качестве исходных компонентов использовали: порошок диоксида циркония  $ZrO_2$  и порошок оксида вольфрама  $WO_3$ . При приготовлении смеси порошков, исходные компоненты смешивали в стехиометрическом соотношении 1:2. Смешивание порошков проводили в планетарной мельнице со скоростью вращения 1800 об/мин, ускорение 60g. Образцы были изготовлены методом холодного одноосного прессования с давлением 100 МПа, в стальной пресс-форме, синтез вольфрамата циркония проводили в муфельной печи с протеканием твердофазной реакцией при  $T=1100^\circ\text{C}$ .

Для исследования фазовых превращений  $ZrW_2O_8$  в процессе нагрева проводились высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования на дифрактометре с  $CuK\alpha$  излучением, в температурном диапазоне  $25-660^\circ\text{C}$  через каждые  $50^\circ\text{C}$  с выдержкой 15 минут перед измерением, в

угловом интервале  $2\theta$  18 – 50 $^\circ$ . Время экспозиции составляло 2 секунды, шаг 0.05 $^\circ$ . Для изучения изменения параметра кристаллической решетки материала рентгенограммы аппроксимировались лоренцианом.

На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов  $ZrW_2O_8$  в температурном интервале от 25 до 700 $^\circ$ C. Известно, что при нагреве до температуры 200 $^\circ$ C  $ZrW_2O_8$  претерпевает фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$ , сопровождающийся разориентацией жестких структурных единиц - тетраэдров  $WO_4$ [4]. При температуре 200 $^\circ$ C на рентгенограмме образца  $ZrW_2O_8$  исчезает пик (310), что свидетельствует о фазовом переходе  $\alpha$ - $ZrW_2O_8 \rightarrow \beta$ - $ZrW_2O_8$ [6]. При температуре выше 500 $^\circ$ C на рентгенограмме формируются пики, соответствующие триклинной модификации оксида вольфрама  $WO_3$ , а интенсивность пиков, соответствующих вольфрамату циркония снижается, что может свидетельствовать о начале процесса разложения  $ZrW_2O_8$  на составляющие оксиды [5].

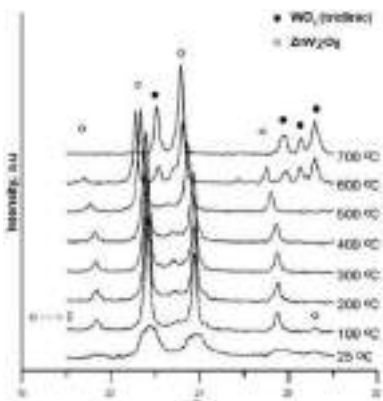


Рисунок 1 -Рентгенограммы образцов  $ZrW_2O_8$  в интервале температур 25-700 $^\circ$ C.

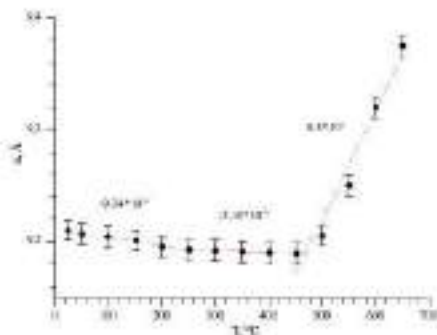


Рисунок 2 - Значения коэффициента теплового расширения (КТР)  $ZrW_2O_8$ .

Изменение параметра кристаллической решетки вольфрамата циркония с ростом температуры, рисунок 2, определено значения коэффициента теплового расширения (КТР)  $ZrW_2O_8$ . Построенную зависимость можно разделить на 3 температурных интервала, в каждом из которых  $ZrW_2O_8$  имеет различный КТР. Первый интервал при температурах от 25 до 200 $^\circ$ C соответствует тепловому сжатию  $ZrW_2O_8$  с отрицательным

КТР  $-9.34 \cdot 10^{-6}$ . При температуре около  $200^{\circ}\text{C}$  происходит  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовый переход, и второй интервал от  $200$  до  $400^{\circ}\text{C}$  соответствует тепловому расширению  $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ . КТР в этом интервале составляет  $-2.18 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^{\circ}\text{C}$ . Фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$ , по литературным данным, приводит к уменьшению абсолютного значения КТР  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , однако его значение остается отрицательным до температуры  $\sim 400^{\circ}\text{C}$  [5]. Значительное увеличение КТР на третьем интервале от  $400$  до  $600^{\circ}\text{C}$  до  $10.6 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}^{\circ}\text{C}$  может быть следствием начала процесса разложения вольфрамата циркония на составляющие оксиды  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{WO}_3$ .

#### Выводы

$\text{ZrW}_2\text{O}_8$  в температурном интервале от  $0$ - $200^{\circ}\text{C}$  демонстрирует, отрицательное тепловое расширение с КТР  $\alpha = -9.34 \cdot 10^{-6}$ . При температуре  $200^{\circ}\text{C}$  КТР вольфрамата циркония увеличивается до  $\alpha = -2 \cdot 10^{-6}$ , что свидетельствует о фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta$ . При температуре  $450^{\circ}\text{C}$  начинается разложение  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  на составляющие оксиды.

#### Литература:

1. *Shadrin V.S, Kulkov S.N* Structure and Properties of Al –  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  Pseudo Alloys// Journal of Physics. – 2016. – P.1-4.
2. *Шадрин В.С, Кульков С.Н.* Исследование формирования интерметаллидов в алюминии при его спекании с вольфрамом циркония формирования // Перспективные материалы. – 2016. – № 11. –С. 48-54.
3. *Monroe J.A, Brown D.W.* Tailored thermal expansion alloys// Journal Acta Materialia. –2015. – P.336-340.
4. *Mary T.A, Evans J.S.* Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ //Journal Science. – 1996. – P. 90-92.
5. *Yamamura Y, Nakajim N.* Calorimetric and x-ray diffraction studies of  $\alpha$ -to- $\beta$  structural phase transitions in  $\text{HfW}_2\text{O}_8$  and  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ //Journal physical review. – 2001. – P.4.

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НА УСАДКУ ПРИ СПЕКАНИИ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ $Al_2O_3$ -Ti(C,N)

**В.И. Квашнин, Е.Д. Зыкова, З.А. Карпович, С.В. Веселов**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, slava.kvashnin@mail.ru

*В данной работе были проведены исследования процессов усадки керамического материала при нагреве до температуры 1600 °С в различных условиях диспергирования. В качестве результата были получены кривые усадки.*

*In this paper shrinkage processes of ceramic material when sintering at the temperature of 1600 °C in different dispersion conditions are investigated. As a result a shrinkage curves were received.*

Процесс спекания керамического материала на основе оксида алюминия и карбонитрида титана характеризуется газогенерирующей химической реакцией (1) между компонентами [1-3]. Данная реакция негативно сказывается на свойствах спеченного материала из-за образования дополнительных пор при спекании. Литературные данные [2,3] свидетельствуют о том, что реакция наиболее интенсивно протекает при температурах выше 1500 – 1600 °С. Поэтому важно добиться разбиения конгломератов частиц, чтобы избежать длительного температурного воздействия. Данная исследовательская работа посвящена исследованию влияния режимов диспергирования на характер усадки композиционной керамики.



Исследуемый керамический материал содержит 70 %  $Al_2O_3$  и 30 % Ti(C,N) по массе. Суспензии готовили в спиртовой среде для каждого компонента в отдельности с использованием в качестве диспергатора олеиновую кислоту (0,5 % по массе порошка) в первом случае. Во втором случае суспензии готовили в водной среде с использованием в качестве диспергатора Dolapix SE64 в количестве 0,5 % по массе порошка. Диспергирование осуществлялось с помощью УЗО.

После сушки материал протирали через сита до получения гранул размером 100 мкм. Далее образцы прессовали в прямоугольные бруски и из них формировали цилиндры для дальнейших дилатометрических исследований. Спекание и определение усадки осуществлялось с помощью дилатометра NETZSCH DIL 402 E/7-Пу. Нагрев осуществлялся в

потоке гелия (60 мл/мин) до температуры 1600 °С без выдержки и с выдержкой в течение 1 часа. Скорость нагрева в обоих случаях составляла до 900 °С – 15 °С/мин, после 900 °С – 5 °С/мин. Изучение микроструктуры проводили с помощью светового микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*.

Кривые усадки, полученные с помощью дилатометрии, представлены на рисунках 1 и 2. Зафиксировано, что для образца, подготовленного с использованием спирта в качестве диспергирующей среды (рисунок 1) усадка составляет чуть меньше 8 %, а для другого образца (рисунок 2) около 12 %.

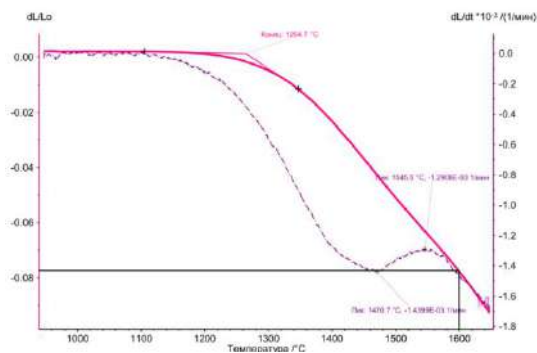


Рисунок 1 – Кривая усадки для образца, подготовленного на спирте

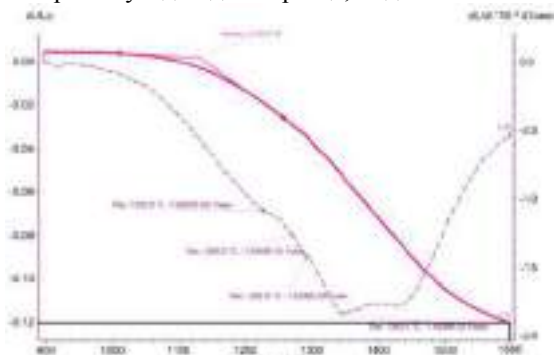


Рисунок 2 – Кривая усадки для образца, подготовленного на воде  
В данной работе было проведено исследование влияния процесса диспергирования на усадку керамического материала в процессе спека-

ния. Было выявлено, что диспергирование с использованием в качестве диспергирующей среды воды дает лучшие результаты усадки при спекании. Вероятнее всего это может быть связано с лучшим распределением частиц.

*Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.*

Литература:

1. Kim Y.W. Pressureless sintering of alumina-titanium carbide composites // Journal of American Ceramic Society. – 1989. – Vol. 72, N 8. – P. 1333-1337.
2. Pressureless sintering of  $Al_2O_3$ -TiCN composites / E. Ayas, A. Kara // Key Engineering Materials. – 2004. – Vols 264-268. – P. 849-852. – doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.849.
3. Development of  $Al_2O_3$ /TiCN ceramic composite cutting tool and research on Its milling performance / Z. Ping, Y. Xulei, L. Congyun, T. Wenyuan, C. Lijie // Advanced Materials Research. – 2012. Vol. 565. – P. 460-465. - doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.565.460.

## **ФРАКТОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПОДОШВЫ РЕЛЬСА**

**К.М. Курносова, М.С. Галай**

**Сибирский государственный университет путей сообщения,  
г. Новосибирск, [pelmenkaksy13@gmail.com](mailto:pelmenkaksy13@gmail.com)**

*Представлены результаты фактографического анализа разрушения рельса. Определен вид излома, изучены особенности строения излома. Установлено, что причиной разрушения являются неметаллические включения сульфидов.*

*The results of fractographic analysis of rail fracture are presented. Type of fracture is defined. Features of the fracture structure are studied. It is established that the cause of destruction are non-metallic inclusions of sulfides.*

Развитие железных дорог во всем мире идет по пути создания высокоскоростных магистралей. Япония, Китай, Франция, Испания уже давно строят и эксплуатируют высокоскоростные магистрали. В России только начинает создаваться сеть высокоскоростных магистралей. На сегодняшний день в России существует высокоскоростная магистраль



по направлению Москва-Петербург. Согласно данным холдинга «Российские железные дороги» планируется строительство более 50 скоростных маршрутов общей протяженностью более 11 тыс. км [1].

Одним из требований при создании высокоскоростных магистралей является обеспечение надежности бесстыкового железнодорожного пути. Однако согласно статистическим данным при эксплуатации железнодорожного бесстыкового пути возникают различные дефекты в рельсах, которые снижают безопасность железнодорожного движения. Наибольшее количество дефектов порядка 70 % возникает в головке рельса, поскольку поверхность головки рельса подвержена износу при эксплуатации железнодорожного пути. Около 30% дефектов рельсов наблюдаются в зонах шейки и подошвы рельсов.

В данной работе представлены результаты фрактографического исследования поверхности разрушения подошвы рельса. Фрактография широко используется для определения причин разрушения материалов и конструкций. Также фрактография используется для изучения механизма распространения трещин [2].

Фрактографический анализ выполнен с применением оптического микроскопа Levenhuk DTX90. Результаты фрактографического анализа представлены на рисунках 1- 3.

Излом рельса является усталостным (рисунок 1). На изломе можно выделить две зоны: очаг разрушения и зона долома. Зона долома имеет грубую шероховатую поверхность, отсутствуют следы пластической деформации, что характерно для хрупкого разрушения.



Рисунок 1 – Усталостный излом рельса

На рисунке 2 представлен очаг разрушения и зона усталостных линий. Следует отметить, что в области очага разрушения имеется дефект в виде «матового пятна». Согласно результатам микроструктурного анализа в структуре «матового пятна» присутствуют неметаллические включения сульфиды (рисунок 3). Известно, что сульфиды снижают механические свойства, особенно вязкость и пластичность [3].

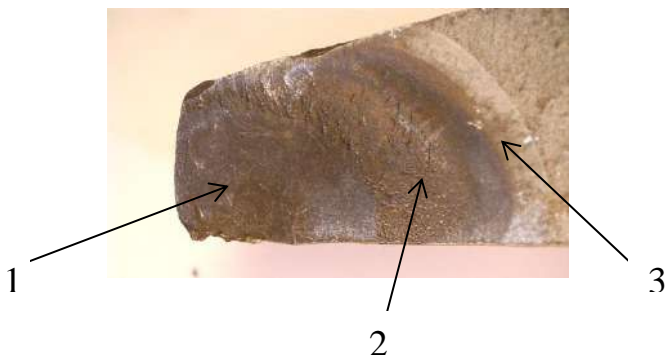


Рисунок 2 – Зона усталостного разрушения подошвы рельса: 1 – очаг разрушения; 2 – приочаговая зона; 3 – усталостные линии

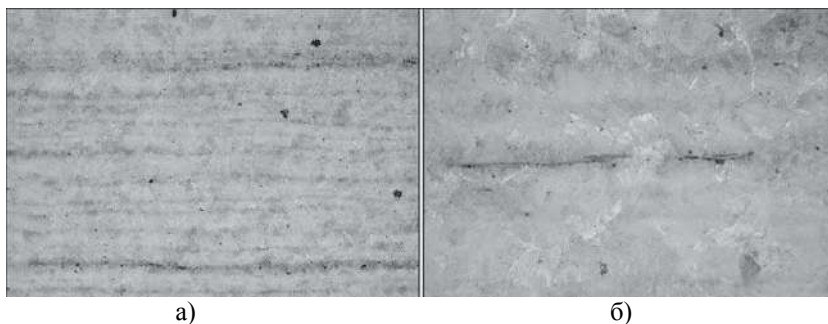


Рисунок 3 – Включения сульфидов: а –  $\times 100$ ; б –  $\times 400$

Приочаговая зона имеет малую шероховатость и блестящий вид. В области усталостных линий поверхность гладкая, притерая. Это связано с тем, что при циклическом нагружении происходит раскрытие и смы-

вание усталостной трещины, что сминает неровности на её поверхности.

В результате выполненного исследования, определен вид излома и причины его появления.

#### Литература

1. Ткачева Е.С. Высокоскоростное и скоростное движение как перспективное направление развития страны и регионов // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей V Международной научно-практической конференции: в 2 частях. - Пенза: Изд-во "Наука и Просвещение", 2017. - С. 12-15.
2. Атлас производственных разрушений различных конструкций / Ильюшенко А. Ф. , Маркова Л.В. , Чекан В. А. , Фомихина И. В. Монография. - Минск: Беларуская навука, 2017. - 313 с.
3. Аникина В. И., Ковалева А.А.. Фрактография в материаловедении: учебное пособие. - Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2014-143 с.

## **СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ ПРЕД ОБОГАЩЕНИЕМ И ДЕФОСФОРАЦИЕЙ**

**Е.К. Курт, Л.А. Зайнуллин, А.Ю. Епишин  
Уральский Федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург, kurt\_evgenii@mail.ru**

*В настоящее время мире существует достаточно много перспективных месторождений с содержанием железа 45-60%, но при этом железные руды таких источников имеют повышенную концентрацию вредных примесей, что в значительной мере ограничивает их вовлечение в производство. Например, в условиях доменной плавки не представляется возможным удаление из металла фосфора, который практически весь восстанавливается и целиком переходит в чугуны. При дальнейшем сталеплавильном переделе для удаления фосфора используют способ двойного скачивания шлака, значительно повышающий стоимость получаемой стали. В связи с этим разработка технологии получения из железных руд кондиционного по примесям концентрата представляет большой практический интерес не только для стран СНГ но и для многих стран мира.*

*На примере алжирской железной руды месторождения Gara Djebilet в ОАО «ВНИИМТ» исследована технология дефосфорации включающая в себя предварительный магнетизирующий обжиг и последующие стадии обогащения и обесфосфоривания железной руды. Изучена зависимость изменения содержания железа и фосфора в концентрате от температуры и длительности прокаливания железной руды. Установлена зависимость изменения качества магнетитового концентрата от удельного расхода твердого восстановителя (бурого угля). Исходя из результатов эксперимента, выбраны оптимальные технологические параметры магнетизирующего обжига железной руды.*

*At present there are a lot of promising deposits in the world with an iron content of 45-60%, but at the same time, the iron ores of such sources have an increased concentration of harmful impurities, which greatly limits their involvement in the production. For example, in the conditions of blast-furnace smelting, it is not possible to remove phosphorus from the metal, which is practically all restored and completely goes into cast iron. With further steelmaking for the removal of phosphorus using the method of double slag loading, significantly increasing the cost of the steel. In this regard, the development of technology for the production of iron-ore conditional in admixture concentrate is of great practical interest not only for the CIS countries but also for many countries of the world. Using the example of Algerian iron ore from the Gara Djebilet deposit, OJSC VNIIMT investigated the technology of dephosphorization, which includes preliminary magnetising roasting and subsequent stages of enrichment and dephosphorization of iron ore. The dependence of the change in the content of iron and phosphorus in the concentrate on the temperature and duration of calcination of iron ore has been studied. The dependence of the change in the quality of magnetite concentrate on the specific consumption of solid reducing agent (brown coal) is established. Based on the results of the experiment, the optimal technological parameters of the magnetising roasting of iron ore were selected.*

Провинция Тиндуф расположенная на юге Алжира богата девонскими осадочными месторождениями оолитовых железных руд, общие запасы которых более 2-х млрд. тонн. Относительно недорогая разработка месторождения обусловлена добычей руды открытым способом. Однако существуют трудности обогащения железных руд, а также из-за высокого содержания фосфора (до 0,75%) возникает сложность их комплексного использования. Большой практический интерес представляет разработка технологии эффективного процесса переработки алжирской руды для получения концентрата с максимально возможным содержанием железа и минимально возможным остаточным содержанием фосфора.

Для достижения цели данного исследования необходимо обеспечить решение следующих задач:

1) разработать методику проведения эксперимента при различных условиях высокотемпературного магнетизирующего обжига алжирской железной руды;

2) в соответствии с результатами эксперимента, определить оптимальные технологические параметры магнетизирующего обжига железной руды перед обогащением и последующим обесфосфориванием.

Чтобы определить оптимальные параметры магнетизирующего обжига алжирского железорудного сырья необходимо экспериментально подобрать такую температуру прокаливания и время выдержки, при которых после технологических этапов обогащения и обесфосфоривания содержание железа в концентрате составит наибольшую величину, а остаточное содержание фосфора наименьшую. Температурный режим магнетизирующего обжига при этом должен соответствовать следующим требованиям:

1) нагрев материала до заданной температуры с одинаковой скоростью в каждом эксперименте;

2) выдержка в течение заданного времени при данной температуре;

3) охлаждение концентрата до комнатной температуры для последующего технологического процесса без доступа кислорода чтобы не допустить вторичного окисления.

В первой серии опытов железную руду подвергали магнетизирующему обжигу при следующих технологических параметрах: длительность процесса 120 минут, температура обработки варьировалась от 750 °С до 1000 °С [1]. Обжиг производили в лабораторной вращающейся печи. После обработки обожженный материал охлаждали без доступа кислорода, измельчали от исходной крупности 2 мм до крупности 0,071 мм и обесфосфоривали слабым водным раствором серной кислоты. Опыты показали, что при достижении температуры 950 °С происходит частичное спекание рудных частиц. Оптимальной температурой, при которой зафиксировали наилучший результат, является 900 °С. При такой температуре содержание железа от исходного 52,1% возрастает до 65,3%, а остаточное содержание фосфора уменьшается от исходного 0,75% до 0,16%.

Следующей серией опытов определяли оптимальную длительность магнетизирующего обжига железной руды. Время прокаливания задавали от 20 до 120 минут и обжигали при определенной ранее оптимальной температуре 900 °С. Остальные технологические параметры оставили неизменными. Из результатов опытов установлено, что длительности

обработки железной руды в 40 минут достаточно для получения концентрата с содержанием железа 64,4% и фосфора 0,16%. При увеличении длительности обработки улучшений показателей не наблюдалось.

В заключительном этапе определили удельный расход твердого восстановителя (бурого угля), требуемый для восстановления оксидов железа до магнетита. Расход задавали в диапазоне от 1,0 до 3,0%. Процесс магнетизирующего обжига железной руды производили при установленных ранее оптимальных параметрах: температура прокалики 900 °С, длительность выдержки 40 минут и крупность материала 2 мм. Бурый уголь предварительно прокалили для устранения большинства летучих компонентов. В результате эксперимента установили, что доля общего железа  $Fe_{\text{общ}}$  при данных расходах колеблется в диапазоне от 57,7 до 58,2%. Исходя из этого в качестве оптимального расхода, достаточного для полного восстановления оксидов железа до магнетита, принят расход равный 1% (по отношению к массе пробы руды).

Таким образом на экспериментальной базе ОАО «ВНИИМТ» была протестирована технология магнетизирующего обжига, позволяющая не только обеспечить требуемую термообработку железной руды, но и перевести в магнетит окисленные формы железосодержащих минералов. Результатом данного исследования является определение приемлемых технологических параметров магнетизирующего обжига, где температура составила 900 °С, а длительность прокаливания 40 минут, позволяющих повысить содержание железа от исходного 52,1 % до 64,0-65,3 % и снизить содержание фосфора от исходного 0,75 % до 0,16-0,20 %.

#### Литература:

1. Епишин А.Ю. Совершенствование технологии обжига лисаковского железорудного концентрата во вращающейся печи: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Екатеринбург, 2013. – 138 с.
2. Епишин А.Ю., Зайнуллин Л.А., Карелин В.Г. О дефосфорации лисаковского бурого железняка методов выщелачивания с предварительным обжигом// Сборник материалов VIII конгресс обогатителей стран СНГ, М, 2011, т.1, с.83-86.
3. Karelin V.G., Zainulin L.A., Epishin A.Y., Artov D.A. The modern Techniques of Involvement of Phosphorous// Containing Sedimentary Production/ The 12<sup>th</sup> China-Russia symposium on Advanced Materials and Technologies, Kuming, 2013, p.388-391.
4. Карелин В.Г., Зайнуллин В.Г., Епишин А.Ю., Артов Д.А. Комбинированная пиро-гидрометаллургическая технология обесфосфорирования

вания бурого железняка Лисаковского месторождения// Черная металлургия, Бюллетень научно-технической и экономической информации, 2015, №2, с.10-15.

5. Карелин В.Г., Зайнуллин Л.А., Епишин А.Ю., Артов Д.А. Особенности пиро-гидрометаллургической технологии обесфосфоривания бурого железняка Лисаковского месторождения// Сталь, 2015, №3, с.8-11.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ АТОМИЗАЦИИ**

**И.Д. Кучумова, В.С. Миллер, Д.В. Дудина**

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

*Газовая атомизация является перспективным методом получения сферических порошков высокой чистоты. Данный метод заключается в распылении расплава металла. В данной работе исследованы морфология и состав порошков на основе железа, полученных на газовом распылителе HERMIGA 75/5VI (Федеральный Университет города Сан Карлоса, Бразилия). Элементный состав частиц порошков определяли при помощи микрорентгеноспектрального анализа.*

*The technology of gas atomization is a promising method for obtaining spherical powders of high purity. This method is based on spraying of the liquid metal. In this work, the morphology and composition of Fe-based powders obtained on a HERMIGA 75/5VI gas atomizer (Federal University of Saõ Carlos, Brazil) were studied. In order to determine the elemental composition of the powder particles, X-ray microanalysis was performed.*

Одним из наиболее производительных методов получения порошков с температурой плавления до 1600 °С является распыление расплава. Данный метод является относительно дешевым технологическим процессом. Сущность процесса заключается в следующем: после загрузки металлических заготовок в плавильную камеру (в тигель), камера закрывается и вакуумируется. После вакуумирования плавильной камеры и колонны распыления происходит их заполнение инертным газом. Плавление заготовок в тигле производится с помощью индукционного нагрева. После плавления заготовок жидкий металл подается через спе-

циальную трубку на дне тигля в распылительную форсунку. В форсунке расплав под большим давлением разбивается струями газа на мелкие капли. Капли расплава, проходя через распылительную колонну, охлаждаются, кристаллизуются и собираются в приемном бункере в нижней части колонны. Схема распылительного устройства представлена на рисунке 1. При правильном подборе химического состава заготовок возможно формирование полностью или частично аморфного порошкового материала [1, 2].

В результате распыления аргоном были получены порошки с номинальным химическим составом  $\text{Fe}_{66}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_5\text{B}_{19}$  и размерами частиц менее 45 мкм, 45-75 мкм, 75-106 мкм и 106-130 мкм. Для получения расплава заданного состава использовали металлическое железо, сплавы Fe-B и Fe-Nb и металлический хром.

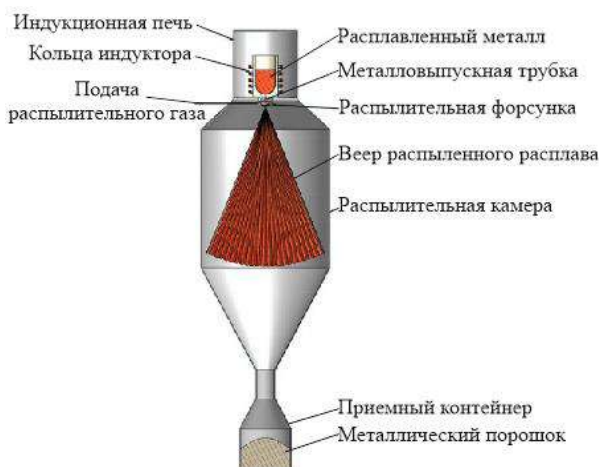


Рисунок 1 – Схема газовой распылительной установки металлов.

Морфология частиц порошков представлена на рисунке 2. Изображения получены методом растровой электронной микроскопии на микроскопе *Carl Zeiss EVO 50 XVP* с приставкой *Oxford Instruments X-Axt* для определения элементного состава. Большинство частиц имеет сферическую форму и развитый рельеф поверхности. В процессе напыления к некоторым крупным частицам прикрепились более мелкие частицы.



Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что в состав порошков входят элементы, соответствующие номинальному составу, и кремний. Наличие примеси кремния в порошках объясняется тем, что кремний входит в состав сплавов Fe-B и Fe-Nb, использовавшихся для получения порошков.

В результате проведенных исследований изучена морфология порошков номинального состава  $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ , полученных методом газовой атомизации. Анализ элементного состава позволил установить, что в состав порошков входят элементы, содержащиеся в расплавляемой в тигле шихте.

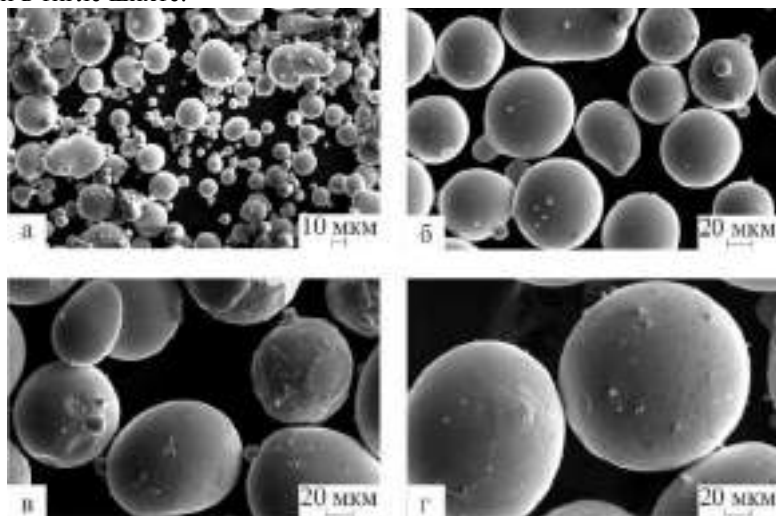


Рисунок 2 – Морфология частиц порошков с номинальным составом  $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ : а - менее 45 мкм; б – 45-75 мкм; в – 75-106 мкм; г – 106-130 мкм.

Предварительные эксперименты показали, что детонационное напыление порошков системы Fe-Cr-Nb-B на медные и стальные подложки позволяет сформировать аморфные или частично аморфные покрытия. Данные работы будут продолжены с целью получения аморфных детонационных покрытий и исследования их свойств (износостойкости и коррозионной стойкости).

Литература:

1. Евгенов А.Г., Неруш С.В., Василенко С.А. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке // Труды ВИАМ. – 2014. – № 5. – С. 21–37.
2. Guo Y., Koga G.Y., Moreira A. Jorge Jr., Savoie S., Schulz R., Kiminami C.S., Bolfarini C., Botta W.J. Microstructural investigation of Fe-Cr-Nb-B amorphous/nanocrystalline coating produced by HVOF // Materials and Design. - 2016. – Vol. 2. – P. 608–615. – doi: 10.1016/j.matdes.2016.09.027.

## ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ПЛЕНОК $Ga_2O_3$ ОТ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ

**Т.З. Лыгденова, В.М. Калыгина**  
**Национальный исследовательский**  
**Томский государственный университет,**  
**г. Томск, tuyna-ligdenova@yandex.ru**

*Изучено влияние материала подложки на свойства структур  $Ga_2O_3/Al_2O_3$  и  $Ga_2O_3/GaAs$  полученных методом ВЧ-магнетронного напыления. Электрические характеристики структур  $Ga_2O_3$ -полупроводник в большей степени определяются свойствами границы раздела оксид-полупроводник, чем свойствами контактирующих материалов.*

*The influence of the substrate material on the properties of the  $Ga_2O_3/Al_2O_3$  and  $Ga_2O_3/GaAs$  structures obtained by HF magnetron sputtering is studied. The electrical characteristics of the  $Ga_2O_3$ -semiconductor structures are determined to a greater degree by the properties of the oxide-semiconductor interface than by the properties of the contacting materials.*

Интерес к металлооксидным соединениям, в том числе и к оксиду галлия, вызван широкими возможностями их использования в современном приборостроении. Большая ширина запрещенной зоны ( $E_g \approx 4,8 - 4,9$  эВ), низкие токи утечки, высокие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 10,2 - 14,2$ ) делают их востребованными для создания тонкопленочных полевых транзисторов, солнечно-слепых детекторов УФ-диапазона и обращенных диодов.

Электрические и оптические свойства структур на основе монокристаллов и пленок оксида галлия, помимо всего прочего, определяются поведением дефектов. Особую роль могут играть примеси, как специ-

ально введенные в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  с целью получения материала с заданными характеристиками, так и неконтролируемые, которые оказываются в образцах в процессе выращивания, либо во время последующих технологических обработок [1].

В данной работе исследовалось влияние материала подложки на свойства пленок оксида галлия, полученных на сапфировых и полупроводниковых пластинах  $n(p)$ -GaAs методом ВЧ-магнетронного напыления на установке AUTO-500 (производитель Edwards).

Схематическое изображение образцов, напыленных на сапфировую подложку, показано на рис. 1а. Они представляли планарные структуры с двумя Pt-электродами к  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Как правило, пленки, полученные на сапфировых подложках, имеют высокое сопротивление.

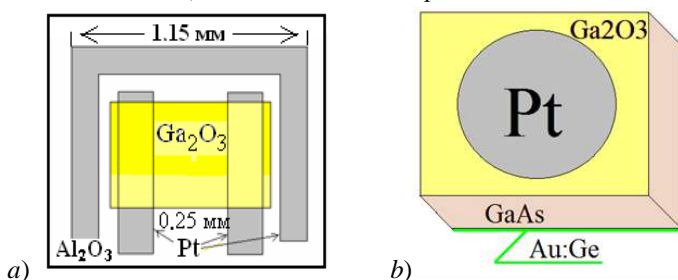


Рисунок 1 – Схематическое изображение образцов на сапфировой (а) и полупроводниковой (б) подложках

Электрические характеристики планарных структур измеряли с помощью Keithley 2636. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) таких образцов описываются линейной зависимостью тока от напряжения в электрических полях  $10^3 - 10^4$  В/см (рис. 2).

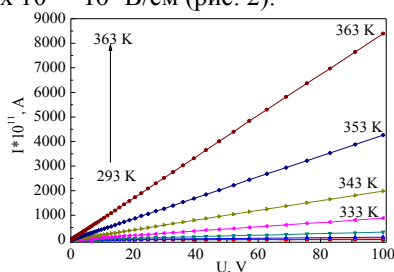


Рисунок 2 - Температурная зависимость вольт-амперных характеристик образца на сапфировой подложке

С повышением температуры проводимость пленок растет по экспоненциальному закону с энергией активации  $\Delta E_d = E_c - E_d$ , где  $E_c$  – энергия, соответствующая дну зоны проводимости,  $E_d$  – энергия донорных центров.  $\Delta E_d = (0.98 \pm 0.02)$  эВ. Рост проводимости пленок с увеличением температуры обусловлен ионизацией глубоких донорных центров, расположенных на 0.98 эВ ниже дна зоны проводимости. Полученное значение энергии активации  $\Delta E_d$  совпадает с данными для глубоких доноров, модель которых предложена в работе Варлея ( $\Delta E_d = 1$  эВ) [2].

Схематическое изображение образцов  $\text{Ga}_2\text{O}_3/n\text{-GaAs}$  показано на рис. 1b. Концентрация дырок в GaAs  $n_0 = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В отличие от структур на сапфировых подложках образцы  $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$  обладали не симметричной ВАХ относительно потенциала на затворе.

Анализ температурной зависимости вольт-амперных характеристик структур  $\text{Ga}_2\text{O}_3/n\text{-GaAs}$  при положительных (a) и отрицательных (b) потенциалах на затворе (рис. 3) показал, что характер прямых ВАХ и рост тока с повышением температуры определяются инжекцией электронов из  $n\text{-GaAs}$  в пленку диэлектрика.

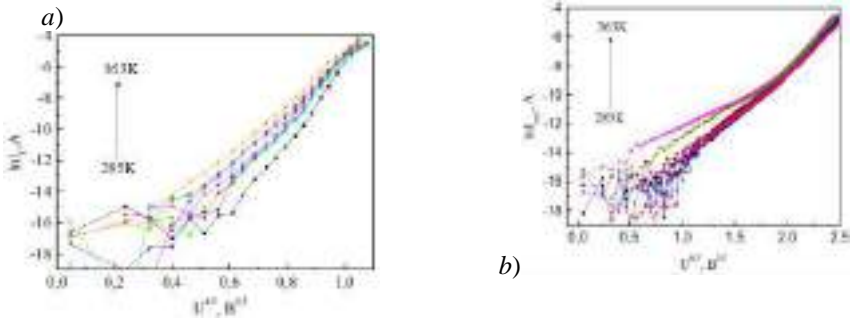


Рисунок 3. – Температурная зависимость вольт-амперных характеристик при положительных (a) и отрицательных (b) потенциалах на затворе

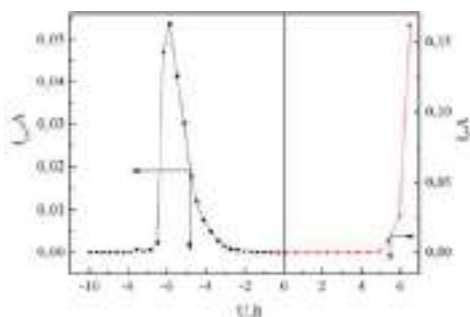
При отрицательных потенциалах на затворе напряжение падает в основном на области пространственного заряда в GaAs. Учитывая большие значения концентрации электронов в  $n\text{-GaAs}$  ( $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), барьер должен быть достаточно узким.

С повышением напряжения изменение тока с температурой ослабевает, и в области сильных электрических полей вольт-амперные характеристики образцов, становятся неразличимыми. Этот факт позволяет предположить, что в области сильных электрических полей преобладает

туннелирование электронов через вершину потенциального барьера (рис. 3b).

Сравнивая характеристики структур на сапфировой и полупроводниковой подложках, следует отметить более высокую проводимость образцов, полученных на GaAs. Большие значения токов в сэндвич-структурах объясняются диффузией примесей из полупроводника в оксид галлия в процессе роста пленки. Изменения ВАХ после высокотемпературного отжига вызваны как структурно-фазовыми превращениями в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [3], так и более интенсивной диффузией примесей из подложки в оксидную пленку в процессе отжига при  $900^\circ\text{C}$ .

На рисунке 4 показаны вольт-амперные характеристики структур  $\text{Ga}_2\text{O}_3/p\text{-GaAs}$  без отжига при высокой температуре при положительных и отрицательных потенциалах на затворе. Из представленных кривых следует, что в интервале малых положительных напряжений ток  $I$  растет с напряжением по линейному закону, и при  $U \geq 6$  В наблюдается резкий рост  $I$ .



Риснок 4. – Вольт-амперные характеристики структур  $\text{Ga}_2\text{O}_3/p\text{-GaAs}$  без отжига при высокой температуре при положительных и отрицательных потенциалах на затворе.

На обратной ветви ВАХ имеется участок отрицательного дифференциального сопротивления  $N$ -типа, который для всех исследованных образцов начинается при напряжениях 2 – 4 В. Проводимость таких образцов с учетом высокой концентрации дырок в  $p\text{-GaAs}$  и большой концентрации электронов в  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $10^{16}$ – $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ ) объясняется туннельными переходами электронов из GaAs в оксидную пленку. Электроны туннелируют на свободные места в зоне проводимости  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , и на ВАХ наблюдается участок отрицательного сопротивления  $N$ -типа.

Литература:

1. Zhang Z., Farzana E., Arehart A., Ringel S.A., Deep level defects throughout the bandgap of (010)  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> detected by optically and thermally stimulated defect spectroscopy Appl. Phys. Lett. – 2016.–Vol. 108
2. Varley J. B. Oxygen vacancies and donor impurities in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Applied physics letters. –2012.– Vol. 97.
3. Калыгина В.М., Лыгденова Т.З., Новиков В.А., Петрова Ю.С., Цымбалов А.В., Яскевич Т.М.. Структура и свойства пленок оксида галлия, полученных ВЧ магнетронным напылением (ФТП, в печати)

### **ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 3Y-ZrO<sub>2</sub> ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

**Р.А. Максимов, А.В. Фелюфьянова, Р.Р. Хабиров, С.В. Веселов**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, 1514131999@mail.ru**

*В работе рассмотрена технология получения композиционного керамического материала с высокими механическими и физическими характеристиками. Определено, что использование частично стабилизированного диоксида циркония в качестве второй фазы позволяет получить лучшие характеристики, чем использование смеси моноклинной и тетрагональной фаз диоксида циркония.*

*The technology of production composite ceramic material with high mechanical and physical characteristics was investigated in this work. Partially stabilized zirconia can be used as second phase for preparation ceramic materials with characteristics higher than using a mixture of monoclinic and tetragonal phases of ZrO<sub>2</sub>.*

Широкое применение керамические материалы находят в медицине, например, изготовление эндопротезов тяжело нагруженных суставов, в оборонной промышленности, например, изготовление бронепластин. Используемый материал должен отличаться высокими прочностными характеристиками и трещиностойкостью, а также устойчивостью к коррозии и износу. Включая в себя все вышеперечисленные свойства, перспективным для применения в различных областях промышленности становится керамический композит, который содержит в себе смесь двух материалов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Взаимокомпенсация данных материалов

в композите делает его лидером в некоторых технологических отраслях [1].

В качестве исходного материала использовали порошок  $Al_2O_3$  фирмы Almatix марки CT3000 SG чистотой 99,9%. В качестве добавочного компонента использовали порошок  $ZrO_2$  (PSZ-5.5YS, Stanford Materials) чистотой 99,9%. Диспергирование  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  проводили раздельно в бисерной мельнице с добавлением 2 вес.% от массы порошка деагglomerатора Dollarix CE 64 для алюмооксидных суспензий и 4 вес.% для диоксид циркониевых суспензий. Смешивание в заданных пропорциях проводили в течении 30 минут. Гранулирование осуществляли с помощью распылительной сушилки на установке Mobile Minor. Перед процессом гранулирования в суспензию вводили технологические добавки, такие как поливиниловый спирт марки 16/1 в качестве связующего и полиэтиленгликоль-400 в качестве пластификатора. Общее количество органических добавок составляло 2 %. Предварительное прессование одноосным методом при давлении 50 МПа. Окончательное формование производили при давлении 250 МПа изостатическим методом на прессе холодного изостатического прессования АИР3-12-60С. Спекание осуществляли в лабораторной печи с воздушной атмосферой модели SN258779 производства фирмы Nabertherm при температуре 1520 °С с выдержкой в течение 5 часов. Осевое прессование и испытания для определения механических характеристик проводили на установке Instron 3369 [2]. По ГОСТ 2409-95 оценивали плотность спеченных образцов. Теоретическая плотность исследуемого материала составляла 4,5 г/см<sup>3</sup>. Испытания на прочность проводили в соответствии с ГОСТ 24409-80. Испытания на трещиностойкость осуществляли в соответствии с ISO 23146:2008.

Авторы работы [3] используют аналогичный материал, в котором добавка  $ZrO_2$  представлена смесью моноклинной и тетрагональной фазы в соотношении 50:50. Сравнение полученных в ходе исследования результатов и литературных данных приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты исследований

№	Плотность, % от теор.	Прочность, МПа	Трещиностой- кость, МПа/м <sup>0,5</sup>
70 % $Al_2O_3$ + 15 % m- $ZrO_2$ + 15 % t- $ZrO_2$	96,1	550 ± 50	6,15 ± 0,05

[3]			
70 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 30 % t-ZrO <sub>2</sub>	97,5	750 ± 50	6,30 ± 0,05

Сравнение физических и механических характеристик спеченных образцов полученной серии и литературных данных показало, что использование диоксида циркония тетрагональной фазы позволяет получить материал с более высокими свойствами.

В ходе исследования композиционного материала, состав которого представлял собой смесь компонентов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 70 % и ZrO<sub>2</sub> в количестве 30 %, было выяснено, что использование частично стабилизированного диоксида циркония является более целесообразным, чем используемая в литературе смесь моноклинной и тетрагональной фаз ZrO<sub>2</sub>. Полученный композиционный материал обладал высокой плотностью 97,5 % от теоретической, прочностью 750 МПа и трещиностойкостью 6,3 МПа/м<sup>0,5</sup>.

*Исследования выполнены в ЦКП ССМ НГТУ. Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0144 от 01.12.2015 г.).*

#### Литература:

1. Оксидные композиционные материалы: учебное пособие / И. В. Анциферова, А. М. Ханов, Л. Д. Сиротенко, И. Б. Фомин. – Пермь: Изд-во ПГТУ, 2007. – 140 с.
2. Создание керамического материала с субмикроструктурной структурой / Н. Ю. Черкасова, Н. С. Белоусова, С. В. Веселов, Р. И. Кузьмин, М. Ю. Перепёлкин, А. В. Фелюфьянова, Р. С. Воробьев // 1 ежегодная Российская национальная конференция с международным участием по нанотехнологиям, наноматериалам и микросистемной технике, НМСТ–2016: сб. науч. тр. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016. – С. 123-126.
3. Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites / W.H. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, P.S. Kuo // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – V. 22, iss. 16. – P. 2827-2833. – doi: 10.1016/S0955-2219(02)00043-2.



# ПОЛУЧЕНИЕ ПРЯМЫМ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НАНОПРОРОШКОВ НА ОСНОВЕ АЛЬФА ФАЗЫ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**П.А. Малофеева, И.И. Шаненков, А.А. Сивков**  
Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет,  
г. Томск, Malofeeva\_polina\_a@mail.ru

*В данной работе показана возможность получения наноразмерного порошка альфа фазы оксида железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с помощью уникальной системы на основе коаксиального магнетоплазменного ускорителя (КМПУ). Синтезированный материал был исследован методом рентгеновской дифрактометрии (XRD), а также изучена его фотокаталитическая активность. Установлено, что синтезированный нанопорошок оксида железа может использоваться в качестве перспективного фотокатализатора в реакциях получения водорода.*

*This paper shows the possibility to obtain nanosized powders consisting of alpha iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) by using a unique system based on a coaxial magnetoplasma accelerator (CMPA). The synthesized material was investigated by the X-ray diffractometry method (XRD), as well as its photocatalytic activity was also studied. It was found that the synthesized iron oxide nanopowder can be used as a promising photocatalyst in hydrogen-producing reactions.*

Водородная энергетика является перспективным направлением для развития электроэнергетики в целом, поскольку позволяет получать электроэнергию экологически чистым путем с высокой эффективностью (теплота сгорания водорода в 6 раз больше, чем у угля, и в 3 раза больше, чем природного газа). Основным ограничивающим фактором, сдерживающим внедрение данной технологии, является низкая эффективность процессов генерации водорода в качестве энергоносителя. Наряду с различными существующими способами получения водорода самым оптимальным считается фотокаталитический метод из-за своей относительной экономичности и малой ресурсозатратности. Эффективность получения водорода данным методом определяется свойствами используемых материалов (катализаторов), что обуславливает поисковые исследования в области синтеза высокоэффективных катализаторов. Кроме того, к материалам такого рода выдвигается важное условие, а именно наноразмерность, так как высокие каталитические свойства обусловлены удельной

площадь поверхности катализатора. Согласно литературным данным [1-2] в качестве таких материалов может быть использована альфа фаза оксида железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит). Возможность использования гематита в качестве фотокатализатора обусловлена его свойствами, такими как: небольшая ширина запрещенной зоны, высокая стабильность, низкая стоимость материала. На сегодняшний день известно несколько способов синтеза гематита в наноразмерном состоянии [3], однако большинство этих методов отличаются значительными временными и энергетическими затратами. В данной работе исследуется возможность получения наноразмерного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  плазмодинамическим методом с помощью установки на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ), а также применение полученных образцов в качестве катализатора в реакции фотокатализа. Процесс получения нанопорошков в системе на основе КМПУ подробно описан ранее [4].

В данной работе была проведена серия экспериментов по получению нанопорошков оксида железа плазмодинамическим методом, целью которой стало получение образца с максимальным выходом  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В статье [4] утверждается, что в качестве одной из возможных причин появления гематита в процессе плазмодинамических реакций, является высокая энергетика процесса и большая длительность рабочего импульса электропитания. Для проверки данной теории, проведена серия экспериментов, в ходе которых изменялись энергетические параметры системы за счет изменения зарядного напряжения  $U_{\text{зар}}$  и емкости  $C$  накопителя энергии. Во всей серии использовалась конструкция КМПУ с железными электродами, геометрические параметры которой не изменялись. В качестве способа инициирования дугового разряда была выбрана графитизация. Камера реактора предварительно вакуумировалась и заполнялась кислородом  $\text{O}_2$  при нормальных условиях.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы синтезированных порошкообразных продуктов в сопоставлении с эталонными данными из базы данных PDF4+. Все дифракционные картины представляют собой наборы когерентных отражений трех модификаций кристаллических фаз оксидов железа: кубического (шпинель) магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ромбоэдрического гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и орторомбической  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Увеличение энергетика процесса, ожидаемо, повлекло за собой рост содержания гематита в полученных порошках вплоть до 65 масс. %.

Синтезированные продукты были исследованы с использованием метода трехэлектродной ячейки [5]. Для этого на основе полученных

порошков были изготовлены рабочие электроды. Для наглядной визуализации протекающих фотокаталитических реакций первоначально было проведено измерений время-токовой зависимости (рис.2а). Судя по полученным данным, фотокаталитическая активность образцов, определяемая по уровню интенсивности протекающего рабочего тока в момент включения источника света и определяющая интенсивность протекания рабочих процессов, непосредственно зависит от фазового состава и преимущественно определяется уровнем содержания  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

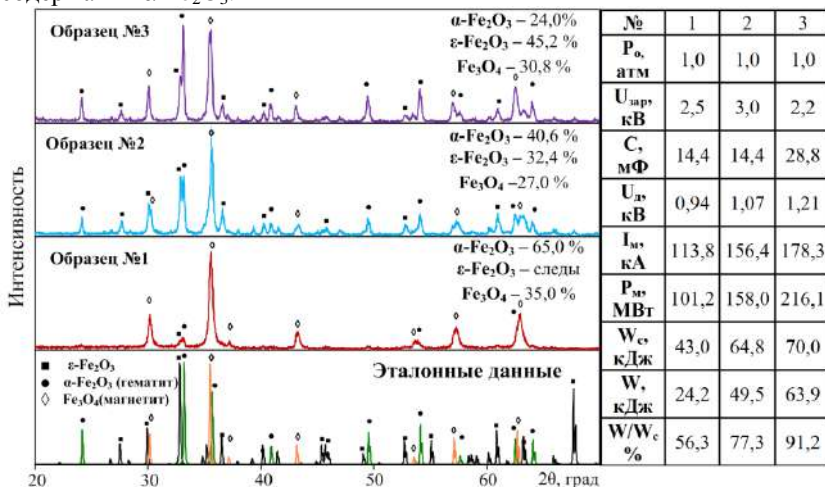


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза в сопоставлении с энергетическими параметрами процесса синтеза

Установленная зависимость фотокаталитической активности образцов от фазового состава при одном и том же приложенном потенциале нашла подтверждение и при измерении вольт-амперных характеристик (рис. 2б). Из полученных данных видно, что с ростом величины приложенного напряжения уровень протекающего тока возрастает и при 0,6 В для образца № 1 составляет уже порядка 0,7  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . При дальнейшем увеличении приложенного напряжения фотокаталитическая активность также возрастает. Наблюдаемые вольт-амперные характеристики также позволяют сделать вывод о том, что фотокаталитическая активность оксидов железа, полученных плазмодинамическим методом, непосредственно зависит от содержания фазы гематита. При этом, следует принимать во внимание, что активность этих образцов может также быть в

дальнейшем повышена за счет использования более дисперсных материалов или порошков с большим содержанием  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, в данной работе доказана возможность использования порошков оксида железа, полученных плазодинамическим методом в системе на основе КМПУ, в качестве катализатора для получения водорода фотокаталитическим методом.

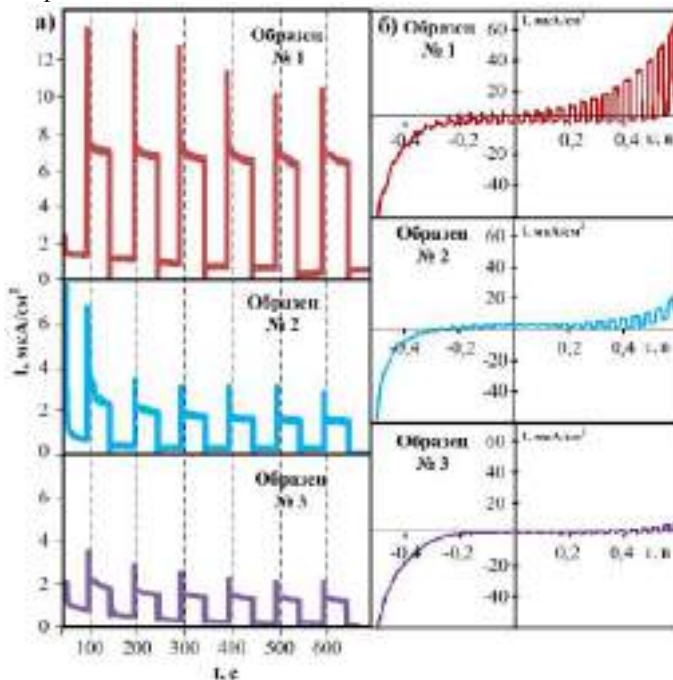


Рисунок 2 – Измерения фотокаталитической активности образцов  
 а) Зависимость плотности тока от времени; б) зависимость плотности тока от напряжения

#### Литература

1. Р.В. Радченко, А.С. Мокрушин, В.В. Тюльпа, Водород в энергетике, Екатеринбург издательство Уральского университета 2014, с 31
2. Wilm Jones, David James Martin, Angel Caravaca, Andrew M. Beale, Michael Bowker, Thomas Maschmeyer, Gareth Hartley, Anthony Masters, A comparison of photocatalytic reforming reactions of methanol and

trieth anolamine with Pd supported on titania and graphitic carbon nitride, Applied Catalysis B:Environmental, 2016.

3. Josephson, L.; Tsung, C. H.; Moore, A.; Weissleder, R. Bioconjugate Chem. 1999, 10, 186.

4. Sivkov A. et al. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Т. 405. – С. 158-168.

5. Ensling, J.; Gu'tlich, P.; Klinger, R.; Meisel, W.; Jachow, H.; Schwab, H. Hyperfine Interact. 1998, 111, 143

## ЛАЗЕРНОЕ ТЕКСТУРИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА

С.А. Мязина, Е.Г. Орлова  
Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет,  
г. Томск, lafleur@tpu.ru

*Лазерная обработка является перспективным способом текстурирования поверхностей, позволяющим кардинально изменить функциональные свойства. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований процессов смачивания и растекания капель на модифицированных наносекундным лазерным излучением поверхностях алюминиево-магниевого сплава. Установлено, что после лазерной обработки можно изменить свойства смачиваемости алюминиево-магниевого сплава от супергидрофильного до гидрофобного состояния, создав многомодальную текстуру на поверхности в форме кратеров. Определена связь между ростом контактного угла во времени после текстурирования и расположением относительно друг друга элементов текстуры в форме кратеров.*

*Nowadays laser texturing is the most promising way allowing to radically change the functional properties. Results of the experimental studies of wetting and droplet spreading over aluminum magnesium alloy modified by nano-second laser radiation are presented in this work. It is found that it is possible to modify wettability of aluminum magnesium alloy from super-hydrophilic to hydrophobic by creating multimodal texture on the surface in the form of craters. The correlations between contact angle growth and arrangements of texture elements.*

Удешевление и усовершенствование лазерных систем в последние десятилетия способствовало развитию исследований, направленных на

разработку научных основ лазерной обработки металлов. Последнее обусловлено широким использованием металлов, в частности алюминий-магниевого сплава, в судостроении, автомобилестроении, аэрокосмической отрасли, микроэлектронике [1-3]. Целью настоящей работы является определение связи между ростом контактного угла во времени, расположением относительно друг друга элементов текстуры и элементным составом поверхности алюминий-магниевого сплава после лазерной наносекундной обработки.

Изготовленные из алюминий-магниевого сплава образцы предварительно полировались алмазными пастами различной абразивности. Текстуры нанесены иттербиевым импульсным волоконным лазером IPG-Photonics с длиной волны 1064 нм. В условиях фиксированной плотности энергии излучения и частоты с варьированием скорости линейного перемещения луча и количества линий прохода, получено пять текстур (рис.1), отличающихся периодом (расстоянием между центрами соседних элементов (кратеров)). В продольном и поперечном направлениях выбрано одинаковое расстояние между центрами соседних элементов. В таблице 1 представлены параметры лазерного излучения.

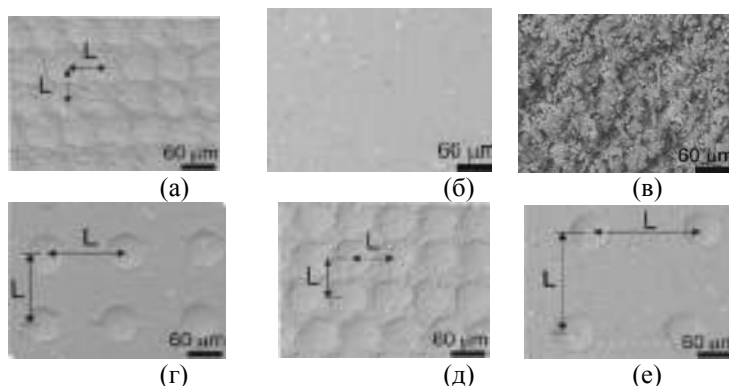


Рисунок 1. Поверхности: (а) №1 полированная. Полученные лазерным излучением с периодом текстуры: (б) №2 –  $L=0$  мкм, (в) №3 –  $L=67,3$  мкм, (г) №4 –  $74,7$  мкм, (д) №5 –  $140$  мкм, (е) №6 –  $198$  мкм.

Таблица 1 – Параметры лазерного излучения

Выходная мощность, Вт	20
-----------------------	----

Частота излучения, кГц	20
Длительность импульса, нс	200
Плотность энергии импульса, Дж/см <sup>2</sup>	79,6
Диаметр светового пятна, мкм	40

Смачивание исследовалось с использованием теневого метода в условиях дозирования капли дистиллированной воды объемом 10 мкл на образец [4]. Статический контактный угол (СКУ) на полированной поверхности сплава составил  $\theta_n = 88,1^\circ$ . Статические углы на текстурированных образцах измерялись непосредственно после обработки лазерным излучением, через 29 и 120 дней. Непосредственно после текстурирования зарегистрировано полное смачивание поверхностей № 2-4. Поверхности № 5 и 6 демонстрировали углы  $34,6^\circ$  и  $55,8^\circ$ , соответственно. На рисунке 2 представлены зависимости СКУ от времени, прошедшего после текстурирования.

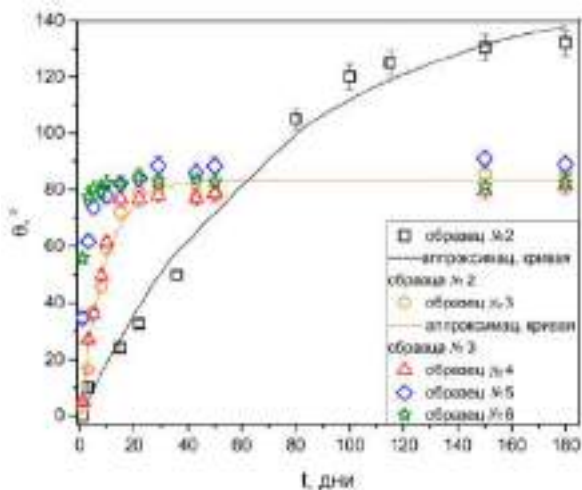


Рисунок 2. Изменение статического контактного угла на образцах № 2 - 6. Символами показаны экспериментальные данные, линиями – аппроксимационные кривые экспериментальных зависимостей для поверхностей № 2 и 3.

Полученные временные зависимости статического контактного угла на всех текстурированных образцах аппроксимированы экспоненциальной зависимостью вида [5]:

$$\theta = \theta_{\text{уст}} \left(1 - e^{-t/a}\right),$$

где  $\theta_{\text{уст}}$  – установившееся значение контактного угла на текстурированной поверхности, °;

$a$  – константа, характеризующая время, за которое значение контактного угла превысит 50% от установившегося значения.

Из рис.2 видно, что на образцах с менее плотным расположением элементов текстуры контактный угол после лазерного текстурирования стабилизируется быстрее. Например, на образце № 3 угол стабилизируется за 29 дней, на образце № 6 – за 10 дней. Однако, после 120 дней с момента текстурирования образец № 2 демонстрировал гидрофобные свойства, установившееся значение SKU достигает 131°.

Проведен анализ влияния шага текстуры на статические контактные углы (рис.3).

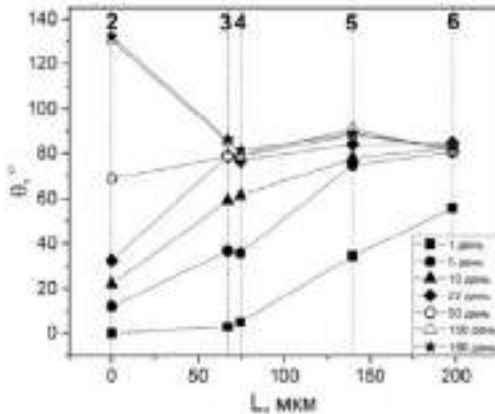


Рисунок 3. Зависимости статического контактного угла от шага текстуры L. Образцы № 2-6.

Обнаружено, что полученные зависимости SKU от шага текстуры согласуются с выводами, сделанными на основе уравнения Венцеля. Так, с увеличением параметра шероховатости  $r$  (отношение фактической площади поверхности к ее проекции на плоскость), и, соответственно, с



уменьшением шага текстуры зарегистрировано уменьшение статического контактного угла в первые 50 дней, когда все образцы демонстрировали гидрофильные свойства: изменение угла от наименьшего на образце № 2 до наибольшего на образце № 6.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00315 мол\_а.*

#### Литература

1. Kim, J. Spray cooling heat transfer: The state of the art // Int. J. Heat Fluid Flow. – 2007. – V. 28. – P. 753–767.
2. Friderick M. Fowkes. Contact Angle, Wettability, and Adhesion – ACS, 1964. – 51 p.
3. Lin, L. Heat Transfer Characteristics of Spray Cooling in a Closed Loop // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2003. – V. 46. – P. 3737–3746.
4. Влияние скорости образования капли при растекании по микроструктурированной поверхности на краевой угол / Кузнецов Г. В., Феоктистов Д. В., Орлова Е. Г., Зыков И. Ю., Батищева К. // Теплофизика и аэромеханика. - 2018 - Т. 25 - №. 2. - С. 247-254
5. Kietzig, A.-M. Patterned superhydrophobic metallic surfaces // Langmuir. – 2009. – V. 25, I. 8. – P. 4821–4827.

## **ВЛИЯНИЕ ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ SPS**

**Д.А. Немолочнов, Л.И. Шевцова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, drakon13chik@mail.ru**

*Проведен сравнительный анализ структуры и прочностных свойств материалов, полученных электроискровым плазменным спеканием монофазного соединения  $Ni_3Al$  и  $Ni_3Al$  с добавлением 1 % (масс.) циркония. Выявлено, что фазовый состав исследуемых материалов абсолютно идентичен и представляет собой соединение  $Ni_3Al$ . Пики циркония и его соединений зафиксированы не были. Структура спеченных сплавов имеет преимущественно однородное строение. Установлено, что добавление циркония приводит к уве-*

личению предела прочности при изгибе. Прочность такого материала составляет 920 МПа.

*A comparative analysis of the structure and mechanical properties of materials obtained by spark plasma sintering of monophasic Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>Al with the addition of 1 % (mass.) zirconium powder. It was revealed that the phase composition of the studied materials is absolutely identical and is a compound of Ni<sub>3</sub>Al. The peaks of zirconium and his compounds were not recorded on the X-ray photogram. The structure of sintered alloys has a predominantly homogeneous structure. It was established that the addition of zirconium leads to an increase in the bending strength The bending strength of such a material is 920 MPa.*

В настоящее время к одной из актуальных задач в современном материаловедении можно отнести повышение комплекса свойств материалов на основе интерметаллидов, в том числе алюминидов никеля. Особое внимание алюминидам никеля уделяется благодаря их свойствам: высокому комплексу механических свойств, относительно низкой плотности, высокой коррозионной стойкости и сопротивлению крипу при температуре выше 1000 °С в окисляющей атмосфере. Интерес к интерметаллиду Ni<sub>3</sub>Al обусловлен наличием  $\gamma$ -фазы, которая в свою очередь является упрочняющей фазой в современных никелевых суперсплавах [1-3].

Интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al имеет структуру L1<sub>2</sub> и представляет собой упорядоченное соединение, которое может быть очень перспективным в качестве высокотемпературного материала для различных отраслей промышленности. Однако отсутствие пластичности при комнатной температуре и низкое сопротивление ползучести Ni<sub>3</sub>Al в поликристаллической форме затрудняет практическое использование этого соединения [2, 3].

В ряде работ научных исследователей отмечается, что цирконий является эффективным легирующим элементом, способствующим увеличению сопротивления ползучести Ni<sub>3</sub>Al [4, 5]. Так, например, в работе [5] авторы исследовали сплав состава Ni<sub>3</sub>AlBZr с различным содержанием Zr (0,3-1,5 ат. %). Материал был получен в виде слитков, которые плавил в вакуумной печи в среде аргона, а затем подвергали гомогенизации при температуре 1430 К в течение 48 часов, и отжигали при температуре 1223 К в течение 24 часов. Структурные исследования сплава Ni<sub>3</sub>AlBZr в зависимости от содержания Zr, проведенные с использованием методов оптической микроскопии, показали, что добавление циркония приводит к уменьшению среднего размера зерна по отношению к исходному состоянию. Для исследуемых сплавов наблюдалось увеличение предела текучести и твердости при увеличении добавок циркония.

Однако увеличение содержания циркония в сплаве приводит к уменьшению предела прочности при растяжении. Авторы пришли к выводу, что состав сплава, содержащего 0,26 ат. % бора и циркония в диапазоне 0,3-1,5 ат. %, можно считать оптимальным с точки зрения восприимчивости к пластической деформации [5].

Большинство исследователей с 2000 года активно применяют наиболее современный способ спекания под давлением – электроискровое плазменное спекание (SPS). Принцип метода электроискрового плазменного спекания заключается в нагреве порошкового материала за счет пропускания тока до температуры спекания с высокой скоростью (до 2500 °C/мин). Высокие скорости нагрева позволяют сократить длительность процесса спекания и ограничить рост частиц порошка в процессе консолидации. Использование данного метода позволяет получать материалы, в том числе интерметаллиды системы никель-алюминий, с плотностями близкими к теоретическому значению и размером зерен близким к размеру зерен частиц исходного порошка [6-9].

Цель данного исследования заключалась в выявлении влияния добавок циркония на структуру и механические свойства интерметаллида  $Ni_3Al$ , полученного методом электроискрового плазменного спекания.

В качестве исходных материалов были использованы механически активированные порошки состава  $Ni_3Al$  и  $Ni_3Al + 1$  масс. % Zr. Формирование монофазного соединения  $Ni_3Al$  осуществляли в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Более подробно о получении монофазного алюминида никеля описано в работе [6]. Для равномерного распределения циркония в сплаве проводили трехминутную механическую активацию (МА) смеси в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с центробежным ускорением шаров равным 40 g.

Электроискровое плазменное спекание порошковой смеси осуществляли на SPS-установке Labox-1575 (Япония). Максимальная температура нагрева порошка, время выдержки и давление были постоянными и составили 1100 °C, 5 минут и 40 МПа соответственно. Скорость нагрева составила 100 °C/мин. В результате были получены образцы диаметром 30 мм и высотой около 7 мм.

Для проведения металлографических исследований образцы были предварительно подготовлены по стандартной технологии. Заготовки вырезались на электроискровом станке Sodick AG400L. Для проведения металлографических исследований был использован оптический микроскоп Axio Observer Alm в диапазоне  $\times 25 \dots \times 1500$ . Для определения фа-

зового состава спеченных образцов использовали рентгеновский дифрактометр ARL X TRA. Дифракционные картины регистрировали с шагом  $\Delta 2\theta$  и временем накопления 1 с на одну точку. Полученные дифракционные картины сравнивали с эталонными дифракционными спектрами при помощи программы Search Match.

Испытания на трёхточечный изгиб проводили на установке Instron 3369. Для проведения испытания использовали образцы размерами  $3 \times 4 \times 30$ , которые были вырезаны на установке электроэрозионной резки Sodick AG400L при скорости перемещения траверсы 0,5 мм/мин.

По снимкам оптической микроскопии в режиме светлого поля можно судить о том, что структура материалов на основе алюминидов никеля, полученных по технологии электроискрового плазменного спекания без циркония и с добавлением 1 %, имеет преимущественно однородное строение как в продольном, так и в поперечном сечении.

Установлено, что у материалов, полученных SPS-технологией, фазовый состав абсолютно идентичен и представляет собой соединение  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . У материала с добавлением 1 % (масс.) Zr пиков циркония и его соединений зафиксировано не было. Это можно объяснить малым содержанием циркония в сплаве.

Результаты испытаний на трёхточечный изгиб показали, что добавление 1 масс. % Zr приводит к увеличению прочности при изгибе спеченного материала до 920 МПа. В то время как прочность материала, полученного SPS-спеканием  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (СВС-продукта), составляет 780 МПа.

Таким образом, анализ полученных результатов свидетельствует о том, что добавление 1 % (масс.) циркония в качестве легирующего элемента способствует увеличению прочностных характеристик интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , полученного методом SPS.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00436.*

#### Литература:

1. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Базылева О. А. Материалы для высокотемпературных деталей газотурбинных двигателей // Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. «Машиностроение». Металлургия. - 2011. - № SP2. С 13 – 19.

2. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{TiAl}$ : микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 360 с.

3. Структура и свойства материалов из алюминидов никеля, полученных с использованием различных технологий / Е.Е. Корниенко, Л.И. Шевцова, Н.С. Белоусова, А.А. Никулина, А.И. Смирнов, В.И. Кузьмин, О.А. Рубцова // Перспективные материалы. - 2017. - № 3. - С. 49-58.

4. Ball J., Zeumer B., Gottstein G. Large strain deformation of Ni<sub>3</sub>Al+B: IV. The effect of Zr and Fe additions // Intermetallics. - 1995. - Vol. 3. - P. 209-219.

5. Ныжек П., Сулима И., Вierzbiński С. Ductilization of Ni<sub>3</sub>Al by alloying with boron and zirconium // Archives of Materials Science and Engineering. - 2009. - Vol. 40. - Is. 2 - P. 69-74.

6. Шевцова Л.И. Структура и механические свойства интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, полученного по технологии искрового плазменного спекания механически активированной порошковой смеси // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. - 2014. - № 3 (64). - С. 21-27.

7. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания // Электронное учебно-методическое пособие. - Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. - 59 с.

8. The effect of preliminary mechanical activation on the structure and mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al+B material obtained by SPS / L.I. Shevtsova, A.A. Bataev, V.I. Mali, M.A. Esikov, V.V. Sun Shin Yan, D.A. Nemolochnov, T. A. Zimoglyadova // Key Engineering Materials. - 2017. - Vol. 743. - P. 19-24.

9. Structure and properties of multilayered composite materials “nickel – nickel aluminide” obtained using SPS method / T. Sameyshcheva, V. Mali, A. Anisimov, M. Korchagin, L. Shevtsova, S. Bysyina // Advanced Materials Research. - 2014. - Vol. 1040. - P. 161-165.

## ПРОСВЕТЛЯЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ ИТО ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

**А.Е. Петрюк, А.А. Чистоедова, С.В. Смирнов**  
ТУСУР, г. Томск, [petryuk.alena.325@mail.ru](mailto:petryuk.alena.325@mail.ru)

*Исследованы оптические свойства пленок ИТО, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе из компактной мишени на подложку*

*монокристаллического кремния и покровного стекла. Исследованы спектры пропускания и отражения в видимом и инфракрасном диапазоне длин волн.*

*Optical properties of ITO films obtained by direct-current magnetron sputtering from a compact target on monocrystalline silicon and cover glass substrates are investigated. Transmission and reflection spectra in the visible and infra-red wavelengths are studied.*

ITO (indium tin oxide) – оксид индия, легированный оловом, представляет собой проводящий материал электронного типа проводимости, который сочетает в себе высокую электропроводность и прозрачность в видимом диапазоне длин волн [1].

В настоящее время пленки на основе оксида индия–олова активно используются для создания элементов солнечных батарей, жидкокристаллических и сенсорных экранов, светодиодов [2]. Вследствие широкой области применения покрытий на основе оксида индия-олова вопрос формирования этих покрытий с высокими выходными характеристиками является актуальным.

**Материалы и методы исследования.** В данной работе исследовались пленки ITO толщиной 100-150 нм, напыленные методом магнетронного распыления компактной оксидной мишени (кислород – 5 %) на постоянном токе на подложки покровного стекла. Напыление проводилось в среде аргона, при давлении 7 – 8 мТорр (0,93 – 1,07 Па). Одна группа пленок на покровном стекле не отжигалась, другая отжигалась в атмосфере азота при температуре 560°C в течение 7 минут. Напыление на подложки высокоомного монокристаллического кремния проводилось в смеси газов кислорода и аргона из сплава оксида индия и олова с разным процентным содержанием кислорода в атмосфере напыления – 5 % (Образец № 1) и 10 % (Образец № 2). После напыления образцы отжигались в атмосфере азота при температуре 560 °С в течение 25 минут.

Исследование оптических свойств проводилось методом Фурье-спектроскопии с помощью спектрометра FT-801 и методом эллипсометрии (автоматический спектральный эллипсометрический комплекс «Эллипс-1891 САГ»).

**Результаты эксперимента.** С помощью метода эллипсометрии были измерены показатели преломления, а также пропускание и отражение плёнок ITO на покровном стекле до и после отжига при длине волны излучения  $\lambda=480$  нм, значения которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 Оптические параметры плёнок ИТО

	Показатель преломления $n$	Показатель поглощения $k$	Коэффициент отражения $R$
Без отжига	2,25	0,054	0,21
отжига	1,96	0,198	0,41

Из таблицы видно, что показатель преломления с отжигом уменьшается, а показатель поглощения и коэффициент отражения увеличиваются.

Полученные зависимости коэффициента пропускания от длины волны излучения в видимом и ИК - диапазоне длин волн представлены на рисунке 1.

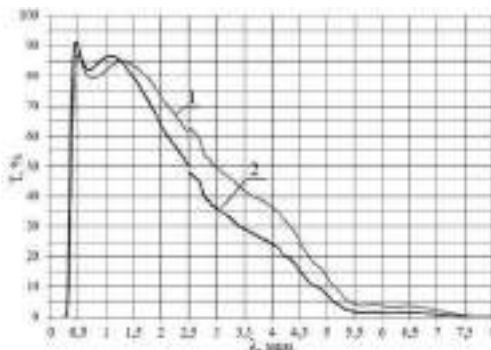


Рисунок 1 – Спектр пропускания плёнок ИТО:

1 – ИТО без отжига; 2 – ИТО после отжига

В видимой области спектра наблюдается увеличение коэффициента пропускания после отжига. Это связано с упорядочиванием структуры после термической обработки – частичным переходом к кристаллической структуре.

В ближней и средней ИК-области наблюдается увеличение поглощения после отжига вследствие увеличения концентрации свободных электронов в зоне проводимости, что подтверждается измерением удельного сопротивления.

Уменьшение коэффициента пропускания в средней ИК-области связано с поглощением в стеклянной подложке. В области от 500 до 1500 нм наблюдается интерференция света.

На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента отражения от частоты для образцов.

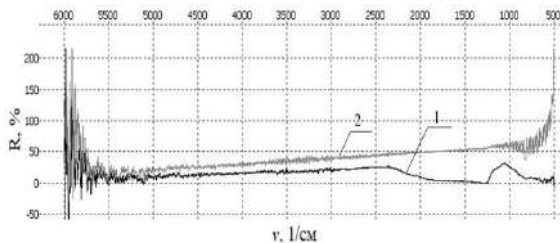


Рисунок 2 – Спектр отражения плёнок ИТО:

1 – ИТО без отжига; 2 – ИТО после отжига

Из графика видно, что с увеличением длины волны излучения коэффициент отражения увеличивается, что связано с тем, что показатель преломления пленки выше, чем показатель преломления стекла.

Методом Фурье-спектроскопии были получены спектры пропускания пленок ИТО на подложках кремния в инфракрасном диапазоне. На рисунке 3 представлена зависимость коэффициента пропускания от частоты для образцов на подложке кремния [3].

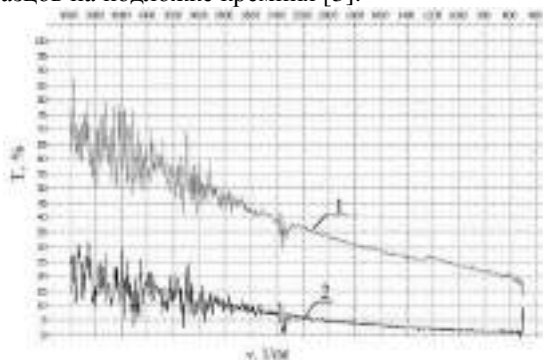


Рисунок 3 – Спектры пропускания:

1 – образец №1 с содержанием кислорода 5%

2 – образец №2 с содержанием кислорода 10%

Из графиков видно, что пленки с меньшим содержанием кислорода в атмосфере напыления обладают большим коэффициентом пропускания и большей прозрачностью. Значения коэффициента пропускания при длине волны 2,5 мкм для 1 образца – 70 %, для 2 образца – 25 %. В сторону дальней ИК-области поглощение увеличивается за счет увеличения концентрации свободных электронов.



На рисунке 4 представлен спектр отражения для образцов на подложке кремния.

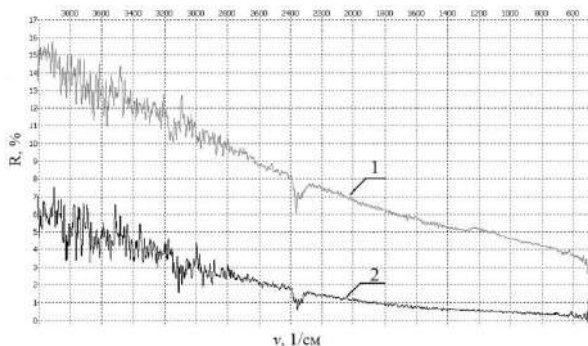


Рисунок 4 – Спектры отражения:

1 – образец №1 с содержанием кислорода 5%

2 – образец №2 с содержанием кислорода 10%

Из графиков можно определить значения коэффициентов отражения для длины волны 2,5 мкм: для образца №1 – 15 %, для образца №2 – 6 %. В ближней ИК области оптического диапазона коэффициент отражения больше, чем в дальней ИК-области. Это связано с тем, что коэффициент преломления у кремния 3,8, а у ИТО равен 2, следовательно, данная система пленка-подложка является антиотражающей.

**Заключение.** Таким образом, полученные пленки ИТО позволяют использовать их в качестве просветляющего покрытия для полупроводниковых солнечных элементов при получении солнечных батарей на основе гетероструктур.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00708.*

#### Литература:

1. Youn J. Kim Effect of oxygen flow rate on ITO thin films deposited by facing targets sputtering / Su B. Jin, Sung I. Kim, Yoon S. Choi // Thin Solid Films. – 2010 Vol.518. – P.6241.
2. Закирова Р. М. Разработка метода модификации свойств ИТО пленок ионно-лучевой обработкой при реактивном ВЧ магнетронном напылении: дис. канд. физ.-мат. наук. 2013. – 128 с.
3. Петрюк А.Е., Чистоедова А.А. Оптические свойства пленок ИТО // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XV

Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 24–27 апреля 2018 г.) : в 7 т. Т. 2: Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск Издательский Дом Томского государственного университета, 2018. – С. 249 – 251.

## ПОЛУЧЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**Ю.В. Пилипенко, И.Н. Ажажа, И.А. Чистоедова**

**Томский государственный университет систем управления и  
радиоэлектроники, г. Томск, [julia.pilipenko97@mail.ru](mailto:julia.pilipenko97@mail.ru)**

*Исследовано влияние состава различных электролитов анодирования на морфологию поверхности пленок  $Al_xO_y$ , полученных методом электролитического анодирования. Изучено влияние тока от времени анодирования с целью определения механизма образования оксидной пленки. Установлено, что для получения пористых слоев оксида Al необходимо использовать анодирование в две стадии.*

*The effect of the composition of various anodizing electrolytes on the surface morphology of  $Al_xO_y$  films obtained by electrolytic anodization was studied. The effect of current on the time of anodization was studied in order to determine the mechanism of formation of the oxide film. It has been established that to obtain porous layers of Al oxide it is necessary to use anodization in two stages.*

Современные тенденции микро- и нанoeлектронных устройств к миниатюризации стимулируют интерес к созданию наноразмерных материалов с широким спектром структурно-морфологических и электрофизических характеристик. В качестве матрицы для получения наноструктурированных материалов широко применяется анодированный оксид алюминия, на основе которого формируют нанопоры, нанотрубки и массивы нанонитей, а также композитные материалы. Однако до сих пор отсутствует единая теория, объясняющая рост при различных условиях формирования упорядоченной оксидной структуры на алюминии, определяющей выходные параметры приборов нанoeлектроники [1,2]. В связи с чем, данные исследования являются актуальными и представляют практический интерес.

Процесс анодирования алюминия обычно происходит в различных кислотах при фиксированном токе или фиксированном напряжении. Установившийся режим формирования пористого  $Al_xO_y$  – это поддер-

жание равновесие между скоростью окисления у основания поры и растворения оксида алюминия на границе с электролитом [3].

Целью данной работы является получение пленок  $Al_xO_y$ , обладающих упорядоченной пористой структурой, методом электролитического анодирования и исследование их свойств.

В качестве исходных образцов использовались кремниевые подложки, на которые методом термического испарения был нанесен тонкий слой Al. Полученная пленка имела следующие параметры  $d_0 = 120$  нм,  $\rho_s = 0,147$  Ом/□. Электролиты были изготовлены по следующим рецептам:

Рецепт № 1. Процесс анодирования проводился в две стадии: сначала анодирование проводилось в 3% щавельном растворе; затем, сформированный слой пористого оксида алюминия селективно удалялся в нагретой смеси ортофосфорной кислоты и оксида хрома, в течение 5 минут. После травления проводилось анодирование в щавельном и лимонном водном растворе.

График зависимости изменения тока от времени анодирования представлен на рисунке 1.

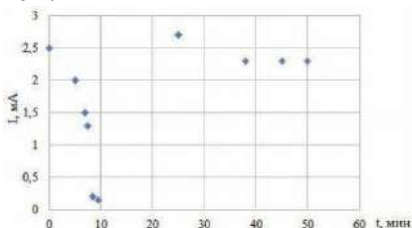


Рисунок 1 – Зависимость изменения тока от времени анодирования

Из сравнения полученной зависимости с теоретической [3], можно предположить, что образуется пленка пористого оксида Al. В первые секунды после приложения напряжения происходит рост анодного тока, обусловленный нарастанием на поверхности металла плотного барьерного слоя. Спад тока происходит вследствие зарождения пор в барьерной пленке. Рост пористой пленки характеризуется на участке, где наблюдается, постоянный ток во времени.

Согласно проведенным исследованиям, морфология поверхности имеет пористую низко дисперсную структуру, зарождение пор при пообразовании во время анодирования носит случайный характер.

Микрорентгеновский анализ полученных образцов до анодирования и после представлен на рисунке 2.

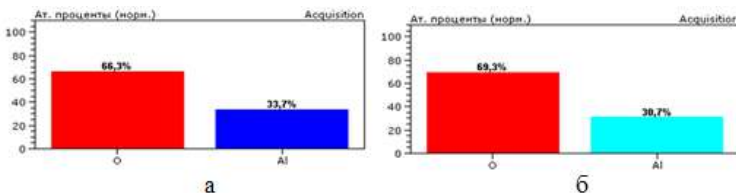


Рисунок 2 – Микрорентгеноспектральный анализ: а - до анодирования; б - после анодирования

Из полученного анализа видно, что до анодирования в составе пленки имеется содержание кислорода 66,3%, образовавшегося в результате напыления. После анодирования содержание кислорода увеличилось до 69,3%, а алюминия уменьшилось до 30,7%. Это позволяет сделать вывод, что на подложке сформировалось покрытие  $Al_xO_y$ .

Рецепт № 2. Электролитическое анодирование проводилось в электролите гидроксиде натрия NaOH 0,08M.

Зависимость изменения тока от времени при анодировании представлена на рисунке 3.

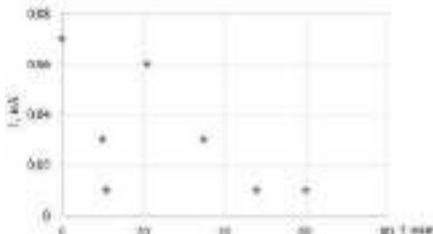


Рисунок 3 – Зависимость изменения тока от времени анодирования

Из сравнения полученной зависимости с теоретической [3], можно предположить, что на основании соответствия хода кривой образуется пленка пористого оксида Al.

Морфология поверхности имеет пористый вид, большой разброс в диаметре пор, расстояние между ними и упорядоченности, наблюдается объединение и прекращение развитие каналов пор. В результате развивается плохая структура пористой пленки  $Al_xO_y$ .

В связи с тем, что при электролитическом анодировании в данном электролите скорость травления превышает скорость образования пористого слоя, невозможно определить химический состав образца.

Рецепт № 3. Электролитическое анодирование проводилось в водном растворе гидроксида натрия NaOH 0,1M.

График зависимости изменения тока от времени анодирования представлен на рисунке 4.

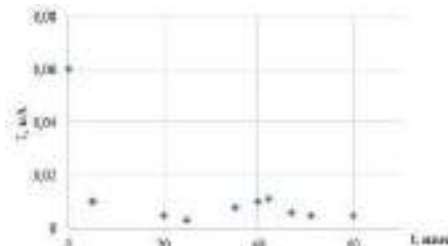


Рисунок 4 – Зависимость изменения тока от времени анодирования

Из сравнения полученной зависимости с теоретической [3], можно предположить, что ход кривой соответствует образованию пленки барьерного типа оксида Al.

Такой электролит сильно растворяет оксид. Пористый слой анодной оксидной пленки не вырастает поверх барьерной. Утолщенная пленка не образуется. Следовательно, химический состав определить невозможно.

В данной работе методом электролитического анодирования были получены образцы  $Al_xO_y$ . Исследованы зависимости изменения тока от времени анодирования, по которым определены механизмы образования оксидной пленки. Изучена морфология поверхности образцов. Для проведения электролитического анодирования рекомендуется использовать электролит на основе раствора щавелевой и лимонной кислоты в двухстадийном режиме.

#### Литература:

1. Филяк М.М., Каныгина О.Н. Кинетика роста пленок анодного оксида алюминия в электролите на основе гидроксида натрия // ВЕСТНИК. – 2015. – №9. – С. 207 – 2011.
2. Аверин И.А., Губин И.А. Анализ моделей формирования и упорядочения пористой структуры оксида алюминия // Технические науки. Машиностроение и машиноведение. – 2013. – №2. – С. 91 – 100.
3. Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов / А.В. Атращенко, А.А. Красилин, И.С. Кучук, Е.М. Арысланова, С.А. Чивилихин, П.А. Белов // НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА. – 2012. – № 3. – С. 31 – 47.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИБОРИДА ТИТАНА

**С.О. Погорелова, А.Р. Насырбаев, А.А. Сивков**  
Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет, г. Томск, sor2@tpu.ru

*В данной работе предложен способ получения высокоплотной керамики с высокими механическими и тепловыми характеристиками методом искрового плазменного спекания на основе ультрадисперсных порошков моноборида и диборида титана, полученных в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы.*

*In the present work the method of spark plasma sintering is proposed to obtain high density ceramics with high physic and thermal characteristics based on ultradispersed monoboride and titanium diboride powders obtained in a hyper-velocity jet of electric-discharge plasma.*

Безоксидная керамика является отличным кандидатом для высокотемпературных применений благодаря своей высокой прочности и огнеупорности [1]. Бориды переходных металлов IV группы обладают высокой температурой плавления, отличными механическими характеристиками при высоких температурах и могут служить материалом для получения на их основе высокоплотной керамики [2]. Среди данных материалов диборид титана привлек к себе широкое внимание за счет наличия таких свойств, как высокая твердость (25-35 ГПа), высокая температура плавления (3225 °С), хорошая теплопроводность (60-120 Вт/м·К) и электропроводность ( $10\text{-}30\cdot 10^{-6}$  Ом·см), низкая плотность ( $4,52\text{ г/см}^3$ ) [3]. Таким образом, керамика, полученная на основе ультрадисперсного диборида титана, будет обладать высокими механическими и тепловыми характеристиками, которые необходимы во время механической обработки сложных для резки деталей в машиностроении, авиастроении и аэрокосмической промышленности [3].

В настоящее время существует множество способов получения керамики: методы формовки, спекание под давлением, селективное лазерное спекание, однако данные методы не позволяют получать керамику с наноструктурой из-за роста зерна образца во время процесса из-за его длительности и высокой температуры.

В данной работе предлагается метод искрового плазменного спекания на основе ультрадисперсных порошков диборида титана, синтези-

рованных в гиперсверхзвуковой плазменной струе. Возможность получения диборида титана плазмосинтезом была показана в предыдущих работах [4]. В работе используется порошок диборида титана с массовым соотношением TiB:TiB<sub>2</sub> в % 66,2:26,8 и 6,8:93,2 по результатам рентгеноструктурного анализа.

Принцип действия искрового плазменного спекания заключается в пропускании последовательностей импульсов постоянного тока на порошковый материал и одновременном механическом давлении (до 150 ГПа). С помощью импульсов тока достигается очень быстрый нагрев и, как следствие, малая продолжительность рабочего процесса, что позволяет получать наноструктурную керамику.

Керамика была получена на установке для искрового плазменного спекания SPS-10-4, Thermal Technology, значения температуропроводности, теплопроводности и удельной теплоемкости были получены на установке The Discovery Laser Flash DFL-1200, значения твердости были получены на твердомере Galileo.

В таблице 1 приведена твердость и плотность керамических образцов в зависимости от фазового состава ультрадисперсного порошка. Характеристики температуропроводности, удельной теплоемкости и теплопроводности спеченной керамики на основе ультрадисперсного диборида титана для двух опытов с различным массовым содержанием TiB:TiB<sub>2</sub> в % приведены на рисунке 1.

Таблица 1 – Твердость и плотность спеченной керамики

Фазовый состав, %		ρ, г/см <sup>3</sup>	ρ, % теор	H <sub>ср</sub> , ГПа
TiB	TiB <sub>2</sub>			
66,2	26,8	3,40	75,2	24,7
6,8	93,2	4,45	98,4	30,3

Из таблицы 1 видно, что твердость и плотность с увеличением массового содержания диборида титана растут до значений 30,3 ГПа и 98,4 % плотности от теоретической, т.е. твердость и плотность напрямую зависят от фазового состава исходного порошка и чем больше содержание диборида титана, тем выше твердость и плотность керамики.

Температуропроводность – это свойство материала выравнивать температуру в неравновесных тепловых процессах. Кривая изменения температуропроводности с увеличением температуры ниспадает, что соответствует литературным данным [5, 6]. Температуропроводность в значительной степени зависит от количества дефектов в материале (по-

ристости, микротрещин), кристалличности, размера зерен и их ориентации, от собственного коэффициента рассеяния.

Удельная теплоемкость – это то количество теплоты на массу материала, которое надо подвести к образцу, чтобы его температура увеличилась на 1 К. Кривая удельной теплоемкости сначала со значения 25 °С при увеличении температуры ниспадает, а затем монотонно возрастает с повышением температуры, что соответствует литературным данным [5, 6]. При массовом содержании  $\text{TiB}_2$  93,2 % кривая расположена выше, чем при 26,8 %  $\text{TiB}_2$ , что может объясняться тем, что температура плавления диборида титана (3225 °С) выше температуры плавления моноборида титана (2200 °С) на 1000 °С и, следовательно, для того, чтобы нагреть  $\text{TiB}_2$  требуется большее количество теплоты, чем для  $\text{TiB}$ .

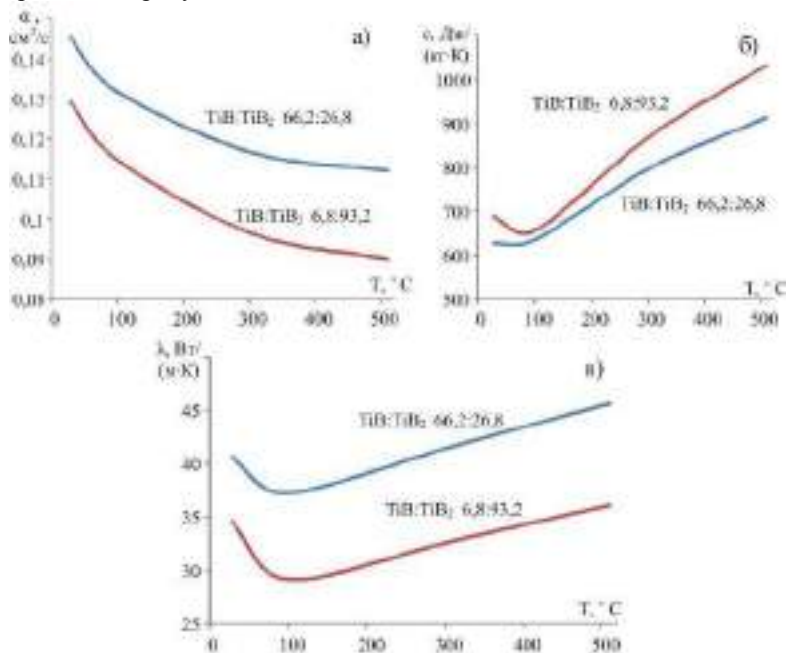


Рисунок 1 – Характеристики спеченной керамики на основе ультрадисперсного диборида титана для двух опытов с различным массовым содержанием  $\text{TiB}:\text{TiB}_2$  в %: а) Температуропроводность; б) Удельная теплоемкость; в) Теплопроводность



Теплопроводность – это способность материала проводить теплоту от более нагретых частей образца к менее. Теплопроводность материала зависит от средней длины свободного пробега фононов в образцах [5]. При высоких температурах длина свободного пробега фононов уменьшается, и фононное рассеяние увеличивается из-за фонон-фононного рассеяния. Возможно, именно из-за фонон-фононного рассеяния и рассеяния фононов на границах зерен кривая с 93,2 %  $\text{TiB}_2$  оказалась ниже кривой с меньшим содержанием диборида титана.

Представленные результаты исследований показали возможность получения  $\text{TiB}_2$ -керамики методом искрового плазменного спекания из ультрадисперсного порошка, полученного плазмодинамическом синтезом. Результаты измерения на твердость и плотность показали, что фазовый состав порошка напрямую влияет на свойства спеченной керамики. При наибольшем выходе  $\text{TiB}_2$  получается керамика с наилучшими свойствами (твердость – 30,3 ГПа, плотность – 98,4% от теоретической). А также были проанализированы тепловые характеристики  $\text{TiB}_2$ -керамики.

#### Литература:

1. Ahmadi Z. et al. Densification improvement of spark plasma sintered  $\text{TiB}_2$ -based composites with micron-, submicron-and nano-sized SiC particulates // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, №. 10. – P. 11431-11437.
2. Yang Z. L. et al. Synthesis route and mechanical properties of reactive hot pressed  $\text{TiN-TiB}_2$  ceramics // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – Vol. 41. – P. 54-59.
3. Zhao G. et al. Microstructural development and mechanical properties of reactive hot pressed nickel-aided  $\text{TiB}_2$ -SiC ceramics // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 61. – P. 13-21.
4. Погорелова С. О., Насырбаев А. Р., Никитин Д. С. Плазмодинамический синтез нанодисперсного диборида титана // *Высокие технологии в современной науке и технике (ВТЧТ-2017): сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 27–29 ноября 2017 г. – Томск, 2017. – 2017. – С. 90-91.*
5. Golla B. R., Basu B. Hot-pressed  $\text{TiB}_2$ -10 wt.%  $\text{TiSi}_2$  ceramic with extremely good thermal transport properties at elevated temperatures (up to 1273 K) // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68, №. 1. – P. 79-82.

6. Raju G. B., Basu B., Suri A. K. Thermal and electrical properties of  $TiB_2$ - $MoSi_2$  // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2010. – Vol. 28, №. 2. – P. 174-179.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ,  
СФОРМИРОВАННЫХ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ**

**С.В. Поздняков, К.А. Скороход, Д.Б. Солодовникова, А.А. Никулина**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, s.t.a.s.13.3@mail.ru**

*Работа посвящена изучению многослойного композиционного материала, состоящего из пластин титанового сплава VT23 и стали 65Г, полученных методом сварки взрывом через последовательно чередующиеся тонколистовые пластины титана VT1-0 и стали 08ПС. Описана технология получения образцов, режимы сварки, а также методы исследования, в частности, оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.*

*The work is devoted to the study of a multilayer composite material consisting of plates of titanium alloy VT23 and steel 65G, obtained by the method of explosion welding through successively alternating sheets of titanium VT1-0 and steel 08PS. The technology of obtaining samples, welding modes, as well as research methods, in particular, optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, are described.*

В последнее время в машиностроении широко применяются материалы, обладающие комплексом высоких механических свойств. Такие материалы применяются при работе под высоким давлением, в условиях транспортных перегрузок, низких и повышенных температур, например в энергетике, ракетно-космической и криогенной технике. Одним из способов получения таких материалов, является сварка. Возможность получения соединений разнородных материалов затруднено образованием интерметаллидных фаз или отсутствием взаимной растворимости. Интерметаллиды являются твердыми, но хрупкими фазами, которые могут привести к образованию трещин в зоне соединения при эксплуатации изделия [1]. Хорошим решением отмеченной проблемы может стать использование соединения материалов в твердой фазе. Перспективным методом соединения материалов, не обладающих взаимной рас-

творимостью и не образующих жидкую ванну расплава, является сварка взрывом.

Несмотря на то, что сварка взрывом является надежным методом соединения разнородных металлов и сплавов, в некоторых парах, характеризующихся высоким уровнем предела текучести или высокой скоростью деформационного упрочнения одного из материалов, получить качественное соединение проблематично.

Для получения качественных бездефектных соединений с высокими механическими характеристиками рационально использовать промежуточные прослойки. Использование промежуточных слоев позволяет увеличить область сварки несовместимых материалов, а также уменьшить пластически деформированные зоны на границах.

Целью работы являлось выявление особенностей структуры и оценки механических свойств слоистых композиционных материалов "титан - сталь", полученных сваркой взрывом с промежуточными слоями и последующей термической обработкой.

Основными компонентами данного композита были пластины из конструкционной стали 65Г и высокопрочного титана ВТ23. Толщина этих пластин составляла 1,5 мм и 3 мм. Данные материалы обладают достаточно высокой прочностью, что затрудняет соединение между пластинами методом сваркой взрывом. Для устранения проблемы между этими материалами были добавлены тонкие слои из низкоуглеродистых и пластичных материалов, которыми являлись низкоуглеродистая сталь 08ПС и технический чистый титан ВТ1-0 [2]. Композиционный материал на основе титана и стали был получен в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. Изначально каждая пластина композита находилась на расстоянии 2 мм друг от друга. Взрывчатым веществом был аммонит 6ЖВ. В работе особое внимание уделялось исследованию структуры полученного композита методами оптической микроскопии, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии.

На рисунке 1 представлен общий вид поперечного сечения слоистой композиции. При рассмотрении общего вида композита следует заметить, что образовавшиеся сварные швы имеют различное строение, а именно, волнообразное и прямолинейное. Верхние слои, которые состоят из стальных пластин, имеют волнообразное строение границ, но, при этом параметры волн различны от одного слоя к другому. При переходе

к нижним границам композита следует заметить, что строение меняется на прямолинейное.

Вследствие оптического исследования можно сделать вывод, что в сварных швах композиционного материала типа «конструкционная сталь 65Г – титановый сплав ВТ23 » отсутствуют такие дефекты как трещины, поры, непровары и т.д. Особенности строения отдельных типов швов многослойного композита приведены ниже.

Отличительной особенностью структуры, образованной в результате сварки взрывом сплавов из титана, является появление полос локализованного течения (рисунок 2). Следует отметить, что данные полосы образовались не только вблизи границ волнообразного сварного шва, но и в геометрически прямолинейном шве [3]. Появления таких полос характерно для материалов, обладающих низким коэффициентом теплопроводности.

Сварка взрывом является эффективным методом получения слоистых металлических композиционных материалов благодаря ее быстротечности, препятствующей развитию активных диффузионных процессов в зоне соединения. Кроме того, структурные преобразования, протекающие в зоне контакта при сварке взрывом, способствуют улучшению свойств материалов. Однако при сварке титана и железа образуются интерметаллидные соединения, которые негативно влияют на характеристики полученного материала.

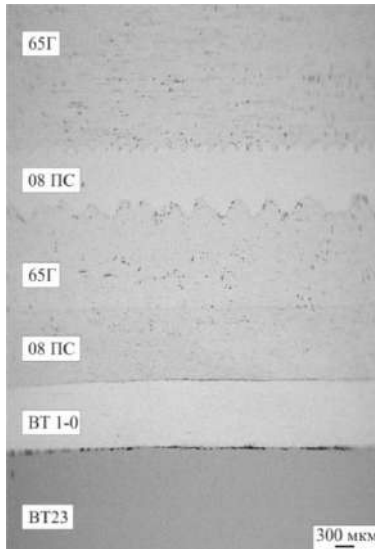


Рисунок 1 - Общий вид композиционного материала системы «титан - сталь».

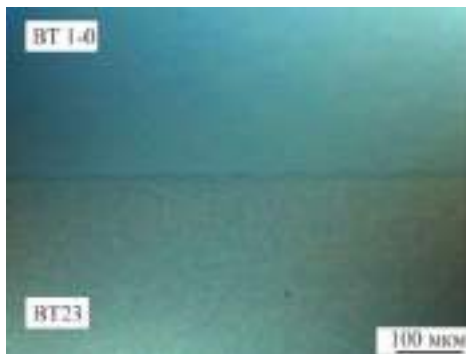


Рисунок 2 - Полосы локализованного течения в сварном шве титан ВТ1-0 – ВТ23.

Литература:

1. Ю. П. Трыков, А. П. Ярошенко, Д. В. Проничев, Р. К. Ткачев. Структура и свойства композита

титан-сталь с интерметаллидными слоями // Сварочное производство. - 2007. - № 5

2. И.А. Балаганский, И. А. Батаев, Т. В. Журавина, Е. Б. Макарова, В.И. Мали, А. И. Смирнов.

Структура и механические свойства многослойных композиционных материалов из титана ВТ1-0 // Обработка металлов. 2011, № 2, С. 43-45.

3. А. Борисова, Г. А. Бовчар, М. Я. Брун. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов.

М.: «Металлургия», 1980, 464 с.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ПОЗИТИВНЫХ ФОТОРЕЗИСТОВ**

**А.А. Почтарь, И.А. Чистоедова**  
**Томский Государственный Университет**  
**Систем Управления и Радиоэлектроники,**  
**г. Томск, [cvetkova0608@gmail.com](mailto:cvetkova0608@gmail.com)**

*Приведены результаты исследований влияния режимов термообработки на свойства пленок позитивного фоторезиста. Установлено влияние температуры и времени термообработки на толщину и равномерность фоторезистивной пленки. Определены оптимальные режимы термообработки позитивного фоторезиста марки ФП-9120-2.*

*The results of researches of the influence of heat treatment regimes on the properties of positive photoresist films are presented. The influence of temperature and heat treatment time on the thickness and coating uniformity of the photoresistive film was established. Optimal heat treatment regimes for positive photoresist of the FP-9120-2 brand are determined.*

Одним из основных материалов маскирующего покрытия при создании современных приборов нано- и микросистемной техники являются фоторезисты. В зависимости от режимов термообработки будут изменяться свойства пленки фоторезиста [1, 2], которые оказывают влияние на качество дальнейшего процесса фотолитографии [3, 4], что окажет влияние и на последующие технологические процессы. Поэтому формирование качественного фоторезистивного слоя является актуальной проблемой на сегодняшний день.

Поэтому основной целью данной работы является изучение влияния режимов термообработки на структуру и свойства пленок позитивных фоторезистов.

Для исследования равномерности фоторезистивной пленки по толщине фоторезист наносился методом центрифугирования на ситалловые подложки размерами 60×48 мм. Перед нанесением фоторезиста подложки подвергались предварительной очистки [5 – 6].

После нанесения фоторезиста проводилась сушка на термостоле MST при различной температуре (от 40 до 120°C с шагом 10°C) с фиксированным временем сушки 15 минут и при фиксированной температуре 90°C при изменении времени сушки (от 5 до 30 минут с шагом 5 минут). Так же произведены измерения до термической обработки фоторезиста.

По площади подложки были измерены эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$ , показатель преломления пленки  $n$ . По этим параметрам определена толщина пленки в различных точках.

Перед исследованием пленки фоторезиста были определены оптические показатели используемой ситалловой подложки: показатель преломления составил 1,79, показатель поглощения – 0,012.

При анализе результатов экспериментов установлено, что термообработка пленки фоторезиста марки ФП-9120-2 при различных режимах приводит к изменению эллипсометрического угла  $\Psi$  и незначительному изменению коэффициента преломления фоторезистивной пленки. При этом эллипсометрический угол  $\Delta$  остается неизменным и составляет 221.

Термообработка пленки фоторезиста приводит к небольшому увеличению эллипсометрического угла  $\Psi$ , который отражает изменение толщины нанесенной пленки. Неравномерность распределения эллипсометрического угла  $\Psi$  по площади подложки объяснимо неравномерностью нанесения слоя фоторезиста. При малых температурах сушки изменения  $\Psi$  не происходит, что связано с отсутствием выделения и испарения растворителя. При повышении температуры наблюдается изменение параметра  $\Psi$ , это можно объяснить тем, что при нагреве фоторезиста происходит постепенное испарение растворителя, и в пленке фоторезиста происходит сложный процесс плотной упаковки молекул за счет диссоциации сложных органических соединений с выделением молекул воды и газов. Происходит смыкание полостей, в которых находился растворитель, что приводит к изменению свойств фоторезиста, что подтверждается изменением показателя преломления пленки  $n$ : при

повышении температуры и времени термообработки показатель преломления пленки увеличивается. Этим же явлением объясняется отсутствие изменения эллипсометрического угла  $\Psi$  при малом времени сушки и его изменением при повышении времени термообработки.

Из результатов экспериментов видно, что термообработка при высоких температурах и длительном времени привела к уменьшению толщины пленки фоторезиста. Это связано с тем, что происходит испарение растворителя со всей толщины пленки: при высоких температурах растворитель начинает закипать – происходит диссоциация молекул растворителя с выделением углекислого газа. В результате происходит диффузия молекул углекислого газа к границе пленка-атмосфера и испарение их с поверхности пленки. Так же при высоких температурах и длительном времени сушки происходит оплавление пленки фоторезиста за счет растекания полимерной составляющей фоторезиста.

Произведем оценку равномерности пленки фоторезиста при указанных режимах сушки.

По результатам экспериментов видно, что до температуры 60°C толщина пленки, а соответственно и ее равномерность, не изменяются. Дальнейшее повышение температуры до 90°C приводит к выравниванию рельефа пленки фоторезиста, т.е. к повышению ее равномерности. При дальнейшем повышении температуры наблюдается обратный эффект – равномерность пленки фоторезиста ухудшается. Это можно объяснить тем, что при низких температурах не происходит разложения молекул растворителя и их испарения, не происходит плавление полимера и физические свойства пленки не изменяются. Дальнейшее повышение температуры вызывает равномерное испарение растворителя как с поверхности пленки, так и из ее толщины. Температуры, выше 90°C вызывают активную диффузию молекул растворителя к границе пленка-атмосфера, при этом с поверхности пленки растворитель не успевает испаряться, что приводит к вспучиванию пленки и ухудшению ее равномерности.

По результатам экспериментов видно, что увеличение времени сушки до 15 минут при температуре 90°C приводит к выравниванию рельефа пленки фоторезиста, т.е. к повышению равномерности пленки. Это объясняется тем, что происходит оплавление полимерной составляющей фоторезиста и ее равномерное растекание по площади подложки.

Указанная температура позволяет растворителю равномерно испаряться с поверхности пленки и обеспечивает скорость диффузии молекул газа, выделенного при разложении растворителя в глубине пленки,



меньшую, чем скорость его испарения. Благодаря этому не происходит вспучивания пленки фоторезиста, что также приводит к повышению ее равномерности.

В ходе выполнения работы было исследовано влияние режимов термообработки на толщину и равномерность пленки позитивного фоторезиста марки ФП-9120-2. Установлено влияние температуры и времени термообработки на толщину и равномерность пленки фоторезиста. Определены оптимальные режимы термообработки позитивного фоторезиста марки ФП-9120-2 – температура 90°C в течение 15 минут.

#### Литература:

1. Влияние полимерной матрицы и фоточувствительного генератора кислоты на литографические свойства химически усиленного фоторезиста. / С.А. Булгакова, Д.А. Гурова, С.Д. Зайцев, Е.Е. Куликов, Е. В. Скороходов, М.Н. Торопов, А.Е. Пестов, Н.И. Чхало, Н.Н. Салашенко // *Технология микроэлектроники*. – 2014. – Том 43, № 6. – С. 419–428.

2. Химически усиленные резисты для литографии высокого разрешения. / С.А. Булгакова, М.М. Джонс, А.Е. Пестов, М.Н. Торопов, Н.И. Чхало, С.А. Гусев, Е.В. Скороходов, Н.Н. Салашенко // *Микроэлектроника*. – 2013. – Том 42, №3. – С. 206–217.

3. *Бокарёв В., Горнев Е.* Контактная литография в нанотехнологии // *Наноиндустрия*. – 2010. – №5. – С. 22–25.

4. *Трапашко Г.* Контроль Микроразмеров в производстве ИС // *ЭЛЕКТРОНИКА: наука, технология, бизнес*. – 2011. – №3. – С. 96–103.

5. *Шмаков М., Паршин В., Смирнов А.* Школа производства ГПИС. Очистка поверхности пластин и подложек // *Технологии в электронной промышленности*. – 2008. – №5. – С. 77–78.

6. *Цветкова А.А., Койшыманова С.С.* Жидкостная химическая очистка керамических подложек [Электронный ресурс] // Журнал «SCI-ARTICLE.RU». – Декабрь 2017 – URL: <http://sci-article.ru/stat.php?i=1512481629> (Дата обращения: 26.10.2018)

# ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ НАПЛАВКОЙ ПОРОШКОВОЙ БОРСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОВОЛОКОЙ

Ю.А. Рубаникова, В.Е. Громов, В.Е. Кормышев  
Сибирский государственный индустриальный университет,  
г. Новокузнецк, rubannikova96@mail.ru

*Методами современного физического материаловедения исследована структура, фазовый состав и трибологические свойства покрытия, сформированного на низкоуглеродистой стали Hardox 450 электродуговой наплавкой порошковой проволоки Fe-C-Ni-B и модифицированного последующим облучением высокоинтенсивными импульсными электронными пучками. Наплавка приводит к формированию высокопрочного поверхностного слоя толщиной не менее 7 мм, микротвердость которого составляет ~13,5 ГПа, что в 2,7 раза превышает микротвердость основы. Установлено, что износостойкость наплавленного слоя после электронно-пучковой обработки возрастает более чем в 20 раз по отношению к износостойкости исходной стали, при этом коэффициент трения снижается в ~3,5 раза.*

*By methods of modern physical material science the structure, phase composition and tribological properties of the coating formed on low carbon Hardox 450 steel by electric arc surfacing of powder wire Fe-C-Ni-B and modified by subsequent irradiation with high intensity pulsed electron beams are studied. The surfacing results in the formation of high strength layer not less than 7 mm in thickness with ~13.5 GPa microhardness which exceeds 2.7 times that of the base. It is established that wear resistance of the surfacing layer after electron beam treatment exceeds 20-fold in relation to that of the initial steel, in this case the friction factor decreases 3.5-fold.*

Большое количество деталей машин и механизмов выходит из строя в процессе эксплуатации по причине истирания, ударных нагрузок, эрозии и т.д. Один из наиболее эффективных и экономичных методов защиты поверхности – это электродуговая наплавка, позволяющая обеспечить оптимальные соотношения свойств поверхности и объема материала. В последние годы получили развитие научные исследования и практические разработки в области наплавки композиционных покрытий, упрочненных частицами карбидов, боридов и других высокотвердых и высокомодульных фаз. Такие покрытия эффективно работают в условиях сильного абразивного изнашивания и применяются в различных областях промышленности (строительной, металлургической, горнодобывающей и др.).

Целью данной работы является анализ структуры, механических и трибологических свойств слоя, наплавленного на износостойкую сталь

Hardox 450 электродуговым способом борсодержащей порошковой проволоки.

### **Материал и методы исследования**

В качестве материала основы использовали сталь марки Hardox 450 ((вес. %): 0,19 C; 0,70 Si; 1,6 Mn; 0,025 P; 0,010 S; 0,25 Cr; 0,25 Ni; 0,25 Mo, 0,004 B; остальное – Fe), предназначена для условий, в которых предъявляются особые требования к износостойкости в сочетании с хорошими свойствами, холодной гибки и хорошей свариваемостью. Наплавку упрочняющего слоя осуществляли методом MIG/MAG (MetalInertGas / MetalActiveGas - дуговая сварка плавящимся металлическим электродом с автоматической подачей присадочной проволоки) в среде газа (Ar - 98 %, CO<sub>2</sub> - 2%) при сварочном токе 250 – 300 А и напряжении 30 – 35 В. В качестве наплавляемого электрода использовали порошковую проволоку (Fe-C-Ni-B) следующего химического состава (вес. %): 0,7 C; 2,0 Mn; 1,0 Si; 2,0 Ni; 6,5 B; остальное – Fe [1].

В качестве дополнительной упрочняющей поверхностной обработки использована обработка интенсивными электронными пучками (электронно-пучковая обработка) для высокоскоростного плавления поверхностного слоя наплавленного слоя. Режим работы источника электронов: на первом этапе плотность энергии пучка электронов в импульсе – 30 Дж/см<sup>2</sup>; длительность импульсов – 200 мкс; количество импульсов – 20; на втором этапе плотность энергии в импульсе – 30 Дж/см<sup>2</sup>; длительность импульсов – 50 мкс; количество импульсов – 1. Режимы облучения были выбраны исходя из результатов расчета температурного поля, формирующегося в поверхностном слое материала при одноимпульсном облучении.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

Наплавленный слой формировали за один проход. На рисунке 1 представлено распределение микротвердости по глубине наплавленного слоя. Видно, что наплавка, созданная на поверхности стали, приводит к формированию высокопрочного слоя толщиной не менее 7 мм, микротвердость немонотонно изменяется по сечению наплавки, в 2,7 раза превышая микротвердость основного материала.

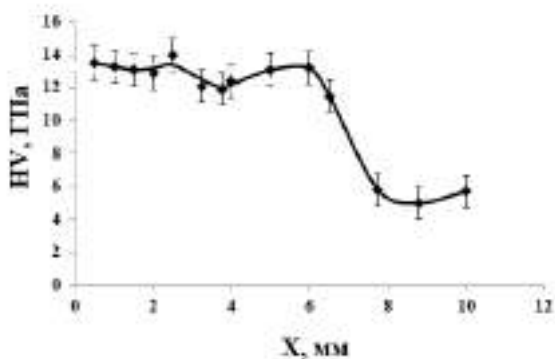


Рисунок 1 - Профиль микротвердости системы «наплавка проволокой 1 / (сталь Хардокс 450) подложка»

В результате выполненных трибологических испытаний установлено, что наплавленный слой обладает высокой износостойкостью, превышающей износостойкость исходной стали в  $\approx 2$  раза; коэффициент трения наплавленного слоя в  $\approx 2,2$  раза ниже коэффициента трения стали в исходном состоянии.

Результаты, полученные методами дифракционной электронной микроскопии тонких фольг, позволяют утверждать, что сталь Harдох 450 в исходном состоянии (состоянии перед созданием наплавленного электродуговым методом слоя) имеет структуру, сформировавшуюся при низкотемпературном отпуске мартенсита пакетной морфологии. В объеме кристаллов мартенсита и на их границах, границах пакетов и зерен присутствуют наноразмерные частицы карбидной фазы (карбид железа, цементит). Выполненные электронно-микроскопические микродифракционные исследования наплавленного слоя выявили формирование эвтектики пластинчатого типа. Включения бориды железа бездефектны (т.е. не содержат дислокационной субструктуры), что кардинально отличает их от прилегающих слоев  $\alpha$ -фазы. Причиной отсутствия дислокационной субструктуры в пластинах боридов железа является их сравнительно высокая твердость (прочность) (рис. 2).

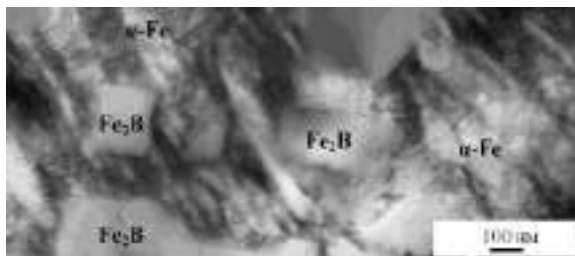


Рисунок 2 - Электронно-микроскопическое изображение прослоек  $\alpha$  – фазы в наплавленном слое

Электронно-пучковая обработка поверхности наплавленного слоя приводит к формированию многофазного состояния, основными фазами которого являются  $\alpha$ -фаза, борид железа состава FeB и карбид бора состава  $B_4C$ . Сформированная облучением интенсивным импульсным электронным пучком структура наплавки характеризуется сравнительно высоким значением износостойкости, более чем в 20 раз превышающим износостойкость стали и более чем в 11 раз износостойкость наплавленного слоя, не модифицированного электронным пучком, и сравнительно низким (в  $\approx 3,5$  раза ниже коэффициента трения стали) значением коэффициента трения.

#### **Заключение**

По результатам исследования сделаны следующие основные выводы. Установлено, что наплавка, созданная Fe-C-Ni-B проволокой, формирует высокопрочный слой толщиной  $\approx 7$  мм с микротвердостью  $\sim 13,5$  ГПа при одном проходе, что в 2,7, соответственно, выше микротвердости металла основы. Износостойкость наплавленного слоя в  $\approx 2$  раза выше износостойкости исходной стали, а коэффициент трения в 2,2 раза ниже. Модифицирование наплавленного (Fe-C-Ni-B) проволокой слоя импульсной электронно-пучковой обработкой выявило увеличение более чем в 20 раз износостойкости и снижение коэффициента трения в 4 раза по отношению к исходной стали.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ Кемеровской области в рамках научного проекта № 18-48-420001 p\_a.*

## Литература

1. Капралов Е. В., Будовских Е.А., Громов В. Е. и др. Формирование наноструктурно - фазовых состояний и свойств износостойкой наплавки на стали / Наноинженерия. – 2015. – № 4 (46). – С. 14–23.

## **О ВЗАИМОСВЯЗИ ДЕФЕКТНОСТИ ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОГО ТИТАНА И ЕГО КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ**

**Е.А. Руденя, И.В. Иванов**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [katya.rudeny@mail.ru](mailto:katya.rudeny@mail.ru)**

*В работе было исследовано поведение титана при его пластической деформации, а также корреляция коррозионной стойкости с некоторыми структурными параметрами. Было показано, что при повышении степени деформации происходит повышение дефектности поверхности титана. Кроме того, было обнаружено, что влияние дефектности поверхности материала на коррозионную стойкость может быть выявлено только в агрессивных средах с низким значением pH.*

*The behavior of titanium during its plastic deformation and the correlation of corrosion resistance with some structural parameters have been investigated in the work. It has been shown, the increase the degree of deformation increases the surface imperfection of titanium. Besides, it was found that the effect of material surface defects on corrosion resistance can be detected only in aggressive environment with a low value of pH.*

В настоящее время в медицине используется довольно широкий круг металлов и сплавов, однако только некоторые из них пригодны для клинического применения в качестве имплантов. Это объясняется тем, что металлы склонны к коррозии, которая может привести к накоплению в организме токсических элементов и невыполнению функции импланта [1]. В связи с этим наиболее часто используется титан и его сплавы, поскольку они относительно доступны и обладают высокой биосовместимостью [2]. Но все же сплавы титана из-за содержания легирующих элементов могут проявлять токсическое воздействие, в отличие от технически чистого титана, обширное применение которого ограничивается его высоким модулем упругости и относительно низкой износостой-

костью [3]. Вследствие этого важную роль играет модифицирование структуры титана с целью улучшения его свойств [4,5].

Целью данной работы являлось исследование зависимости коррозионной стойкости технически чистого  $\alpha$ -титана от сформированной в процессе пластической деформации микроструктуры.

Были использованы методы горячей и холодной прокатки для получения различной поверхностной текстуры заготовок титана ВТ1-0. Горячая прокатка проводилась при температуре  $\sim 800$  °С.

Обозначения исследуемых образцов в работе: после холодной прокатки со степенью обжатия 20% (CR20) и 60% (CR60), после горячей прокатки со степенью деформации 30% (HR30).

Для исследования коррозионной стойкости использовался потенциостат-гальваностат «Elins P30-S». Испытания проводились в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 0,5 мВ/с. В качестве биологической среды были выбраны физиологический раствор Рингера – Локка (рН  $\sim 6.5$ ) и 0.01 М раствор HCl (рН  $\sim 1.5$ ).

После обработки полученных данных было выявлено, что в результате деформации размер кристаллитов материала (зерен, ячеек и т.д.) уменьшается, что приводит к повышению дефектности поверхности материала. Размер областей рассеяния рентгеновского излучения составляет 140 нм для CR20 и 130 нм для CR60, в то же время степень искажения кристаллической решетки составляет 0,002 и 0,004%, соответственно, рисунок 1.

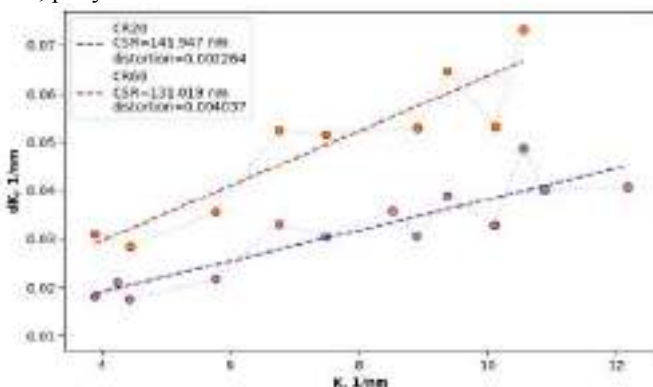


Рисунок 1 – Результаты анализа размеров областей когерентного рассеяния и искажения кристаллической решетки холоднодеформированного титана методом классического Вильямсона-Холла

На рисунке 2а видно, что в случае нейтральной среды токи пассивации всех исследуемых материалов практически равны, что указывает на то, что повышенная дефектность пленки не приводит к повышению скорости окисления материала. Однако в случае кислой среды (рисунок 2б) различие между токами пассивации деформированного и отожженного материалов превышает порядок логарифма. Это указывает на то, что скорость диффузии протонов через дефектную оксидную пленку заметно выше, чем через пленку бездефектного материала.

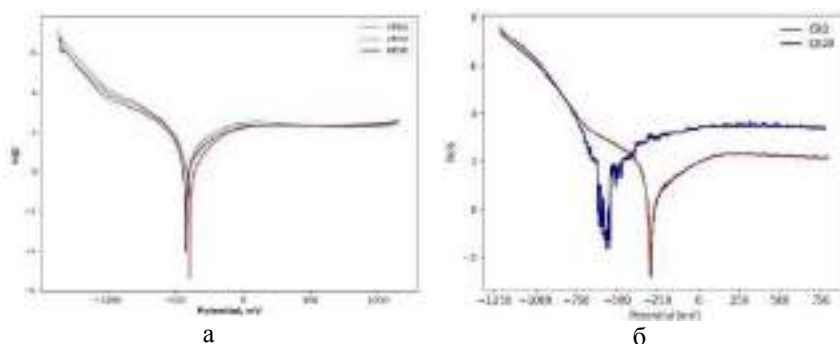


Рисунок 2 – Результаты потенциодинамического исследования титана в растворе Рингера-Локка (а) и 0.01М НСl (б) при температуре 37<sup>0</sup>С

По полученным данным можно предположить, что понижение коррозионной стойкости деформированного титана происходит из-за повышения дефектности поверхности.

#### Литература:

1. *Росихин В. В., Ильинский А. И., Клещев Н. Ф.* Биоматериаловедение: учеб. пособие. – Харьков: НТУ "ХПИ", 2011. – 280 с.
2. *Thoemmes A., Ivanov I. V., Kashimbetova A. A.* Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys // *Key Engineering Materials*. – Trans Tech Publications, 2018. – Т. 769. – P. 29-34.
3. *Niinomi M., Nakai M., Hieda J.* Development of new metallic alloys for biomedical application // *Acta Biomater.* – 2012. – V.8. – No. 11. – P. 3888–3903.



4. *Zhu L. et al.* Biomimetic coating of compound titania and hydroxyapatite on titanium // *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials.* – 2007. – Т. 83. – №. 4. – P. 1165-1175.
5. *Hanada S., Matsumoto H., Watanabe S.* Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues // *International congress series.* – Elsevier, 2005. – Т. 1284. – P. 239-247.

## **ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПУТЕМ ПОВЕРХНОСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ КАРБИДОМ НИОБИЯ**

**П.А. Рябинкина, Е.Г. Бушуева, О.Э. Матц, А.А. Никулина  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, ryabinkinapolina@gmail.com**

*Данная работа посвящена исследованию структуры и свойств покрытий, сформированных на аустенитной стали методом наплавки с применением высококонцентрированного источника энергии – электронного луча, выведенного в атмосферу. В качестве упрочняющей фазы был использован карбид ниобия.*

*This work is devoted to the structure and properties investigation of the coatings formed on the austenitic stainless steel by cladding with high concentrated energy source – the electron beam ejected into the atmosphere. Niobium carbide was used as strengthening phase.*

Нержавеющие стали аустенитного класса широко применяются в разных областях промышленности из-за их коррозионной стойкости, технологичности, невысокой цены. Однако к деталям, изготавливаемым из данных сталей, могут предъявляться требования не только по сопротивлению коррозии, но и по показателям износостойкости в различных условиях изнашивания.

Одним из методов повышения твердости и износостойкости поверхностных слоев металлов является формирование покрытий. В настоящее время методы, основанные на использовании высококонцентрированных источников энергии, являются перспективными. Специалистами Института ядерной физики им. Будкера СО РАН были разработаны промышленные ускорители электронов, позволяющие выводить элек-

тронный пучок в атмосферу [1, 2]. В настоящей работе в качестве метода формирования покрытия на поверхности аустенитной стали был выбран метод электронно-лучевой наплавки в воздушной атмосфере с использованием ускорителя типа ЭЛВ-6.

В качестве материала основы были использованы пластины стали 12Х18Н9Т (0,05 % С, 0,33 % Si, 1,82 % Mn, 0,005 % S, 0,019 % P, 17,29 % Cr, 8,98 % Ni, 0,24 % Ti) размерами 100 x 50 x 12 мм. Порошок карбида ниобия (NbC, ТУ 6-09-0306-75) был равномерно перемешан с порошком железа, используемого в качестве смачивающего компонента (ТУ 6-09-2227-81), и с флюсом MgF<sub>2</sub>. Наплавочная смесь состояла из 40 вес. % NbC, 10 вес. % Fe и 50 вес. % MgF<sub>2</sub>. Масса насыпки составляла 0,45 г на 1 см<sup>2</sup>.

Режимы наплавки были выбраны на основе исследований и работ, проведенных в Институте ядерной физики им. Будкера СО РАН [3, 4]. Энергия электронов равнялась  $U = 1,4$  МэВ, ток пучка составлял  $I = 22, 23, 24$  мА. Расстояние от выпускного окна до поверхности заготовки  $L = 90$  мм, диаметр пучка  $d = 12$  мм. Амплитуда колебания пучка  $l = 50$  мм, скорость перемещения образца под пучком  $V = 10$  мм/с.

Структура сформированных покрытий исследовалась с использованием светового микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer A1m*. Для проведения рентгенофазового анализа использовали дифрактометр *ARL X'TRA* (излучение Cu K $\alpha$ , шаг сканирования 0,05 °, время накопления импульсов на одну точку 1 с). Микротвердость образцов определяли по ГОСТ 9450-76 [5] методом Виккерса с помощью микротвердомера *WolpertGroup 402MVD* при нагрузке 0,98 Н.

Для оценки износостойкости в условиях трения о закрепленные абразивные частицы проводили испытания согласно ГОСТ 17367-71 [6]. В качестве эталонного образца использовали сталь 12Х18Н9Т в состоянии поставки.

По результатам металлографических исследований было выявлено, что полученные покрытия не имеют дефектов (пор и трещин). С увеличением силы тока пучка наблюдается увеличение толщины формируемого покрытия: при токе 22 мА толщина составляет 0,75 мм, при 23 мА – 1,7 мм, при 24 мА – 1,8 мм. Структура образцов представлена на рисунке 1. Зона I представляет собой непосредственно покрытие, II – переходная зона, III – материал основы. После наплавки порошковой смеси при силе тока пучка 22 и 23 мА наблюдаются агломераты частиц упрочняющей фазы, размер которых составляет порядка 200 мкм и 100 мкм соответственно. При наплавке с использованием тока 24 мА карби-

ды агломератов не образуют. С целью определения фазового состава покрытия был проведен рентгенофазовый анализ полученных образцов. Было установлено, что распределенные частицы представляют собой карбид ниобия в матрице  $\gamma$ -Fe (рисунок 2).

По результатам дюротметрических исследований было выявлено, что микротвердость наплавленных слоев составляет 300–450 HV. Наилучшие показатели (400–450 HV) наблюдаются у образца, полученного при использовании тока пучка 24 мА, что в 2 раза превышает твердость материала основы.

Значения относительной износостойкости при испытаниях о закрепленные частицы абразива (рисунок 3) коррелируют со значениями микротвердости наплавленных покрытий – для образца, полученного при токе 24 мА, показатели износостойкости увеличились в 2 раза.

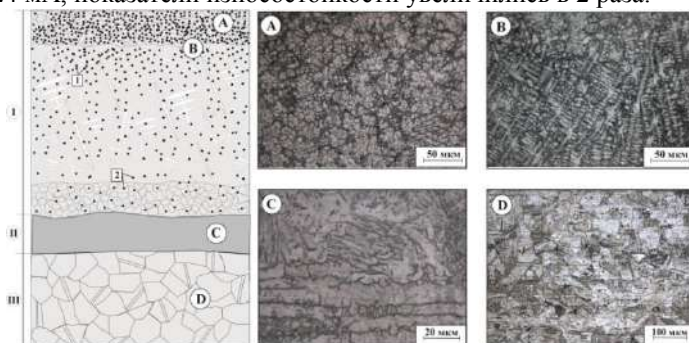


Рисунок 1 – Общий вид структуры полученных образцов: I – зона, преимущественно состоящая из карбидов ниобия; II – переходная зона; III – материал основы. 1 – частицы карбида ниобия; 2 – аустенит.

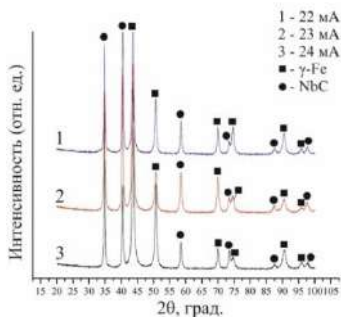


Рисунок 2 - Рентгенограммы образцов, полученных при различных значениях тока наплавки.

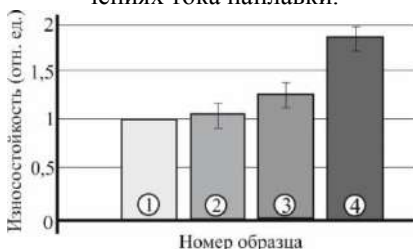


Рисунок 3 - Относительная износостойкость материалов при испытаниях в условиях трения о закрепленные частицы абразива: 1 – сталь 12X18H9T, 2 – покрытие, полученное при токе пучка 22 мА, 3 – покрытие, полученное при токе пучка 23 мА, 4 – покрытие, полученное при токе пучка 24 мА.

Таким образом, методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки на нержавеющей хромоникелевой стали были сформированы покрытия на основе ниобия, обладающие толщиной до 1,8 мм. Уровень микротвердости полученных материалов превышает уровень микротвердости материала основы в 2 раза, износостойкость также увеличивается вдвое.

В дальнейшем планируется провести исследования структуры с использованием просвечивающей и растровой электронной микроскопии, а также провести испытания на гидро- и газоабразивное изнашивание.

*Работы выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Соглашение № 14.610.21.0013, идентификатор проекта RFMEFI61017X0013).*

#### Литература:

1. *Голковский М.Г.* Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. – Германия, LAP LAMBERT Academic Publishing 2007. – 325 с.
2. Формирование покрытий двойного назначения методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. / Полетика И.М., Голковский М.Г., Перовская М.В., Крылова Т.А. // Физическая мезомеханика. Специальный выпуск. – 2006. – Т.9. – С. 177-180.
3. Структура и свойства стали после вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошков титана, тантала, молибдена и графита. / Муль Д.О., Дробяз Е.А., Чакин И.К., Самойленко В.В., Ложкин В.С.,

Доставалов Р.А. // Обработка металлов. – 2013. – Выпуск №3 – С. 115-120.

4. Structural research of boron carbide coatings received by plasma spraying / Kornienko E.E., Nikulina A.A., Lapushkina E.U., Kuz'min V.I., Kartaev E.V., Sergachev D.V. // INTERFINISH-SERIA 2014 International Conference on Surface Engineering for Research and Industrial Applications. – 2014. – С. 68.

5. ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Введ. 1977-01-01. – М: Изд-во стандартов, 1977. – 35 с.

6. ГОСТ 17367–71. Металлы. Метод испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы. – Введ. 1972-01-01. – М: Изд-во стандартов, 1972. – 8 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ГАФНИЯ(IV) И ЕГО СМЕСЕЙ С ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТОМ ИТТРИЯ(III) С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИССЛЕДОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ ИХ МАССОПЕРЕНОСА

**А.Ю. Стручевская<sup>1,2</sup>, С.А. Мосягина<sup>2,3</sup>, К.В. Жерикова<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет,

г. Новосибирск, alexandra.strusha@yandex.ru

*Оптимальным способом получен дипивалоилметаната гафния(IV) с чистотой не менее 98% в пилотном масштабе. Для изучения термических свойств были подготовлены эквимольные смеси дипивалоилметаната гафния(IV) с дипивалоилметанатом иттрия(III), а также образцы для АЭС. С использованием установки метода потока получены данные о массопереносе компонентов смеси. Установлено, что в температурном диапазоне 180-200°C при разных скоростях потока аргона происходит обеднение исходной смеси компонентом иттрия.*

*Hafnium(IV) dipivaloilmethanate with a purity no less than 98% was obtained using the most optimal lab-scale procedure. To study the thermal properties, equimolar mixtures of hafnium(IV) and yttrium(III) dipivaloilmethanates as well as samples for AES were prepared. Data on the mass transfer of the mixture components were obtained using the transpiration method. The initial mixture has been found to be de-*

*pleted by the yttrium component in the temperature range of 180-200°C at different argon flow rates.*

В настоящее время в серийном производстве газотурбинных двигателей для защиты горячей части турбины используются керамические термобарьерные покрытия (ТБП) на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ – Yttria-stabilized zirconia), состава  $ZrO_2 - (6...9\%)Y_2O_3$ . По совокупности свойств, этот материал удовлетворяет требованиям, предъявляемым к турбинам III-IV-го поколения. Повышение температуры рабочего тела до 1750 – 2000 К для турбин V-VI-го поколения предъявляет существенно более высокие требования к материалу, в том числе и керамической составляющей ТБП. Улучшение эксплуатационных характеристик ТБП возможно двумя путями: введением в основу керамического покрытия (YSZ) металла-допанта, в качестве которого рассматриваются лантаноиды (Ln) [1,2], либо принципиальной заменой основы, например, на  $HfO_2$ . Также рассматриваются альтернативные методы получения керамического покрытия, среди которых весьма перспективным может оказаться химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD – Metalorganic Chemical Vapour Deposition).

Многочисленные требования к структуре, составу и физико-химическим свойствам ТБП могут быть удовлетворены только при правильной организации зоны осаждения, то есть обеспечением высоких концентраций газообразных компонентов и поддержкой постоянства состава газовой фазы в зоне реакции. Кроме того, для упрощения конструкции MOCVD реактора и, соответственно, уменьшения общего числа контролируемых параметров процесса, предлагаются одноканальные системы подачи паров прекурсоров в зону осаждения независимо от числа компонентов, что подразумевает использование смесей из исходных соединений-предшественников (прекурсоров). В таком случае термическое поведение прекурсоров в конденсированной и газовой фазах и процессы их парообразования становятся решающими, поскольку, появляется возможность взаимного влияния этих свойств друг на друга в смеси. Кроме того, в технологических целях необходимо, чтобы методика синтеза необходимых количеств прекурсоров была простой и экономичной.

Чаще всего в качестве прекурсоров для нанесения YSZ или альтернативных покрытий используют комплексы с дипивалоилметаном (Hdpm) [3]. Соединения с дипивалоилметаном обладают термической стабильностью, что дает возможность использовать их при высоких температурах испарителя, необходимых для обеспечения высоких кон-

центраций паров в зоне осаждения и больших скоростей роста покрытий. Выбор единого лиганда позволяет избежать обменных реакций в газовой фазе. С химической точки зрения дипивалоилметан привлекателен тем, что имеет разветвленные трет-бутильные заместители, которые призваны предотвратить полимеризацию комплексов в конденсированной и газовой фазах, возникающую вследствие координационной ненасыщенности РЗМ.

Целью данной работы являлось исследование процессов массопереноса смеси  $\text{Hf}(\text{dpm})_4$  -  $\text{Y}(\text{dpm})_3$  для выявления взаимного влияния на термические свойства ее компонентов. Достижение поставленной цели включало решение следующих задач: 1) освоение простой методики синтеза необходимых в технологических целях количеств дипивалоилметаната гафния(IV)  $\text{Hf}(\text{dpm})_4$ ; 2) овладение методикой приготовления смесей, а также методикой пробоподготовки образцов для анализа содержания металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии; 3) получение навыков работы с установкой метода потока.

В случае дипивалоилметаната гафния основной проблемой является неполное замещение хлора в тетрахлориде гафния, что приводит к образованию устойчивых промежуточных форм даже в присутствии избытка лиганда и требует проведения реакции очень длительное время (не менее 48 часов). Для решения данной проблемы прибегают к использованию чувствительных к влаге исходных соединений гафния и/или специального дорогостоящего оборудования. При этом практически все синтезы, описанные в литературе, применяли для получения соединений в количествах, не превышающих 5 гр. В нашей работе мы выбрали методику синтеза, заключающейся в прямой реакции соли гафния с дипивалоилметаном. Данная методика позволяет получать соединение в количествах более 5 грамм в одной загрузке с использованием доступных, относительно дешевых исходных реагентов и представляет собой достаточно простую процедуру, исключая промежуточные операции и проводимую в стандартных лабораторных условиях.

Для изучения термических свойств были подготовлены эквимольные смеси дипивалоилметаната гафния (IV) с дипивалоилметанатом иттрия (III) путем растворения в диэтиловом эфире навесок соединений с последующим упариванием раствора на воздухе.

Метод потока обычно используется для измерения давления насыщенных паров [4], однако, в данном исследовании он был использован, как прототип проточного реактора МOCVD установки для исследования процессов массопереноса.

Эксперименты проводили в атмосфере инертного газа-носителя аргона. В общем, методика проведения эксперимента была следующей. Поток предварительно очищенного инертного газа-носителя пропускали через заполненный известной навеской исследуемого вещества источник (изготовленный из стекла длиной 25 см и диаметром 1 см), который находился при заданной температуре (точность измерения температуры составляла  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Скорость потока аргона  $V^0(\text{Ar})$  в течение всего времени эксперимента  $\tau$  поддерживали постоянной и измеряли предварительно откалиброванным пенным расходомером. Ошибка определения скорости потока не превышала  $\pm 2\%$ . Количество вещества  $\Delta m(\text{конд})$ , сконденсированного в холодной зоне, определяли взвешиванием (погрешность  $\pm 0,00005$  г). Суммарная относительная погрешность метода не превышала  $\pm 5\%$ . После взвешивания проводили пробоподготовку конденсата для анализа на содержание металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). Таким образом, взвешивание позволило получить зависимости изменения плотности пара во времени, а аналитический анализ – изменение соотношения металлов в конденсате со временем.

Процессы парообразования эквимолярной смеси  $\text{Hf}(\text{dpm})_4\text{-Y}(\text{dpm})_3$  были исследованы в диапазоне температур  $180\text{-}200^\circ\text{C}$  при разных потоках газа-носителя – 2 и 4 л/ч.

По полученным данным были построены графики зависимости плотности пара от времени эксперимента. По ним можно сделать вывод, что значение плотности пара со временем уменьшается, так же, как и содержание  $\text{Y}(\text{dpm})_3$  в массе сконденсированного вещества.  $\text{Y}(\text{dpm})_3$  при температурах эксперимента жидкий ( $T_{\text{пл}} = 176^\circ\text{C}$ ) и давление его паров в десятки раз превышает давление насыщенных паров  $\text{Hf}(\text{dpm})_4$  [5]. Таким образом, наличие в смеси легколетучей жидкой компоненты иттрия сказывается на данных следующим образом. Экспериментальные значения плотности пара не являются простой суммой плотностей паров индивидуальных компонентов смеси, а характер кривых, а именно монотонное уменьшение плотности пара, указывает на выполнении закона Рауля. Экспериментальные значения плотностей паров над смесью ниже даже рассчитанной таким образом. Также происходит постоянное обеднение исходной навески и конденсата легколетучим  $\text{Y}(\text{dpm})_3$ , но скорость этого обеднения крайне низка, что указывает на существование влияния труднолетучей гафниевой компоненты на транспортные свойства легколетучего компонента (иттрия).



Литература:

1. *Комаров В.А.* Бета-дикетонаты металлов и их применение в аналитической химии // Журнал аналитической химии. - 1976. - № 2 (31). - С. 366 - 370.
2. *Филатов Е.С.* Синтез и физико-химическое исследование бета-дикетонатов лития: дис. ... канд. хим. наук. - Новосибирск, 2006. - 15с.
3. *Farone M.F., Perry D.C., Kuske H.A.* Mixed acetylacetonato-complexes of complexes // Inorg. Chem. - 1968. - Vol. 7, № 11. - P. 2415 - 2420.
4. *Суворов А. В.* Термодинамическая химия парообразного состояния. - Ленинград: изд-во «Химия», 1970. - 68с.
5. *Zelenina L. N., Chusova T. P., Zherikova K. V., Nazarova A. A., Igumenov I. K.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2018. - Vol.2018 - 133. - P. 1157–1165.

## **МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАСТАЛЬНЫХ ТИТАН - НИОБОВЫХ СПЛАВОВ**

**А. Тёммес, И.А. Батаев**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, thoemmes.alexander@gmail.com**

*В настоящей работе были систематически исследованы бинарные сплавы Ti-Ta. Количество ниобия (Nb), используемого в качестве легирующего элемента, варьировалось от 28 до 42 вес. %. Исследовались образцы в состоянии после закалки. Полученные результаты свидетельствуют о том, что закалки в сплавах обнаружены,  $\alpha''$ ,  $\beta'$ ;  $\omega$  и  $\beta$  фазы.*

*In this work, Ti-Nb alloys for applications in medicine were investigated after quenching. The alloying content of Nb varies from 28 up to 42 wt- %. The received results show that after quenching of  $\alpha''$ ,  $\beta'$ ;  $\omega$  and  $\beta$  phases.*

Титан и его сплавы широко используются в медицине из-за подходящих механических свойств, высокой биологической совместимости и коррозионной стойкости [1; 2]. Использование титана как биоматериала началось в ранних 50-ых годах прошлого века. Самый распространённый титановый сплав, используемый в медицине, Ti-6Al-4V [3]. Наравне с ним широко используются нержавеющая сталь и Co-Cr сплавы [4]. Однако, главный недостаток биоматериалов на основе титана -

их сравнительно высокий модуль Юнга [1]. Большое различие в значениях модуля Юнга между медицинскими имплантатами и человеческой костью является причиной эффекта экранирования напряжений, приводящему к тому, что имплантат не приживается и, в последствии, отторгается организмом [5]. Однако, использование металлических сплавов с низким модулем Юнга является одним из возможных способов избежать появление эффекта экранирования напряжений. Целью данного исследования является исследование влияния содержания тантала на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства системы сплавов Ti-Nb.

Исследуемые образцы были изготовлены с использованием дуговой печи «BUNLER» из чистого титана и бинарных сплавов Ti-Nb, где содержание Nb варьировалось между 28 и 42 вес. % (далее в работе вес. % будет обозначаться как %). Сплавы переплавлялись 16 раз, чтобы получить гомогенный состав. Закалка (1000 °С, 30 мин.) проводилась в вакууме. Микроструктуры образцов исследовались методом оптической микроскопии (Carl Zeiss AxioObserver Z1m) и растровой электронной микроскопии (Carl Zeiss EVO 50). Значения твердости по Виккерсу были получены с помощью микротвердомера Wolpert Group 402 MVD. Рентгеноструктурный анализ проводился на приборе ARL X`TRA.

При исследовании полученных образцов было обнаружено, что потеря их массы составляет от 0,01 до 0,13 %. Это указывает на то, что составы литых и отожженных образцов были близки к планируемым. Кроме того, этот факт был подтвержден результатами МРСА. Обозначения образцов, а также результаты МРСА литых и отожженных образцов приведены в таблице 1

Таблица 1 – Обозначение образцов, их элементный и фазовый состав, а также потеря массы при литье.

Обозначение	Nb, масс. %	Ti, масс. %	Фазовый состав	Потеря массы, %
Ti-28Nb	28	Остаток	$\alpha'' + \beta' + \omega$	0,13
Ti-33Nb	33	Остаток	$\beta' + \omega$	0,01
Ti-37Nb	37	Остаток	$\beta' + \omega$	0,01
Ti-42Nb	42	Остаток	$\beta$	0,09

Из результатов рентгеновского анализа образцов после закалки видно, что содержание Nb существенно влияет на фазовый состав сплавов. В сплаве, содержащем 28 % Nb наблюдалась смесь  $\alpha'$ ,  $\beta'$  и  $\omega$  фаз. Далее в работе будет показано, что формирование такой структуры оказывает существенное влияние на механические свойства. Сплавы с содержанием 30 % Nb и более состояли из  $\beta'$ - и  $\omega$ - фаз. Фаза  $\beta'$  представляет собой метастабильную  $\beta$  фазу.  $\beta$  фаза была обнаружена, при содержании ниобия более 37 %. Этот факт согласуется с результатами предыдущих исследований, в которых говорится, что при содержании ниобия более 40% стабильная бета-фаза является преобладающей фазой.

Так как температура ликвидуса сплавов значительно возрастает с содержанием Nb, появляющиеся на этой стадии кристаллизации дендриты представляют собой кристаллы обогащенной ниобием  $\beta$ -фазы титана. Сравнение микроструктур образцов, содержащих различные концентрации Nb, показало, что глубина зоны быстрого охлаждения увеличивается с увеличением содержания Nb. Игольчатая мартенситная структура, которая обычно представлена  $\alpha''$  фазой была обнаружена в сплавах с содержанием Nb меньшим, чем 28 %.

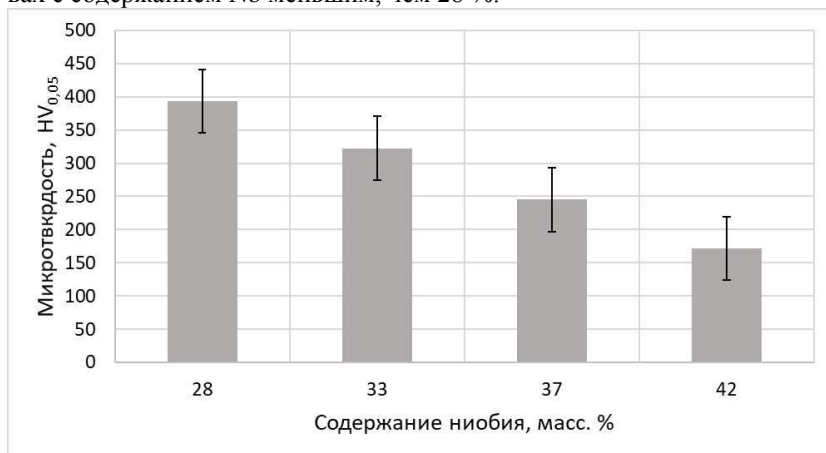


Рисунок 1 – Зависимость микротвердости от концентрации Nb для литых и отожжённых сплавов.

Механические свойства материалов оценивались при измерении микротвердости. Микротвердость сплавов после закалки изменяется до значения 393 HV<sub>0.05</sub> при содержании Nb 28 % и понижается при даль-

нейшем увеличении легирующего компонента. Локальный максимум микротвердости при содержании Nb 28 % связан с наличием смеси фаз  $\alpha'' + \beta' + \omega$  и полностью согласуется с литературными данными [3-5]. Сплавы с фазовым составом  $\beta' + \omega$  обладают более высокой микротвердостью чем сплав со стабильной  $\beta$  фазой. Предполагается, что максимальное значение микротвердости связано с наличием  $\omega$ -фазы и фазовый объём этой фаз.

Фазовое превращение сильно зависит от легирующих элементов. После закалки – из  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  и  $\beta$  фаз. Информация о границах фаз, исследованных в рамках этой работы, согласуется с известными литературными данными [1-5]. Микротвердость исследуемых фаз, обобщив, можно выстроить в ряд по убыванию:  $\alpha'' + \beta' + \omega > \beta' + \omega > \beta$ .

#### Литература:

1. Ivan V. Ivanov, Alexander Thoemmes, Adelya A. Kashimbetova, The Influence of the Crystallographic Texture of Titanium on its Corrosion Resistance in Biological Media // Key Engineering Materials. – 2018. – Т. 769. С. 42–47.
2. Ivan V. Ivanov, Alexander Thoemmes, Skiba Vadim Yu., A.A. Ruktuev, Ivan A. Bataev, Effect of electron beam powder density on the structure of titanium during nonvacuum electron treatment // Metal Science and Heat Treatment. – Т. 2018. (accepted).
3. Alexander Thoemmes, Ivan A. Bataev, Natalia S. Belousova, Daria V. Lazurenko, Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine. – 2016. С. 26–29.
4. Alexander Thoemmes, Ivan V. Ivanov, Adelya A. Kashimbetova, Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys // Key Engineering Materials. – 2018. – Т. 769. С. 29–34.
5. Alexander Thoemmes, Ivan V. Ivanov, Daria V. Lazurenko, Ivan A. Bataev, Metastable  $\omega$ -phase in suction cast and annealed biomedical Ti-Nb alloys // Metal Science and Heat Treatment. – Т. 2018. (accepted).

## ФОРМИРОВАНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ 12X18H9T МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ

**Е.В. Терехина, Е.Г. Бушуева, Д.С. Овдина**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, e.terexina@inbox.ru

*Работа посвящена изучению структурных особенностей молибденовых покрытий, сформированных на поверхности хромоникелевой аустенитной стали 12X18H9T, методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Выбор данного метода обусловлен тем, что он позволяет сформировать прочные, бездефектные покрытия на основе тугоплавких элементов с высокой адгезией к материалу основы. В качестве материала, используемого для формирования покрытия, был выбран порошок молибдена. Ток электронного пучка варьировался от 22 до 24 мА.*

*The work is devoted to the study of the structural features of molybdenum coatings formed on the surface of 12X18H9T chromium-nickel austenitic steel by the method of non-vacuum electron-beam cladding. The choice of this method is due to the fact that it allows you to form a strong, defect-free coating based on refractory elements with high adhesion to the substrate material. Molybdenum powder was chosen as the material used to form the coating. The electron beam current varied from 22 to 24 mA.*

Хромоникелевые аустенитные стали получили широкое применение в машиностроении благодаря их коррозионной стойкости, технологичности, дешевизны, что обуславливает возможность их применения в различных областях. Например, для изготовления сварных элементов, деталей арматуры, узлов машин и других составляющих конструкций. Однако, применение этих сталей ограничено в условиях высоких температур и абразивного воздействия. Решить эту проблему можно путем формирования на поверхности аустенитной стали покрытий на основе тугоплавких элементов и их соединений [1].

Внедрение в поверхность материала тугоплавких фаз является одним из эффективных методов упрочнения [2]. Осуществляется данный метод путем вневакуумной электронно-лучевой обработки, поскольку электронный пучок высокой мощности является одним из наиболее эффективных методов высокоэнергетического воздействия, формирующий высокопрочные покрытия. Преимуществами метода являются: высокий КПД установки (75%), большая мощность (до 100 кВт), что дает возможность сформировать покрытия с высокой адгезией к материалу ос-

новы слоев, возможность выбора режима при изменении параметров. Также, одним из важнейших преимуществ метода является возможность обработки крупногабаритных изделий, за счет испускания электронного луча в атмосферу, что не требует размещения заготовок в вакуумной камере.

Обработка материалов осуществляется путем оплавления порошковых смесей, нанесенных на поверхность основного металла. Под воздействием высоких температур, образующихся в результате взаимодействия электронного пучка с поверхностными слоями обрабатываемого материала, происходит проплавление, как порошковой смеси, так и основного материала. Вследствие диффузионных процессов происходит перемешивание порошка с поверхностным слоем основного металла. Формирование покрытия происходит при охлаждении оплавленного участка за счет теплоотвода в не нагретые слои основного металла [3].

Для повышения жаропрочности стали целесообразно применять покрытия на основе тугоплавких металлов. К классу таких металлов относят W, Ta, Nb, Mo и др. В данной работе рассмотрено формирование молибденосодержащих покрытий на стали 12X18H9T.

Молибденовые покрытия применяют не только в качестве промежуточного слоя, как самостоятельный способ подготовки поверхности, но и для повышения износостойкости шеек осей и валов машин особо ответственного назначения. Покрытия на основе молибдена характеризуются хорошей адгезией с рядом металлов и сплавов, в том числе и со сталями. Также, молибден обладает химической стойкостью к действию серной, соляной, фосфорной и других кислот. При достаточной толщине и непроницаемости эти покрытия противостоят даже расплавам многих солей жидкого металлического натрия. Молибденовые покрытия отличаются высокой твердостью, износостойкостью и стойкостью к абразивному изнашиванию.

Молибден существенно улучшает свойства сталей. Присадка молибдена повышает их прокаливаемость. Небольшие добавки Mo (0,15-0,8 вес. %) в конструкционные стали настолько увеличивают их прочность, вязкость и коррозионную стойкость, что они используются при изготовлении самых ответственных деталей и изделий [3].

Целью данной работы являлось нанесение молибденосодержащих порошковых покрытий на основу из коррозионностойкой аустенитной стали, методом наплавки с использованием высокоэнергетического электронного пучка, выпущенного в воздушную атмосферу.

Наплавка порошковых смесей проводилась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН на промышленном ускорителе электронов модели ЭЛВ-6. В качестве основного материала использовалась сталь 12Х18Н9Т. Обработка осуществлялась в сканирующем режиме по следующим параметрам: энергия электронного пучка – 1,4 МэВ; максимальная мощность – 100 кВт; частота сканирования – 5 Гц; скорость перемещения образца относительно пучка – 10 мм/с.

В качестве наплавляемой порошковой смеси применяли композицию, состоящую из 40 % Мо, 10 % Fe и 50 % MgF<sub>2</sub>. Молибден использовался, как упрочняющий компонент, порошок Fe применялся для смачивания модифицирующего материала. Для защиты наплавляемой смеси от окисления в процессе обработки электронным пучком в наплавочные смеси добавляли флюс MgF<sub>2</sub> в количестве 50 масс. %. Сила тока при наплавке варьировалась от 22 до 24 мА.

Для того, чтобы оценить структурные и механические характеристики полученных покрытий, а также проанализировать влияние изменения тока электронного пучка на свойства покрытий, планируется проведение металлографических исследований с использованием оптического микроскопа, дюрOMETрического анализа, микрорентгеноспектрального анализа, а также триботехнических испытаний.

*Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ССМ НГТУ.*

Литература:

1. *Сорокин Г.М.* Основы механического изнашивания сталей и сплавов. – М.: Логос, 2014. – 308 с.
2. *Шлямнев А.П.* Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы. – М.: Проммет-Сплав, 2008. – 336 с.
3. *Голковский М.Г.* Закалка и наплавка релятивистским электронным пучком вне вакуума. – LAP LAMBERT Academic Publishing, Германия, 2013. – 384 с.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В БИОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

**Е.И. Ткаченко, И.В. Иванов**

**Новосибирский государственный технический университет  
г. Новосибирск, liza1605.98@gmail.com**

*В работе изучено влияние термической обработки поверхности пластин титанового сплава ОТ4 с различной поверхностной энергией на коррозионную стойкость в физиологическом растворе.*

*In work the study of the effect of a surface heat treatment of titanium alloy plates with different surface energy on its corrosion resistance in saline solution was done.*

Наиболее важным свойством материалов, применяемых при изготовлении изделий различного медицинского характера, является биосовместимость с коррозионной стойкостью в биологических средах. Титановые сплавы, благодаря особым механическим, физическим и биологическим свойствам, все чаще используются в разработке имплантов, заменяющих повреждённые твёрдые ткани организма. Например, титановые сплавы являются основой искусственных тазобедренных суставов, искусственных коленных суставов, костных пластинок, винтов для измерения трещин в кости, протезов сердечных клапанов, стимуляторов сердца [1].

Основные физические свойства титана, которые способствуют высокой биосовместимости материала, – низкий уровень электропроводности, высокая коррозионная стойкость, низкая склонность к ионному образованию в водных средах [2]. При значениях pH раствора, близким к физиологической среде, его поверхностные свойства приводят к непроизвольному нарастанию стабильного и инертного окислителя. Эта покрытая плёнкой поверхность отрицательно заряжена, вследствие чего кулоновское взаимодействие заряженных ионов в металле не является токсичным для организма.

Цель работы – изучение изменений в структуре поверхностных слоёв титана и его коррозионной стойкости в результате вневакуумной электронно-лучевой обработки. Для проведения экспериментов использовались пластины размерами 50 мм × 50 мм × 10 мм, изготовленные из горячекатаного титанового сплава марки ОТ4.

Электронно-лучевая обработка заготовок осуществлялась с использованием ускорителя электронов ЭЛВ-6. Установка ЭЛВ-6 представляет



собой ускоритель прямого действия, оборудованный системой для выпуска концентрированного пучка электронов с энергией 1,4 МэВ в воздушную атмосферу. Удельная поверхностная энергия при термической обработке составляла 0,14 и 0,35 Дж/м<sup>2</sup>. В условиях обработки были использованы следующие параметры: ток пучка 5 и 12,5 мА; скорость перемещения заготовки 10 мм/с; ускоряющее напряжение 1,4 МэВ; размах развертки 50 мм; частота сканирования 50 Гц; мощность пучка 7 и 17,5 кВт.

После обработки материала с удельной энергией 0,14 Дж/м<sup>2</sup> не наблюдалось значительных структурных преобразований. При обработке с удельной поверхностной энергией 0,35 Дж/м<sup>2</sup> плавлению подвергался слой материала, не превышающий 50 мкм.

При высоких скоростях охлаждения полиморфное превращение титана из  $\beta$  в  $\alpha$  фазу происходит по мартенситному, а не по диффузионному механизму [3]. Высокая скорость охлаждения после термической обработки приводит к формированию искажённой  $\alpha'$  структуры титана, происходит образование мартенситной структуры. Согласно данным рентгенофазового анализа в поверхностном слое, независимо от энергии термической обработки, образуется гексагональная фаза титана.  $\alpha'$  фаза представляет собой пересыщенный твёрдый раствор Al, Mn и других легирующих элементов [4]. В связи с этим материал имеет высокие значения микротвердости в зоне проплавленного металла (рис. 1). Проведённые потенциометрические исследования показали, что коррозионная стойкость материала обработанного с плотностью мощности 0,35 Дж/м<sup>2</sup> меньше, чем 0,14 Дж/м<sup>2</sup> (рис. 2). Это связано с повышенным содержанием дефектов, накопленных в процессе рекристаллизации.

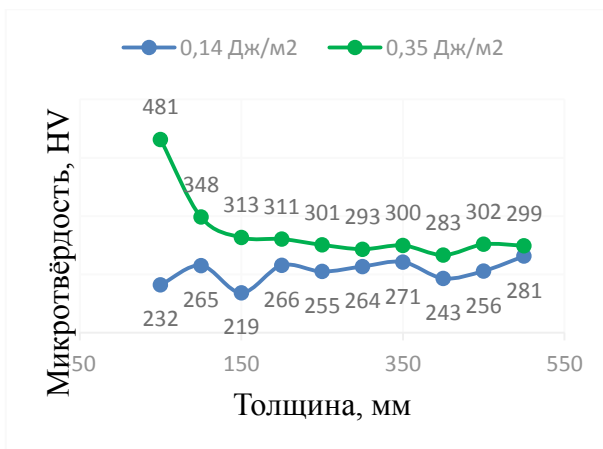


Рисунок 1 - Распределение микротвёрдости по сечению пластин сплава OT4 после электронно-лучевой обработки с различной удельной поверхностной энергией

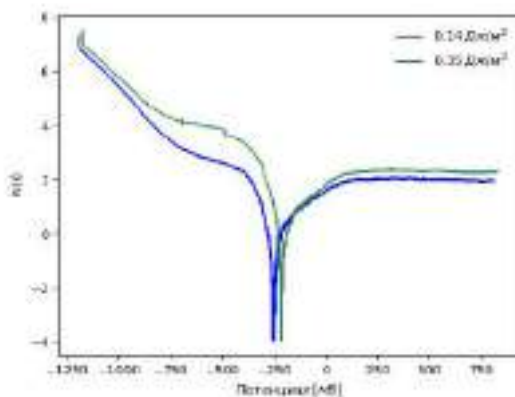


Рисунок 2 – Результаты потенциодинамического анализа титана после термической обработки.

Литература:

- [1] ГОСТ Р ИСО 21534-2013. Имплантаты хирургические неактивные. Имплантаты для замены суставов. Частные требования. М.: ИПК Издательство стандартов, 2014. – 16 с.
- [2] Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys / A. Thoemmes, I.V Ivanov, A.A Kashimbetova // Key Engineering Materials – 2018. – Vol. 769, P 29-34- doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.769.29.
- [3] Колупаева М.А. Применение титановых сплавов в медицине // Будущее России. - 2016. - №20. - С. 1-12.
- [4] Самойленко В.В. Влияние прокатки и термической обработки на структуру и свойства слоёв, сформированных на титановых заготовках методом электронно-лучевой наплавки // Обработка металлов. – 2015. – №. 2. – С. 55-63.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ ГЕКСААЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ

**А.В. Фелюфьянова, Н.Ю. Черкасова, Р.И. Кузьмин, А.А. Батаев**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, anna.felofyanova@mail.ru

*В работе оценено изменение свойств алюмооксидной керамики при формировании в спеченном материале гексаалюмината стронция. Прочность серий образцов без и с добавкой  $SrAl_{12}O_{19}$  составила  $450 \pm 50$  МПа и  $430 \pm 50$  МПа, критический коэффициент интенсивности напряжений –  $3,5 \pm 0,5$  и  $4 \pm 0,5$  МПа\* $m^{1/2}$ . Структурные исследования позволили установить, что продольный размер анизотропных зерен  $SrAl_{12}O_{19}$  составляет  $0,8 - 1$  мкм, поперечный –  $0,15 - 0,2$  мкм. Соотношение сторон составляет 5 к 1. Размер зерен  $Al_2O_3$  составляет  $0,5 - 2$  мкм.*

*In research, the change the properties of alumina ceramics during the formation of strontium hexaaluminate in the sintered material was evaluated. The strength of samples series without and with the  $SrAl_{12}O_{19}$  addition were  $450 \pm 50$  MPa and  $430 \pm 50$  MPa. The critical stress intensity factor were about  $3,5 \pm 0.5$  and  $4 \pm 0.5$  MPa\* $m^{1/2}$ . It was established that the longitudinal and transverse size of anisotropic  $SrAl_{12}O_{19}$  grains is  $0,8 - 1 \mu m$  and  $0,15 - 0.2 \mu m$ , respectively. The ratio of the sides is 5 to 1. The grain size of  $Al_2O_3$  is about  $0,5 - 2 \mu m$ .*

Получение керамических материалов с высоким комплексом механических свойств является актуальной проблемой современного материаловедения. Известно, что алюмооксидная керамика обладает высокой твердостью и износостойкостью. Ряд исследовательских и практикоориентированных работ, проведенных в последние десятилетия, привел к разработке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  материала с уровнем прочности до 450-500 МПа в зависимости от реализуемых технологических решений. В то же время, уровень трещиностойкости данной керамики составляет 3-3,5 МПа\*м<sup>1/2</sup>. Повешение данного показателя возможно путем различных структурных преобразований. Например, введением углеродных трубок или  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , формированием в спеченной керамике гексаалюминатов различного состава. Данные добавки оказывают благоприятное значение на уровень надежности материала вследствие высокого соотношения продольного и поперечного размеров кристаллов.

Гексаалюминаты имеют структуру типа магнетоплюмбирта и состоят из «блоков шпинели» (ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , имеющих ту же жесткую структуру, что и шпинель) и плоскостей зеркальной симметрии, в которой расположены большие катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  [1, 2]. Чередование данных блоков друг с другом образует своего рода слоистую структуру. Наиболее широко в литературе изучен гексаалюминат кальция [3]. Однако мало рассмотрен гексаалюминат стронция, который представляет интерес при изготовлении изделий медицинского назначения.

В работе была поставлена цель сравнить свойства алюмооксидной керамики без и с добавкой гексаалюмината стронция, а также провести детальные структурные исследования для выявления особенностей строения данного соединения.

В качестве исходного материала был использован порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Almatis CT3000 SG, чистота 99,9%) и порошок  $\text{SrCO}_3$ , который был термически разложен до  $\text{SrO}$  при 1200 °С с изотермической выдержкой 1 час. Диспергирование  $\text{Al}_2\text{O}_3$  суспензии проводили бисерной мельнице NETZCH MiniFer с добавлением деагломератора Dollapix CE 64.  $\text{SrO}$  вводили в качестве суспензии после 1 часа диспергирования оксида алюминия и смешивали в течение 30 минут. Количество  $\text{SrO}$  брали из расчета формирования в спеченной керамике 3 вес. %  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Гранулирование с использованием органических добавок осуществляли с помощью распылительной суши. Формование производили при давлении 250 МПа изостатическим методом на прессе AIP3-12-60С. Спекание осуществляли в лабораторной печи с воздушной атмосферой производ-

ства фирмы Naberterm при температуре 1520 °С с выдержкой в течение 5 часов. Механические испытания проводили на установке Instron 3369. Испытания на прочность и трещиностойкость методом SEVNB проводили в соответствии с рекомендациями EN 843-1-2008 и ISO 23146:2008, соответственно. Дифракционные картины образцов были зарегистрированы на  $\theta - \theta$  дифрактометре ARLX'TRA с применением медной рентгеновской трубки в качестве источника рентгеновского излучения (напряжение 40 кВ, ток 40 мА). При расшифровке дифрактограмм использовали базу данных «PDF4+ 2018». Структурные исследования осуществляли на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе Zeiss MERLIN в режиме вторичных электронов.

Рентгенофазовый анализ показал наличие рефлексов матричного материала  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и необходимой добавки SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Дополнительных примесей стронций содержащих добавок не зафиксировано. Относительная плотность обеих полученных серий образцов была определена методом гидростатического взвешивания и составила  $\approx 98\%$  от теор., что косвенно свидетельствует о получении материала с небольшой объемной долей дефектов. Прочность серий образцов без и с добавкой SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> составила  $450 \pm 50$  МПа и  $430 \pm 50$  МПа, критический коэффициент интенсивности напряжений –  $3,5 \pm 0,5$  и  $4 \pm 0,5$  МПа\*м<sup>1/2</sup>. Полученные значения механических характеристик находятся на одном уровне, в то же время наблюдается тенденция увеличения трещиностойкости в материале, содержащем добавку гексаалюмината стронция.

На рисунке представлена структура материала с добавкой SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Зафиксировано, что продольный размер анизотропных зерен составляет 0,8 – 1 мкм, поперечный – 0,15 – 0,2 мкм. Соответственно, соотношение сторон составляет 5 к 1. Размер зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 0,5 – 2 мкм.

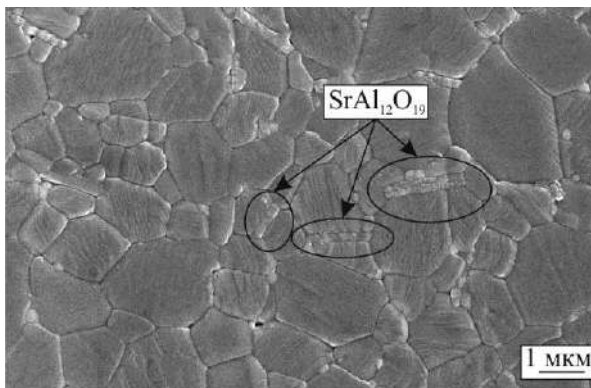


Рисунок – Микроструктура материала с добавкой  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

В результате проведенных исследований определены механические характеристики материалов, показано что добавка  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  не приводит к изменению уровня прочности, на трещиностойкость влияет не значительно. Детальные структурные исследования позволили установить размер и морфологию синтезируемого соединения.

*Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01239/18.*

#### Литература:

1. *Salomão R. et al. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – V. 36. – №. 16. – P. 4225-4235.*
2. *Kimura K. et al. Study of the bipyramidal site in magnetoplumbite-like compounds,  $\text{SrM}_{12}\text{O}_{19}$  (M= Al, Fe, Ga) //Journal of Solid State Chemistry. – 1990. – Т. 87. – №. 1. – С. 186-194.*
3. *Iyi N., Takekawa S., Kimura S. Crystal chemistry of hexaaluminates:  $\beta$ -alumina and magnetoplumbite structures //Journal of Solid State Chemistry. – 1989. – V. 83. – №. 1. – P. 8-19.*

## РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ БИОИНЕРТНЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti-Nb

А.Д. Филяков, Д.А. Романов, К.В. Соснин  
Сибирский государственный индустриальный университет,  
г. Новокузнецк, [filyakov.1999@mail.ru](mailto:filyakov.1999@mail.ru)

*В современной медицине широко применяются искусственные материалы для замены поврежденных органов и тканей. Вводимые в организм имплантаты должны в течение длительного периода времени противодействовать эрозийному износу и не должны содержать токсичных элементов. Одной из основных причин выхода импланта из строя является коррозия. Человеческое тело представляет собой среду, содержащую воду, сложные органические соединения, белки, аминокислоты, лимфу, слюну и различные ионы, такие как натрий, хлорид, бикарбонат, кислород, калий, кальций, магний. Коррозия начинается после имплантации металла в человеческое тело и его контакта с межклеточными жидкостями организма, содержащими вышеуказанные химические вещества. В результате возникают очаги точечной коррозии и истирание металла. Недавние исследования показали, что сплавы системы Ti-Nb обладают хорошей устойчивостью к коррозионной способности. Достижение необходимых требований биосовместимости и коррозионной устойчивости объемным легированием является неэкономичным. Однако необходимые технические требования могут быть достигнуты путем модификации поверхностного слоя материала, нанесением многофункциональных покрытий системы Ti-Nb. В данной статье рассматриваются результаты рентгенофазового анализа покрытий системы Ti-Nb, полученные методом электровзрывного напыления.*

*Synthetic materials are widely used in modern medicine for substitution of damaged tissues and organs. Implants introduced into the body should resist erosion for a long period of time and should not contain toxic elements. Corrosion is one of the reasons for implant failures. The human body is a hostile environment containing water, complex organic compounds, proteins, amino acids, lymph, saliva, and a variety of ions, such as sodium, chloride, bicarbonate, oxygen, potassium, calcium and magnesium. Corrosion is initiated upon metal implantation in human body and its contact with tissue body fluid containing the described above elements, corrosion is induced by electrochemical interactions between the implant material and the mentioned chemical compounds. As a result, pitting and fretting occurs. Recent studies have shown that binary Ti-Nb alloys have good resistance to corrosion. Application of volume-doped materials is often uneconomical. However, the required technical requirements can be achieved by modifying only the surface layer of material by applying to the working surface of binary Ti-Nb coatings. This article reviews the results of X-ray phase analysis binary Ti-Nb coatings produced by an electroexplosive method.*

Современная медицина широко использует искусственные материалы для замены поврежденных тканей и органов. В зависимости от их назначения, вводимые в организм имплантаты должны функционировать в течение длительного периода времени [1], противодействуя эрозионному износу поверхности и, в тоже время, не содержать в себе токсичных элементов.

Одной из основных причин выхода импланта из строя является коррозия. Человеческое тело представляет собой враждебную среду, содержащую воду, сложные органические соединения, белки, аминокислоты, лимфу, слюну и различные ионы, такие как натрий, хлорид, бикарбонат, кислород, калий, кальций, магний.

Коррозии начинается после имплантации металла в человеческое тело и его контакта с межклеточными жидкостями организма, содержащими вышеуказанные химические вещества. В результате возникают очаги точечной коррозии и истирание металла. [2]

Биокоррозия, трибоккоррозия и их сочетание приводят к высвобождению частиц материала имплантата и попадания в ткани человеческого тела, вызывая множественные осложнения. Этот процесс усиливается, в присутствии высокой концентрации фторидов [2].

В России из-за хорошей биосовместимости, высокой удельной прочности, отличной коррозионной стойкости и более низких модулей упругости по сравнению с нержавеющей сталью и Co -Cr-Mo в качестве типичных материалов для имплантатов выступают технически чистый титан ВТ1- 0, а также титановые сплавы Ti-4Al-6V (ВТ 6), а также их аналоги иностранного производства. Несмотря на обширную область применения их в медицине весьма обширна: зубные протезы, имплантаты бедренного и коленного суставов, скрепки, гвозди, шурупы, пластины [1], частицы алюминия и ванадия, имеющие потенциальную возможность выхода, характеризуются как токсичные и мутагенные, а также могут стать причиной остеопороза, болезни Альцгеймера и неврологических расстройств.

Недавние исследования показали, что сплавы системы Ti-Nb обладают хорошей устойчивостью к коррозионной способности [3]. Достижение необходимых требований биосовместимости и коррозионной устойчивости объемным легированием является неэкономичным. Однако необходимые технические требования могут быть достигнуты путем модификации поверхностного слоя материала, нанесением многофункциональных покрытий системы Ti-Nb методом электровзрывного напыления.



В настоящей работе для создания покрытия использовали лабораторную электровзрывную установку ЭВУ 60/10М. При помощи нее на поверхности титановой пластины марки ВТ1-0 по средствам электровзрыва ниобиевой фольги было сформировано покрытие системы Ti-Nb.

Методом рентгенофазового анализа выявлено, что фазовый состав покрытий системы Ti-Nb образован  $\alpha$ -Ti, NbO, TiC (Рисунок 1).

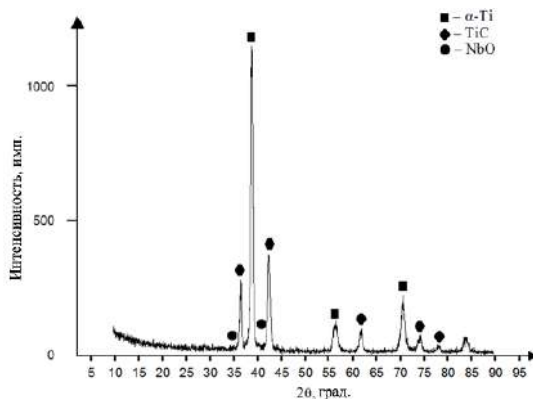


Рисунок 1 – Участки диффрактограмм поверхности после электровзрывного напыления покрытий системы Ti-Nb

В ходе работы получено покрытие системы Ti-Nb проведен рентгенофазовый анализ. В результате которого был определен фазовый состав. Вопросом остается наличие TiC в составе полученных образцов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00075 мол\_а.*

#### Литература:

1. Пузь, А.В. Многофункциональные покрытия для сплавов медицинского назначения: дис. ... канд. химич. наук: 02.00.04; – Владивосток, – 2014. – 164 с.

2. New Ti-Alloys and Surface Modifications to Improve the Mechanical Properties and the Biological Response to Orthopedic and Dental Implants: A Review / Y. Kirmanidou, M. Sidira, M. Drosou, V. Bennani, A. Bakopoulou, A. Tsouknidas, N. Michailidis, K. Michalakis // BioMed Research International – 2016. – 21 p.

3. Binary titanium alloys as dental implant materials—a review / Xiaotian Liu, Shuyang Chen, James K.H. Tsoi, Jukka Pekka Matinlinna // Regenerative Biomaterials, – 2017. – Vol. 4, Iss. 5. – P. 315–323. – doi: 10.1093/rb/rbx027

## СИНТЕЗ КАРБОАЛЮМИНИДОВ ТИТАНА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

**Р.Р. Хабиров, Н.Ю. Черкасова, Р.А. Максимов, С.В. Веселов**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, surlyrockfox@rambler.ru

*В данной работе методом магнетронного напыления на керамическую подложку были получены тонкие пленки МАХ-фаз  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_2AlC$ . Были установлены режимы напыления и термической обработки и их влияние на структуру и фазовый состав полученного покрытия.*

*Thin films of MAX-phases  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_2AlC$  using magnetron sputtering on a ceramic substrate were investigated in this work. The modes of sputtering and heat treatment and their influence on the structure and phase composition of the coating were established.*

Актуальной проблемой современного материаловедения является разработка новых легких, прочных, надежных и жаропрочных материалов. Для этих целей предлагается использовать новый класс материалов на основе МАХ-фаз, совмещающих в себе свойства металлических и керамических материалов. Этот тип соединений описывается формулой  $M_{n+1}AX_n$ , где М – переходный металл, А – элемент III или IV подгруппы периодической системы, Х – углерод или азот. МАХ-фазы имеют слоистую кристаллическую решётку, в которой карбидные или нитридные блоки  $M_{n+1}X_n$  разделены монослоями атомов IIIA и IVA элементов. Одним из типичных представителей класса МАХ-фаз являются соединения  $Ti_3AlC_2$  и  $Ti_2AlC$ . Данные материалы отличаются высоким сопротивлением окислению, низкой плотностью, хорошей теплопроводностью и электропроводностью, высоким модулем упругости и прочностью [1]. Высокая стойкость к окислению объясняется тем, что при высоких температурах на поверхности образуется  $\alpha-Al_2O_3$ , которые препятствует диффузии кислорода вглубь материала.  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3AlC_2$  обладают способностью к самозалечиванию трещин при повышении температуры

продуктами распада МАХ-фазы с дальнейшим образованием фаз  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  [2].

МАХ-фазы синтезируют в форме порошков, объемных материалов или тонких пленок. Благодаря уникальному набору свойств покрытия из тонких пленок МАХ-фаз могут применяться для создания электрических контактов, триботехнических материалов, в качестве защитных антикоррозионных высокотемпературных покрытий. Существует множество методов получения тонких пленок МАХ-фаз, но все они так или иначе используют высокие температуры, что негативно сказывается на затратах энергии и характеристиках полученных материалов. Магнетронное напыление позволяет снизить температуру синтеза до 900-1000 °С, поэтому данный метод наиболее экономически и технологически выгоден [3].

Для напыления использовали систему магнетронного распыления APHEL-MR-IN. Были использованы высококачественные мишени Ti, Al и C диаметром 10 см. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 50 мм. Первым слоем на подложку был распылен алюминий. Далее многослойно были нанесены титан и углерод. Было предположено, что данный режим увеличит вероятность протекания процессов взаимодействия титана и углерода для последующего формирования карбида титана, так как согласно кристаллическому строению карбоалюминиды титана, атомы алюминия внедряются в решетку TiC. После напыления проводили термическую обработку образцов в вакуумной печи "VSE\_VACUUM\_FURNANCE" со скоростью нагрева 5°С/мин. Температура и время выдержки для образцов 1 и 2 соответственно: 900 °С в течение 90 минут, 950 °С в течение 60 минут. Рентгенофазовый анализ был проведен на  $\theta - \theta$  дифрактометре ARL X'TRA с применением медной рентгеновской трубки в геометрии на отражение без монохроматизации падающего и отраженного излучения. Для расшифровки рефлексов использовали программный пакет «PDF4+». Изучение микроструктуры образцов производили на увеличениях до 300000 крат на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе Zeiss MERLIN в режиме вторичных электронов.

Рентгенофазовый анализ показал, что в обоих образцах получена необходимая фаза карбоалюминиды титана, но присутствует большое количество TiC,  $\text{AlTi}_3$ , TiAl, графита. Наличие этих фаз нежелательно. Возможной причиной неполного протекания реакции послужило недостаточное расстояние между мишенью и подложкой. В результате толщина напыляемых слоев было слишком большой, что препятствовало

диффузии атомов и образованию требуемого соединения. Это подтверждает наличие непрореагировавшего с Ti и Al графита. В образце 2 присутствуют те же фазы, что и в образце 1, кроме  $AlTi_3$ . Повышение температуры увеличило скорость диффузии атомов, следовательно, реакции образования МАХ-фаз прошли более полно.

Изучение микроструктуры образца после напыления показало, что на поверхности сформировался непрерывный слой нанокристаллического материала. Поверхность состоит из островков, размер которых колеблется от 200 нм до 1 мкм. Островки состоят из равноосных кластеров размером 70-80 нм. Поверхность образца 1 после спекания состоит из слоистых частиц, характерных для МАХ-фаз. Частицы имеют средний диаметр 300 нм и толщины 80 нм. Частицы состоят из 2-3 слоёв толщиной 30 нм. Ориентация частиц различна. Наблюдаются крупные объёмные скопления пластин размером порядка 3 мкм. Предположительно агломераты сформировались в процессе спекания в результате объединения наиболее крупных островков напыленного материала. Величина пластин в образце 2 больше, их средний размер 700 нм.

В результате проведенных исследований были определены закономерности фазообразования в зависимости от режимов термической обработки. Выявлено, что при температуре спекания 900 °С удается синтезировать МАХ-фазу  $Ti_2AlC$ . При этом в материале присутствует значительное количество побочных фаз, таких как  $TiC$ ,  $AlTi_3$ ,  $TiAl$ , графит, которые могут оказать негативное влияние на свойства тонких пленок. При повышении температуры спекания до 950 °С количество нежелательных фаз и их объём несколько понижается, что позволяет синтезировать покрытия лучшего фазового состава. Для получения материала с более чистым фазовым составом необходимо варьирование различных технологических параметров распыления и термической обработки. Результаты изучения микроструктуры показали, что после термической обработки происходит формирование слоистой структуры материала, что свидетельствует о формировании МАХ-фаз. Увеличение температуры термической обработки приводит к формированию более крупных частиц. Форма и ориентация пластин определяются режимами термической обработки материалов.

*Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.*

Литература:

1. Barsoum M. W., Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases //Annual review of materials research. – 2011. – Т. 41. – С. 195-227.
2. Song G. M. Self-healing of MAX phase ceramics for high temperature applications: evidence from  $Ti_3AlC_2$  //Advances in Science and Technology of  $M_{n+1}AX_n$  Phases. – 2012. – С. 271-288.
3. Högberg H. et al. Growth and characterization of MAX-phase thin films //Surface and Coatings Technology. – 2005. – Т. 193. – №. 1-3. – С. 6-10.

## СВЕТОПРОПУСКАЮЩИЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ ИТО

**А.А. Чистоедова, А.Е. Петрюк, Ю.С. Жидик, С.В. Смирнов**

**Томский государственный университет систем**

**управления и радиоэлектроники,**

**г. Томск, [annechist@mail.ru](mailto:annechist@mail.ru)**

*Приведены исследования электрических свойств пленок ИТО, полученных магнетронным распылением. Установлен прыжковый и металлический тип электропроводности ИТО и рассчитаны концентрация и подвижность основных носителей.*

*The article presents research of electrical conductivity of semiconductor films ITO, deposited by reactive magnetron sputtering. Metallic and hopping conductivity are found and charge-carrier concentration and mobility are counted.*

Оксиды индия и олова ИТО (indium tin oxide) находят применение в электронике и энергетике в качестве прозрачных электродов для светодиодов и оптоэлектронных приборов [1,2], а также в качестве нагревательных элементов и в медицине.

### **Объекты исследований и методика измерений**

Объектами исследований являлись образцы пленок ИТО толщиной приблизительно 100 нм, напыленных методом магнетронного распыления из компактной оксидной мишени (кислород – 5 %) на постоянном токе на подложки ситалла и покровного стекла в среде аргона. После напыления образцы ИТО на подложках ситалла отжигались в атмосфере азота при различных температурах: образец № 1 - 450 °С (25 минут), образец № 2 – 750°С (15 минут). Одна группа пленок на покровном

стекле не отжигалась, а другая отжигалась при температуре 560°C в течение 7 минут.

В данных исследованиях использовались четырехконтактный и двухконтактный методы для исследования электрических свойств (эффект Холла, температурная зависимость проводимости), а также рентгенофазовый анализ для определения структуры пленок.

### Результаты и обсуждение

Для определения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ образцов ИТО до и после отжига. На рисунке 1 представлена рентгенограмма для образцов до и после отжига. Вид рентгенограммы до отжига характерен для аморфных материалов.

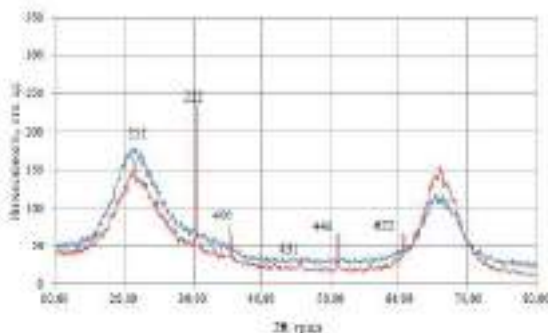


Рисунок 1 - Рентгенограмма ИТО до и после отжига

Из рисунка 1 следует, что в процессе отжига происходит частичное образование кристаллической структуры в объеме пленки, однако большую часть пленки составляет аморфная фаза. Судя по дифракционным отражениям, представленным на рисунке 1, ориентация плоскостей отражения (222) преобладает и соответствует плотноупакованной плоскости [111]. Таким образом, наибольший рост кристаллов наблюдается в направлении [111] [3].

Исследование электрических свойств проводилось с целью определить механизм и основные параметры электропроводности пленок ИТО.

На рисунке 2 представлена температурная зависимость сопротивления образцов №1 и №2 в диапазоне температур от -190°C до 150 °C.в относительных единицах.

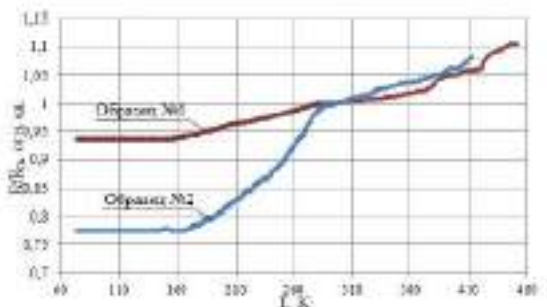


Рисунок 2 - Температурная зависимость сопротивления

Из рисунка видно, что с увеличением температуры сопротивление увеличивается для всех образцов. Резкий скачок сопротивления для образца №2 может быть связан с частичным образованием кристаллической структуры. Общая тенденция роста сопротивления объясняется сначала рассеянием на атомах примеси при малых температурах, а затем рассеянием на акустических фоновых.

Наличие прыжкового механизма электропроводности было подтверждено с помощью исследования температурной зависимости проводимости для образца №2 на постоянном токе и при частотах 1кГц и 500 кГц (рисунок 3).

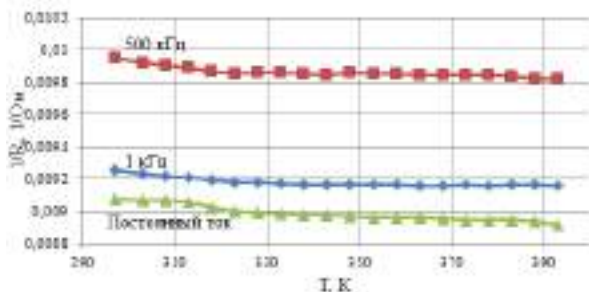


Рисунок 3 - Температурная зависимость проводимости при разных частотах для образца №2

С ростом частоты переменного тока проводимость увеличивается. Частотная зависимость проводимости для образца № 2 представлена на рисунке 4.

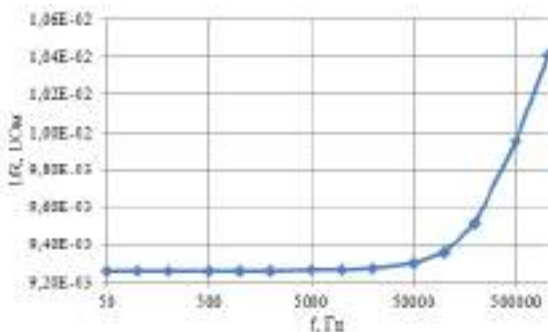


Рисунок 4 - Частотная зависимость сопротивления для образца №2

Из рисунка 4 следует, что проводимость нелинейно увеличивается с ростом частоты переменного тока. Это характерная зависимость для прыжкового механизма электропроводности по локализованным состояниям, расположенным в зоне проводимости. Прыжковый механизм может быть обусловлен наличием кислородных вакансий, которые, притягивая к себе квазисвободные электроны, образуют дополнительные донорные уровни.

В заключении можно сделать следующие выводы:

1. Частотная зависимость сопротивления свидетельствует о механизме электропроводности через локализованные состояния, находящиеся в зоне проводимости.
2. Исследования электрических свойств подтверждают наличие металлической проводимости в диапазоне температур от  $-190^{\circ}\text{C}$  до  $150^{\circ}\text{C}$ .
3. В процессе отжига образуется кристаллическая фаза, что позволяет стабилизировать параметры ИТО.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00708.*

Литература:

1. Троян П.Е., Сахаров Ю.В., Жидик Ю.С. Прозрачные проводящие покрытия с контролируемыми значениями коэффициента пропускания и поверхностного сопротивления // Доклады ТУСУРа. – 2014.- №1. – С. 99-102.



2. Смирнов С.В., Чистоедова А.А. Температурная и временная стабильность светового потока полупроводниковых источников света с люминофорным покрытием // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. – 2018. - Т. 10. № 2. – С. 20 – 24.

3. Закирова Р.М. Разработка метода модификации свойств ИТО пленок ионно-лучевой обработкой при реактивном ВЧ магнетронном напылении: дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Ижевск, 2013. – 128 с.

## **ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОННЫХ СТРУКТУР ДЛЯ GaAs СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ МОНОЛИТНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ**

**В.В. Шадрин, С.В. ИШУТКИН**

**Томский государственный университет систем  
управления и радиоэлектроники  
г. Томск, vldmr.fv@gmail.com**

*В работе представлены результаты исследования метода формирования субмикронных структур для СВЧ МИС методом проекционной литографии. Определены геометрические размеры и характер получаемого рельефа и составлены карты разброса размеров элементов.*

*The results of the study of the method of forming submicron structures for microwave using projection lithography are presented. The geometrical dimensions and character of the relief obtained are determined and the scatter maps of the sizes of the elements are*

Данная работа посвящена решению проблемы создания быстродействующих полупроводниковых приборов и разработке технологии получения субмикронных элементов гетероструктурных сверхвысокочастотных (СВЧ) транзисторов методом оптической литографии.

В последние годы технология получения субмикронных элементов была реализована с использованием установок экспонирования с диэлектрическим вспомогательным слоем или с использованием глубокого ультрафиолета [1, 2]. Эти подходы либо с высоким уровнем сложности, либо с относительно высокой стоимостью. В данной работе представлены результаты получения субмикронных структур с использованием установки проекционной фотолитографии i-line stepper.

### **Цель работы:**

Цель данной работы заключается в разработке технологии формирования элементов с минимальными размерами 150 – 200 нм для СВЧ МИС.

### **Методика эксперимента**

В эксперименте была использована подложка полуизолирующего арсенида галлия диаметром 100 мм с нанесенным на поверхность диэлектриком  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . На подложке методом центрифугирования формировалась пленка резиста марки JSR 9656 толщиной 0,8 мкм. Экспонирование проводилось на установке проекционной литографии NIKON NSR-2205i12 на I-линии ртутной лампы.

На рисунке 1 представлено микроскопическое изображение не проэкспонированных участков резиста JSR 9656 между двумя областями экспонированных элементов в топологии, расстояние между которыми составляло 240 нм. После проявления в водном растворе гидроксида тетраметиламмония (ТМАН) и плазмохимической очистки были получены линии, шириной порядка 200 нм. На рисунке 2 показан распределение размеров линии по пластине.

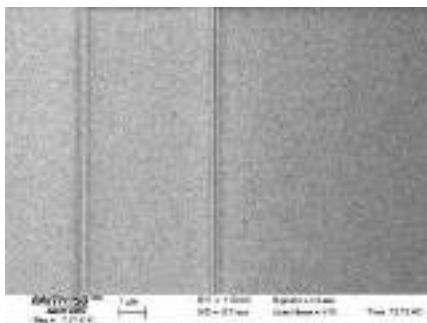


Рисунок 1 – Микроскопическое изображение не проэкспонированных участков резиста JSR 9656 между двумя областями экспонирования; ширина линии 200 нм.



Рисунок 2 – Карта распределения размеров ширины линий по пластине.

Следующим этапом было нанесение на подложку, методом электронно-лучевого испарения, слоя никеля, толщиной 30 нм для формирования металлической маски. Изображение маски для травления диэлектрика, сформированной методом взрывной литографии, показано на рисунке 3, из которого видно, что ширина у основания равна 190 нм.

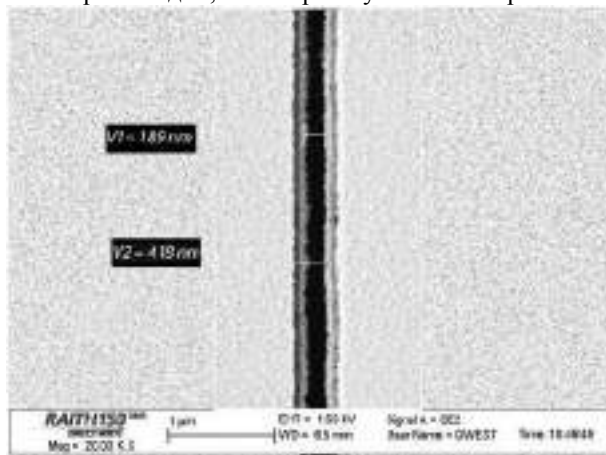


Рисунок 3 – Микроскопическое изображение металлической маски никеля для травления диэлектрика.

По полученной металлической маске, на установке Oxford Plasmalab 100, проводилось плазмохимическое травление диэлектрика  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В среде  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  при режиме, представленном в таблице 1.

Таблица 1 – режим травления.

Давление газа в камере, Па	Температура столика, °С	Мощность катушки индуктора, Вт	Мощность подводимая к подложке	Расход $\text{SF}_6$ , $\text{см}^3/\text{с}$	Расход $\text{O}_2$ , $\text{см}^3/\text{с}$
5,3 Па	20	2000	25	75	45

После стравливания металлической маски была получена щель в слое диэлектрика, являющаяся основанием для Т-образного затвора. При исследовании скола, рисунок 4, было установлено, что размер у основания составляет 210 нм.

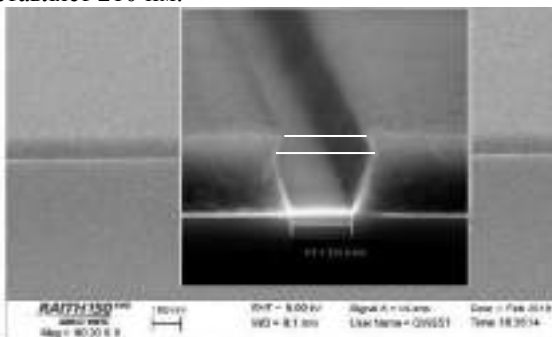


Рисунок 4 – Микрофотография скола щели в слое нитрида кремния.

### Анализ результатов

В результате эксперимента была сформирована резистивная маска, для формирования основания затвора с длиной канала 200 нм. Так же установлена пригодность данного метода в получении субмикронных структур для СВЧ МИС. На основе полученных данных выявлен недостаток в виде неравномерного распределения размеров, а также сужения профиля щели, вблизи поверхности наблюдается отрицательный наклон стенок, что может ухудшить характеристики затвора, сформированного в последующем. Следует продолжить исследования в данном направлении с целью нахождения оптимального режима травления и минимизации погрешности совмещения при экспонировании.

## Литература

1. Wei-Chou Wang. Development and Control of a 0.25 $\mu\text{m}$  Gate Process Module for AlGaIn/GaN HEMT Production / Wei-Chou Wang, Chia-Hao Chen, Jhih-Han Du, Ming-Hung Weng, Che-Kai Lin // Proc. CS MAN-TECH Conf., May 2014.- P.5.
2. M. M. Ahmeda. Novel electron beam lithography technique for submicron T-gate fabrication / M. M. Ahmeda and H. Ahmed // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 1997. – Vol 15. – P. 5.
3. Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия: Пер. с англ –М.: Мир, 1991.-632 с.
4. Lin Y. C. Evaluation of TiN/Cu gate metal scheme for AlGaIn/GaN high electron mobility transistors applications / Y. C. Lin, T. Y. Kuo, Y. L. Chuang, E. Y. Chang // Applied Physics Express. – 2013. – Vol. 6. – P. 091003(4).

## **ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ СТАЛИ 40X В УСЛОВИЯХ ТРЕНИЯ СКОЛЬЖЕНИЯ**

**К.И. Эмурлаев, И.А. Батаев**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, emurlaev.2014@stud.nstu.ru**

*В работе предлагается новый подход к исследованию эволюции структуры в процессе трения материалов с использованием синхротронного излучения. С этой целью было разработано оборудование, позволяющее получать дифракционные картины материалов непосредственно в ходе трибологических испытаний (т.е. в режиме in-operando). Испытания проводились на линии ID13 европейского центра синхротронных исследований (European Synchrotron Radiation Facility). Результаты анализа дифракционных картин показали, что в ходе эксперимента возрастает ширина пика, что связано с накоплением дефектов в кристаллической решетке и обусловлено возрастанием структурных напряжений, а также уменьшением размеров областей когерентного рассеяния.*

*In this paper a new approach of structure evolution investigation during sliding friction using synchrotron radiation is proposed. To that end, the equipment has been developed to obtain diffraction patterns of materials directly during tribological tests*

*(i.e. in-operando mode). The experiments were carried out on the ID13 beamline of the European synchrotron research center (ESRF). The analysis of the obtained diffraction patterns showed that during the test the peak width increases, which is associated with the accumulation of defects in the crystal lattice and, accordingly, with an increase in structural stresses and decrease in size of coherent scattering regions.*

Одной из наиболее распространенных причин выхода из строя деталей машин и механизмов является их катастрофический износ. По этой причине исследование механизмов трения и износа является одной из основных задач материаловедения.

В процессе сухого трения происходят существенные преобразования структуры поверхностных слоев взаимодействующих материалов. Эти изменения обусловлены повышением температуры в зоне контакта, высоким уровнем механических напряжений, что приводит к существенной пластической деформации, фазовым превращениям, измельчению зеренно-субзеренной структуры, химическому взаимодействию между материалами трибопары.

Большой интерес представляет применение неразрушающих методов контроля, в частности дифракционных методов, основанных на использовании синхротронного излучения, которые позволяют анализировать эволюцию структуры материалов при различных условиях воздействия в режиме *in-operando*. Высокая интенсивность излучения позволяет получать дифракционные картины от обрабатываемого материала с частотой нескольких тысяч кадров в секунду и анализировать сопутствующие трению процессы в режиме реального времени [1, 2].

В ходе эксперимента образцы из закаленной стали 40Х испытывались в условиях трения скольжения. Термообработка велась в вакуумной печи во избежание окисления поверхности.

Анализ дифракционных картин выполнялся при помощи языка программирования *Python* и дифракционной модели Вильямсона-Холла. На рисунке 1 линией отображена общая тенденция изменения параметра FWHM. Построенная зависимость указывает на то, что процесс трения приводит к уширению пиков. Возрастание ширины свидетельствует об уменьшении областей когерентного рассеяния, возрастании дефектно-

сти структуры и росте микроискажений кристаллической решетки.

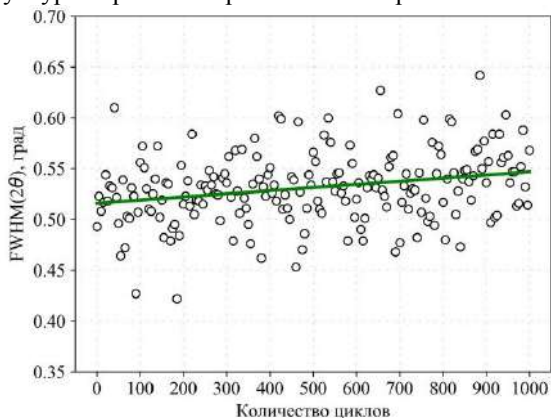


Рисунок 1 – Диаграмма изменения параметра FWHM в ходе трения скольжения.

Рисунок 2 показывает карты микроискажений, полученные с тестируемой поверхности в исходном состоянии и в результате трибологического воздействия. На карте после 100 циклов очевиден деформированный слой, искажения которого распределены равномерно. Очевидно, что при дальнейших испытаниях накопление микроискажений достигнет критических значений и приведет к зарождению очагов разрушения поверхности, что будет выражаться в образовании частиц износа.

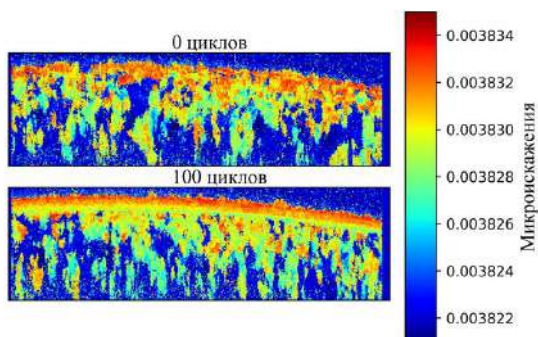


Рисунок 2 – Карты микроискажений в исходном состоянии и в результате трения.

Исследование процесса эволюции микроструктуры материала в условиях трения представляет собой большой интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Выявление основных закономерностей преобразования структуры как на первых циклах, так и на стадии нормального изнашивания позволит существенно дополнить имеющиеся в науке теоретические представления о процессах трения и износа. Это обеспечит возможности для проектирования нового поколения износостойких материалов.

*Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.*

Литература:

1. In-situ fast and long observation system for friction surfaces during scuffing of steel / Y. Matsuzaki, K. Yagi, J. Sugimura // *Wear*. – 2017. – Vol. 386. – P. 165-172. – DOI: 10.1016/j.wear.2017.06.013.

2. Synchrotron-Based Capabilities for Studying Engineering Materials at PETRA-III / N. Schell // *Synchrotron Radiation News*. – 2017. – Vol. 30, iss. 3. – P.29-34. – DOI: 10.1080/08940886.2017.1316129.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СВАРКИ ВЗРЫВОМ МЕТОДОМ ГИДРОДИНАМИКИ СГЛАЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ СПЛАВА АД33**

**Ю.Ю. Эмурлаева, И.А. Батаев**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [nstu.yulia.em@gmail.com](mailto:nstu.yulia.em@gmail.com)**

*Сварка взрывом включает в себя такие процессы, как детонация взрывного заряда, взаимодействие металла в зоне граничных областей и сложные процессы потока, такие как межфазные волны и генерация струй. Показано, что метод SPH может хорошо воспроизводить эволюцию морфологии межфазных областей, образование волны и струи в точке контакта. Кроме того, на основе комплексных численных данных моделирования и литературных данных представлены два типа окон свариваемости, вместе с обсуждениями разных пределов сварки.*

*Explosion welding includes such processes as the detonation of an explosive charge, the interaction of a metal in the boundary regions, and complex flow processes such as interfacial waves and the generation of jets. It is shown that the SPH meth-*



*od can well reproduce the evolution of the morphology of the interfacial regions, the formation of waves and jets at the point of contact. In addition, on the basis of complex numerical simulation data and literature data, two types of weldability windows are presented, along with discussions of different welding limits.*

В процессе высокоскоростной ударной сварки задействованы несколько различных параметров процесса (например, уровень энергии, используемый для испытания, расстояние между стенками, толщина листовой пластины и угол удара). В этом исследовании изучалось влияние скорости удара и угла удара  $\alpha$  на процессы, необходимое для прочного соединения пластин. Для исследования влияния этих параметров было проведено несколько экспериментов моделирования и численных расчетов. Образование волнообразного интерфейса обычно основывается на данных, полученных эмпирически, однако вычислительный метод гидродинамических сглаженных частиц позволяет произвести моделирование динамики в сплошных телах под влиянием внешних сил, что позволит сократить количество экспериментальных испытаний, проводимых путем проб и ошибок в лабораторных или производственных условиях.

В данном исследовании скорость удара  $V_C$  изменялась от 500 до 9300 м/с с шагом в 800 м/с, угол удара изменялся в диапазоне 5 – 40 с шагом в 5 градусов. Всего было проведено 96 расчетов численного моделирования в среде AUTODYN бессеточным лагранжевым методом гидродинамики сглаженных частиц. Модель разрушения Джонсона-Кука использовалась, поскольку она требует ограниченного числа констант и в основном зависит от скорости деформации, температуры и давления. Коррозионностойкий и пластичный сплав АД33 был выбран в качестве материала пластин размером 6 на 635 мм.

На рисунке 1 отображены результаты серии расчетов моделирования высокоскоростной сварки взрывом при разных режимах. Линии построены по формулам, использованным Витманом в своем исследовании [1]. Нижний предел отношения угла к скорости струеобразования зависит от плотности и предела прочности на растяжение материала [1]. Критическая скорость точки контакта для перехода к волновому потоку равна скорости удара и плотности обеих пластин. Волш [2] впервые предложил концепцию критического угла столкновения для образования струи. Это минимальный угол при заданной скорости столкновения, необходимый для формирования струи. Он зависит от шоковой скорости и скорости частицы и ограничивает окно свариваемости с правой стороны.

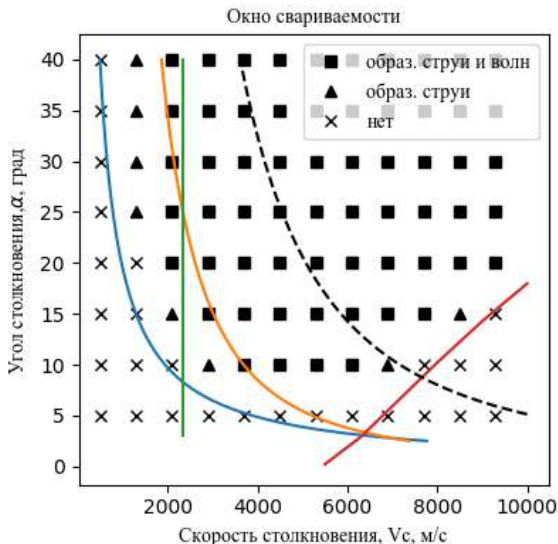


Рисунок 1 – Окно свариваемости и результаты моделирования

Витман вывел формулу для максимальной скорости метаемой пластины, которая не привела бы к вызванным расплавом дефектам, разрушающим прочность связи. Зона режимов пригодных для создания прочных связей является узкой, поэтому также был произведен расчет по формуле, использованной в расчетах Захаренко и Дерibasа при построении окна свариваемости [3]. На рисунке она отображается пунктирной линией.

Сопоставив окно свариваемости, рассчитанное по формулам, использованным ранее и выведенным эмпирически с результатами, полученными моделированием методом гидродинамики сглаженных частиц, можно сделать вывод о том, что методом численного моделирования возможно воспроизвести эксперименты сварки взрывом. Также на основе данного метода возможно рассчитать и изучить поведение материала в условиях высокоскоростной сварки вблизи межслойных границ, что является важным направлением для улучшения понимания механизмов пластической деформации свариваемых материалов.

*Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.*

Литература:

1. *Wittman R.H.* The influence of the collision parameters on the strength and microstructure of an explosion welded aluminium alloy // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Sym. on Use of an Explosive Energy in Manufacturing Metallic Materials 9-12.10.1973; Marianske Lazne. – Praha, 1973. – P 153-168
2. *Walsh J. M., Shreffler R. G., Willig F. J.* Limiting Conditions for Jet Formation in High Velocity Collisions // Journal of Applied Physics. - 1953. – Vol. 24. – P. 349-359
3. *Дерибас А.А.* Физика упрочнения и сварки взрывом. – Новосибирск: Наука, 1980. – 207 с.

**ДИЗАЙН-ПРОЕКТ НАСТЕННОГО ЗЕРКАЛА**  
**«SWEET BEAUTY»**

**Ю.С. Базанова, Ю.В. Веселова**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, [Juliabazanova@inbox.ru](mailto:Juliabazanova@inbox.ru)**

*Данный проект предполагает разработку зеркала с дополнительной функцией держателя украшений. Такое зеркало позволит совместить два изделия в одном, где ювелирные изделия будут служить декором и оригинальным дополнением к зеркальному полотну.*

*This project involves the development of a mirror with the additional function of the jewelry holder. This mirror will allow to combine two products in one, where the jewelry will serve as a decor and an original addition to the mirror canvas.*

В любой дамской сумочке лежит маленькое зеркало, нет ни одной квартиры в мире, в котором бы не было зеркала. На самом деле его история уходит в далекое прошлое. Возраст самого древнего зеркала на земле – около семи тысяч лет. До изобретения зеркального стекла использовались камень и металл: золото, серебро, бронза, олово, медь, горный хрусталь.

Существует легенда о том, что Медуза Горгона превратилась в камень, увидев свое изображение в наполированном до блеска щите прекрасного Персея. Ученые археологи считают, что самые ранние зеркала – найдены в Турции полированные куски обсидиана, насчитывающие около 7500 лет. Однако ни в одно античное зеркало нельзя было, например, рассматривать себя сзади или различать оттенки цвета.

Французский король Людовик XIV был буквально помешан на зеркалах. Зеркала стали появляться на стенах частных домов, в картинных рамах. В XVIII веке уже две трети парижан обзавелись ими. Кроме того, дамы стали носить на поясе маленькие зеркальца, прикрепленные цепочками.

Возможность видеть себя со стороны привела к колоссальным последствиям: европейцы стали больше контролировать свое поведение, выросла эмансипация отдельной личности, усилилась философская рефлексия.

Оснащение помещений зеркалами имеет в России, ее дворцах и дворянских усадьбах двухсотлетнюю историю. В бальных залах, светлых и высоких, русское дворянство с целью создания эффекта пространства уделяло особое внимание размещению окон и зеркал.

Еще лет десять назад обычный зеркальный набор в интерьере квартиры ограничивался зеркалами в ванной комнате, прихожей и в шкафу. С развитием евроремонта, эксклюзивного интерьера, искусство применения зеркал в помещении обрело второе дыхание.

Плоскость зеркала подвергается дизайнерским экспериментам: ее всячески расчерчивают, разрисовывают, «состаривают», придают цветности, используют отражающие свойства листового металла. Для украшения зеркал используют багет.

В магазинах можно увидеть огромное множество различных окаймлений, однако они подразумевают под собой только вариации сочетания материалов и форм изделия. Данный проект направлен на создание функционального оформления зеркала. По задумке зеркало универсально для всех комнат в квартире или офисе, так как не несет за собой смысловую нагрузку. Фруктовое оформление способно внести нотку радости и беззаботного лета в любой интерьер.

Предполагаемое изделие выполнено из алюминия, окрашенного специальной разноцветной эмалью. Существуют различные способы изготовления, такие как штамповка, ковка, прессование и другие. Для данной заготовки предпочтительно литье, чтобы лучше передать тонкие детали.

На листьях ананаса располагаются небольшие выступы, перпендикулярные задней поверхности зеркала. Они предназначены для развешивания украшений, таких как кольца, браслеты, некоторые виды сережек и другие. Во время просмотра в зеркало можно сразу подобрать украшения под свой наряд. Данный проект зеркала позволяет упростить хранение, а также процедуру выбора украшений, так как вся коллекция аксессуаров видна и не приходится искать, например, в шкатулке, где они хранятся.

Под зеркалом располагается небольшая полочка, выполненная из дерева, для удобного расположения на ней части косметики и различных вещей, необходимых для создания нарядного образа.

Литература:

1. История изобретений [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://istoriz.ru/zerkalo-istoriya-izobreteniya.html> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 25.09.2018).
2. Мастерская интерьера [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://variant-design.ru/dekor/rol-zerkala-v-interere> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 04.10.2018).
3. Металлообработка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.metobr-expo.ru/ru/articles/metalloobrabotka> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 23.10.2018).
4. Электронная библиотека Techliter [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://techliter.ru/news/ehmal\\_i\\_kraska\\_dlja\\_aljuminija/2016-02-22-4720](http://techliter.ru/news/ehmal_i_kraska_dlja_aljuminija/2016-02-22-4720) – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 05.11.2018).

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОАБРАЗИВНОЙ РЕЗКИ В ИЗГОТОВЛЕНИЕ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**С.К. Балабанов, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов**  
**Пермский национальный исследовательский**  
**политехнический университет,**  
**г. Пермь, [iampstu@gmail.com](mailto:iampstu@gmail.com)**

*Литые стеклокристаллические материалы используются в производстве архитектурно-строительных изделий и элементов городского благоустройства. Традиционные технологии резки и механической обработки таких изделий характеризуются низкой производительностью и высокой стоимостью. Поэтому оценка возможности использования новых экономически выгодных и более производительных технологий резания толстолистовых литых стеклокристаллических материалов является актуальной проблемой. Настоящее исследование рассматривает возможности гидроабразивной резки стеклокристаллических материалов. Поверхность, обработанную гидроабразивной струей, можно характеризовать следующими параметрами: заходной шириной линии реза; выходной шириной линии реза; конусностью; углом наклона плоскости реза; шириной зоны повреждения материала в заходной зоне линии реза; глубиной зоны повреждения материала в заходной зоне линии реза; штрихами обработки на поверхности реза. Данные полученные в рамках исследования, позволяют утверждать, что на качество реза стеклокристаллических мате-*

риалов в значительной мере влияет скорость гидроабразивной строи. На практике было установлено, что также в значительной степени на качество реза влияют структурные параметры самого стеклокристаллического материала. Скорость резания должна устанавливаться в зависимости от степени кристалличности материала, чем она выше, тем ниже должна быть скорость резания в рамках заданного диапазона.

*Molded glass-ceramic materials are used in the production of architectural and building products and urban amenities. Traditional technologies of cutting and machining of such products are characterized by low productivity and high cost. Therefore, the assessment of the possibility of using new cost-effective and more productive technologies for cutting thick-plate cast glass-ceramic materials is an urgent problem. The present study examines the possibilities of hydroabrasive cutting of glass-ceramic materials. A surface treated with a hydroabrasive stream can be characterized by the following parameters: the cutting width of the cutting line; output line width of the cut; taper; angle of inclination of the cutting plane; the width of the zone of damage to the material in the lead-in area of the cutting line; the depth of the zone of damage to the material in the lead-in area of the cutting line; strokes processing on the surface of the cut. The data obtained in the study suggest that the quality of the cut glass-ceramic materials, as well as natural stone is significantly affected by the speed of hydro-abrasive system. In practice, it was found that the technological parameters of the glass-ceramic material itself significantly affect the quality of the cut. The cutting speed should be set depending on the degree of crystallinity of the material, the higher it is, the lower the cutting speed should be within the specified speed range.*

Литые стеклокристаллические материалы [1-2] используются в производстве архитектурно-строительных изделий [3-5], элементов городского благоустройства, скульптур, памятников, изделий для дорожного строительства и т.д. Изделия подобного назначения, как правило, имеют сложную конфигурацию и поэтому 70 % технологических операций по их изготовлению предполагает механическую обработку резанием. Традиционные технологии резки и механической обработки характеризуются низкой производительностью, высокой стоимостью отрезного инструмента, большим количеством брака и отходов.

Поэтому оценка возможности использования новых материало- и энергосберегающих технологий резания толстолистовых литых стеклокристаллических материалов является актуальной проблемой.

Наиболее современной и востребованной технологией резания является обработка гидроабразивной струей.

Целью настоящего исследования является оценка возможностей гидроабразивной резки стеклокристаллических материалов для нужд строительства, благоустройства и производства художественных и бытовых изделий.

Гидроабразивная обработка предполагает локализованное воздействие на материал высокоскоростным потоком смеси воды и абразива – гидроабразивной струей. Гидроабразивная струя осуществляет воздействие на материал посредством ударного воздействия абразивных частиц на обрабатываемый материал, вызывая срез, эрозию, эффект микромеханической обработки и разрушения под действием быстроизменяющегося поля местных напряжений. Струя жидкости обычно имеет диаметр 1-2 мм, в зависимости от диаметра струеформирующего сопла. Поскольку струя «гибкий инструмент», это приводит к ее отклонению во время обработки. Качество поверхности зависит от точки начала обработки, поэтому следует начинать обработку из точки на поверхности листа материала, которая будет впоследствии удалена.

Поверхность, обработанную гидроабразивной струей, можно характеризовать следующими параметрами:

- заходной шириной линии реза;
- выходной шириной линии реза;
- конусностью;
- углом наклона плоскости реза;
- шириной зоны повреждения материала в заходной зоне линии реза;
- глубиной зоны повреждения материала в заходной зоне линии реза;
- штрихами обработки на поверхности реза.

В особенности недочеты при выборе режимов резания проявляются при изготовлении сложных геометрических форм, как, например, на изделии из мрамора «Кленовый лист» (Рисунок 1). Поэтому при обходе контура детали необходимо замедлить скорость подачи струи.



Рисунок 1 – Образец из мрамора «Кленовый лист» и поверхности реза на остроугольных элементах раскроя.

Данные полученные нами в рамках исследования позволяют утверждать, что на качество реза стеклокристаллических материалов, как и натурального камня в значительной мере влияет скорость гидроабразивной струи, выбор скорости следует осуществлять исходя из толщины обрабатываемой заготовки (Таблица 1). Гармоничное сочетание параметров реза-



ния и характеристик материала позволит получить наиболее высокое качество реза.

Таблица 1 – Скорости подачи абразива при различных условиях обработки стеклокристаллических материалов, м/мин

Вид материала	Толщина материала, мм				
	5	10	20	50	100
Мрамор	4,5-6,0	2,0-2,7	0,9-1,2	0,3-0,4	0,1-0,15
Гранит	3,2-4,0	1,5-1,8	0,7-0,8	0,2-0,3	0,06-0,1
Симинал	3,8-3,5	1,5-1,0	0,1-1,8	0,35-0,5	0,13-0,16

На практике было установлено, что в значительной степени на качество реза влияет технологические параметры самого стеклокристаллического материала. В разных частях изделия различное соотношение кристаллических и аморфных фаз, поэтому при одинаковых скоростях параметры поверхности реза в значительной степени отличаются. Установлено, что чем выше процентное содержание кристаллических составляющих, тем ниже должна быть скорость резания. Примеры изделий представлены на рисунке 2.



Рисунок 2 – Примеры изделий из литых стеклокристаллически- материалов полученных с применением гидроабразивной резки: а – образец с перфорацией диаметром 3 мм, б – втулка с внешним диаметром 2 см, в – плита с инкрустацией из натурального камня.

Таким образом, настоящее исследование демонстрирует широкие возможности гидроабразивной резки стеклокристаллических материалов для нужд строительства, благоустройства и производства художественных и бытовых изделий..

Литература:

1. *Игнатова А.М., Камерцель В.Г., Чернов В.П.* Разработка шихты для шлаколитых изделий на основе техногенных отходов доменного производства Чусовского металлургического завода // В сборнике: Перспективные технологии и материалы. – 2008. – С. 190-198.
2. *Ignatova A.M., Chernykh M.M., Ignatov M.N.* Fabrication of cast stone art and architectural-decorative articles // Glass and Ceramics. – 2011. – Vol. 68, N 5-6. – С. 198-202.
3. *Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В., Корниенко Е.Е., Чумаченко А.Ю.* Исследование зависимости коэффициентов термического расширения металла шва и сварочных шлаков от температуры в диапазоне 100 - 1000 °С // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2012. – № 3 (56). – С. 116-119.
4. *Игнатова А.М., Черных М.М., Игнатов М.Н.* Изготовление художественных и архитектурно-декоративных изделий каменного литья // Стекло и керамика. – 2011. № 6. С. 31-35.
5. *Игнатова А.М., Артемов А.О., Чудинов В.В., Игнатов М.Н., Соколов М.А.* Исследование диссипативных свойств синтетических минеральных сплавов для создания на их основе броневой защиты // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2012. – № 3 (35). – С. 105-112.

## ПРОЕКТ КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДСТАВКИ ПОД БУТЫЛКУ

**А.С. Беляева, Ю.В. Веселова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, belanna2march@mail.ru**

*Данный проект направлен на разработку керамометаллической подставки для бутылки, служащей как для сервировки стола, так и для удобства хранения. Проведен анализ аналогов, рассмотрены их преимущества и недостатки. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.*

*This project is aimed at the development of a ceramic metal bottle stand serving both for table setting and for easy storage. An analysis of the analogue is made; its advantages and disadvantages are observed. Based on the work done, a product design project is created.*

Подставки для бутылок появились относительно недавно, вероятно, это связано с развитием культуры потребления вина. Несмотря на то, что данное изделие не требует больших затрат, повсеместного распространения оно не получило. На данный момент, подставка для бутылок – это не просто место их хранения, но и изящное, эстетичное украшение праздничного стола.

Вариаций оформления подставок под бутылки существует огромное множество. Большинство идей, даже самых невероятных, в настоящее время может быть исполнено. Существуют настенные, напольные и настольные подставки. Самым распространенным вариантом считается настольная бутылочница, как правило, она рассчитана на 1...10 бутылок. Дополнительно она может удерживать различные свечи, салфетки или бокалы.

Целесообразным решением стала разработка дизайна именно такой подставки под бутылки; она занимает небольшое место, но при этом является оригинальным предметом интерьера.

После анализа подобных моделей, можно сделать следующий вывод: все аналоги чаще всего имеют различные листья винограда, лозы, кисти винограда – то есть то, что напрямую связано с изготовлением вина, какой-либо другой вариант найти очень сложно.

К бутылочницам предъявляется ряд требований: устойчивость, прочность, способность фиксировать бутылки таким образом, чтобы их удобно было извлекать и возвращать на место; бутылочница должна быть приспособлена к переносам.

Ассоциативный метод помог создать различные варианты оформления и конструкции подставки под бутылку. Нужно сказать, что все методы дизайна направлены на вариативные поиски образа изделия, для того, чтобы оно получилось оригинальной формы и вместе с тем, отвечало функциональным, утилитарным и эстетическим требованиям.

Для данного изделия была выбрана морская тематика, так как на рынке очень сложно найти бутылочницу в таком стиле.

Технология создания волны – лепка из керамической массы и покрытие глазурью, а дельфинов стоит сделать из металла для прочности. Необходимо выбрать белую глину, так как она характеризуется более высокой прочностью, низким уровнем водопоглощения и устойчивостью к механическому воздействию. Глазурь стоит выбрать глухую, так как она существует во множестве различных цветов.

В итоге, спроектированное изделие может быть использовано в качестве неповторимого подарка ценителю изысканных изделий, а также

как украшение интерьера. Изделие может быть использовано как в больших, так и в малых помещениях; совмещает в себе и эстетичность, и эргономичность.

Литература:

1. Мельников И. В. Художественная обработка металлов – Изд-во «Феникс», 2005. – 448 с.
2. Флеров А. В. Техника художественной эмали, чеканки иковки – М.: Высшая школа, 1986. – 191 с.
3. Семерак Г. Художественнаяковка и слесарное искусство – Изд-во «Машиностроение», 1982. – 228 с.
4. Рунге В. Ф. История дизайна, науки и техники – М.: Архитектура-С, 2006 – 368 с.

## ПРОЕКТ ЗЕРКАЛА «SEA DREAMS»

**О.В. Боброва, Ю.В. Веселова**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, Heilgard@mail.ru**

*В современном интерьере зеркала используются не только по своему прямому функциональному назначению, но и для иллюзорного изменения пространства в замкнутом помещении, из-за чего зеркала широко применяются в различных стилях дизайна интерьера и являются одной из его главных составляющих.*

*In a modern interior, mirrors uses not only for their main functional purpose, but also for illusory changes of space in a room, which is why mirrors widely uses in various styles of interior design and mirrors one of its main components.*

Самые первые зеркала, около 5 тысяч лет назад, представляли собой отполированные до блеска металлы – стали или бронзы, которые требовали постоянного ухода и чистки, из-за постоянного окисления поверхности. Позже стали использоваться так же золото, медь, серебро, олово, горный хрусталь. Позволить себе такое зеркало могли только самые состоятельные люди.

Изделие, похожее на современное зеркало, было изобретено в 1279 году Джоном Пекамом, который первый попробовал покрыть стекло тончайшим слоем свинца: в стеклянную колбу заливали расплавленный металл, а после застывания разбивали ее на более мелкие куски. Полу-

ченные таким способом зеркала были вогнутые. Чуть позже зеркала начали производить в Венеции, используя в производстве оловянную фольгу, ртуть и бумагу. Венецианцы строго охраняли свой секрет, в 1454 году даже был издан указ, запрещающий мастерам зеркального дела покидать страну. И хотя такое зеркало тоже было мутным и блеклым, оно в течение трех веков оставалось очень редким и дорогим товаром.

Только в 1835 году профессор Юстус фон Либих из Германии обнаружил, что получить более чистое изображение позволяет покрытие из серебра, которое и применяется в наши дни.

Сейчас зеркала являются обыденностью и обязательно присутствуют в каждом доме, так как их отражающая способность позволяет человеку следить за своим внешним видом, который играет важную роль в современном мире. Но также зеркала имеют свою функцию и в интерьере, являясь декоративным элементом, визуальное расширяя и разделяя пространство на разные зоны, и добавляя цвета и света в общую гамму интерьера, поэтому существует огромное множество зеркал, всех форм и размеров из различных материалов, с помощью которых можно дополнить и сделать более интересным любой дизайн помещения.

В данном проекте разработан дизайн круглого настенного зеркала, рама которого изготовлена из мельхиора – сплава меди с никелем. Данный материал обладает такими же внешними признаками, как и серебро, но стоит гораздо дешевле, что делает производство зеркала экономически выгодным. Декоративным элементом на раме являются объемные изображения подводного мира: рыбки, медузы, кораллов и ракушек, которые имеют небольшой выступ от поверхности рамы зеркала, чтобы оно не было громоздким. В качестве технологии изготовления изделия был выбран метод литья.

#### Литература:

1. История зеркала: от древности до наших дней [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.kakprosto.ru/kak-898780-istoriya-zerkala-ot-drevnosti-do-nashih-dney.html> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 2.11.2018).

2. Как правильно расположить зеркала в интерьере: секретные правила архитекторов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://roomble.com/ideas/soveti-i-idei/dizajn-i-dekor/kak-raspolozhit-zerkala-v-interere-gid-i-sovety-profi/.html> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 2.11.2018).

3. Задачи зеркала в интерьере [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.houzz.ru/ideabooks/55611978/list/universalynuu-soldat-zadachi-zerkala-v-interyere.html> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 2.11.2018).

## ДИЗАЙН-ПРОЕКТ НАСТЕННОГО СВЕТИЛЬНИКА

**А.В. Вовкудан, Ю.В. Веселова**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, viwianna@yandex.ru**

*Целью проекта является разработка настенного светильника, который выполнен как фронтальная композиция. Такой светильник смотрится как рисунок на стене, хорошо сочетается с другими видами настенной графики. Форма, композиция и стиль светильника стали результатом эскизного поиска. В проекте обоснован выбор материала и технология изготовления изделия.*

*The aim of the project is to develop a wall lamp, which is made as a frontal composition. This lamp looks like a picture on the wall, goes well with other types of wall graphics. The shape, composition and style of the lamp were the result of a sketch search. The project justified the choice of material and manufacturing technology of the product.*

Каждый хозяин квартиры хочет, чтобы его жилище было комфортным, уютным и красивым. Достичь этого можно с помощью многих дизайнерских приемов, одним из которых является правильно подобранное освещение. Особой популярностью при оформлении дизайна любой комнаты пользуются настенные светильники.

С помощью настенного светильника можно осветить какую-то определенную часть комнаты либо же полностью все помещение. Они могут иметь самую разную форму: круглую, квадратную, овальную и т. д. По материалам изготовления настенные светильники подразделяются на металлические, кованые, могут быть изготовлены из дерева и даже пластика [1].

Светильник представляет собой декоративное панно из шестеренок, навешанное стилем стимпанк, основой которого является сочетание паровой механики 19 века и роскошные викторианские орнаменты. Всевозможные шестеренки, детали часов и паровых машин неотъемлемая часть данного стиля. В центре фронтальной композиции светильника находятся две большие шестеренки, которые являются ее центром. По

бокам от них три пары шестеренок, они крепятся на фотообоях, рисунок которых удачно дополняет светильник.

В качестве основного материала для проектируемого светильника был выбран пластик. Благодаря устойчивости к статическим нагрузкам, инертности к постоянному воздействию влаги, а также общей неприхотливости в использовании, пластиковая светотехника станет прекрасным источником света. Во многом группы компактной светотехники способны заменить крупногабаритные люстры. Главный момент – это выбор именно той разновидности встраиваемых точечных светильников, которые наилучшим образом впишутся в интерьер, и при этом будут иметь высокую функциональность [2].

Литература:

1. Настенные светильники [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://womanadvice.ru/nastennye-svetilniki> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 28.09.2017).

2. Особенности и преимущества пластиковых светильников [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.plazasvet.ru/articles/osobennosti\\_i\\_preimushchestva\\_plastikovy\\_kh\\_svetilnikov/](https://www.plazasvet.ru/articles/osobennosti_i_preimushchestva_plastikovy_kh_svetilnikov/) – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 28.09.2018).

## **ПРОЕКТ ДЕКОРАТИВНОГО БЛЮДА**

**Н.Ю. Ивойлова, Ю.В. Веселова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, th501-nativaya@mail.ru**

*Данный проект направлен на разработку декоративного блюда. Автором рассмотрены современные и исторические аналоги, выявлены их преимущества и недостатки. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.*

*This paper is directed on development and manufacturing of decorative dish. Author is focused on modern and historical analogues; identified its advantages and disadvantages. Based on the work done, a product design project is created.*

Самые первые тарелки появились в эпоху неолита. Они скорее напоминали емкости, чем блюда в нашем понимании. Они не были такими красивыми, как знаменитые китайские или мейсенские, но мате-

риал у них был тот же – глина. Со временем появились тарелки с плоским дном, покрытые орнаментом, а позднее и глазурью.

Как элемент декора тарелку стали использовать позднее. В античной Греции и Риме искусство изготовления керамической посуды достигло необычайного расцвета. Возникло деление на обиходную, декоративную и парадную посуду. Популярными были всевозможные блюда, на которых были изображены сцены из жизни богов или из жизни обычных смертных.

В настоящее время декоративные блюда служат достойным украшением помещения. Их крепят на стенах, устанавливают на столах, витринах, полках. По размерам такие блюда часто больше обычных тарелок, их максимальный диаметр достигает 450 мм. Художественная отделка может включать живописный, рельефный или ажурный орнамент, воспроизведение рисунков и картин или быть одновременным сочетанием этих видов. Воспроизведение рисунков и скульптурный рельеф делают самыми разнообразными; на декоративных блюдах изображаются портреты, жанровые и исторические сцены, памятники, скульптуры, архитектурные сооружения, пейзажи, растения, фрукты, животные, птицы, рыбы, орнаменты.

Изготавливают декоративные блюда из самых различных материалов: фарфора, фаянса, майолики, гончарной глины, хрусталя, стекла, дерева, чугуна, латуни, меди, мельхиора, серебра, пластмасс. Техника воспроизведения отделки разнообразна и зависит от материала. Форма по периметру обычно круглая, реже овальная, но встречаются также блюда других геометрических форм. Блюда могут быть плоскими или глубоко вогнутыми. В приливе (ножке) керамических блюд делают отверстия, в которые продевается петля, служащая для подвешивания; при отсутствии отверстий в ножке блюда подвешивают на специальных проволочных крючках-держателях или используют как настольные – для украшения обеденных столов. Блюда из всех остальных материалов снабжены с обратной стороны металлическими кольцами.

В основу концепции разрабатываемого блюда было решено взять миф о дриадах – нимфах, являющихся духами леса. Композиция представляет собой форму круга, в центре которой – фигурки двух обнаженных девушек, которые изящно оплетены ветвями деревьев и листьями.

Анализ представленных на рынке моделей выявил, что большинство декоративных тарелок изготавливают из керамики, дерева – с художественной резьбой, росписью. Металлических блюд, выполненных литьем



ем совсем немного, а чугунное литье практически отсутствует в ассортименте этого класса товаров.

Вместе с тем, чугунное литье – это «визитная карточка» Урала и России в целом. Знаменитый в прошлом «чугунный бренд» России – каслинское литье только сейчас вновь открывают для себя наши соотечественники, еще меньше знают о нем за рубежом. Поэтому разработка блюда, выполненного чугунным литьем, актуальная тема. Подобные блюда могут служить украшением современного интерьера и квартиры и кафе, и клуба. И несомненная также важность сохранения и преемственности традиций художественного литья из чугуна, которым славился мастер нашей страны.

Декоративное блюдо может быть украшено рельефом, или быть ажурным, что придает изделию видимую легкость. Разработанный эскиз предполагает последний вариант – фигурки дриад органично переплетаются с ветвями деревьев, создавая ажурный рисунок.

Требования к изделиям, отлитым из чугуна, общие - они не должны быть деформированными, иметь раковины, наплывы и следы механической обработки, которой подвергается готовая отливка. Она включает в себя срезание дефектов литья и пескоструйное шлифование поверхности.

Обычно готовое изделие окрашивается специальной краской в черный цвет – это наиболее оптимальный цвет для чугуна.

Спроектированное изделие выгодно отличается от существующих на рынке аналогов уникальным дизайном, может служить как ценным подарком, так и статусным украшением интерьера.

#### Литература:

1. *Богданов В. В., Попова С. Н.* Истории обыкновенных вещей. – М.: Педагогика-Пресс, 1992. – 208 с.
2. *Рунге В. Ф.* История дизайна, науки и техники – М.: Архитектура-С, 2006 – 368 с.
3. *Малаева З.* Художественное литье из чугуна. – М.: Интербук-Бизнес, 2005. – 160 с.
4. *Лившиц В.* Ковка и литье. Изготовление ювелирных и декоративных изделий. – М.: Мир энциклопедий Аванта+, 2011. – 429 с.
5. *Ермаков М.* Основы дизайна. Художественная обработка металла ковкой и литьем. – М.: Владос, 2018. – 576 с.

## ДИЗАЙН-ПРОЕКТ ЛИТОЙ КЛЮЧНИЦЫ ИЗ ЛАТУНИ

Р.Э. Кениг, Ю.В. Веселова

Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [yanakenig@yandex.ru](mailto:yanakenig@yandex.ru)

*Проект направлен на разработку ключницы, выполненной из латуни и дерева, в соответствии с основными принципами дизайна. В процессе проектирования проведен анализ аналогов данного изделия, выявлены преимущества и недостатки представленных на промышленном рынке изделий. Выполнены эскизы, которые были направлены на поиск оптимальной формы, композиции и стиля ключницы. Обоснован выбор материала и технология изготовления ключницы.*

*The project is directed to development of the key keeper made of brass and a wood according to the main principles of design. In a designing process the analysis of analogs of the product is carried out, advantages and disadvantages of the products presented at the modern market are revealed. Sketches, which are aimed at finding an optimum form, composition and style of the key keeper, are executed. The choice of material and manufacturing techniques of the key keeper is justified.*

Изначально ключницей считался шкаф небольшого размера, с дверцей или без, в котором обычно располагаются крючки, на них, собственно, и вешались ключи. Ключница может быть выполнена как в качестве интерьерного панно, так и в качестве коллажа. Данное изделие может использоваться не только в качестве места для хранения ключей, но и послужит элементом украшения интерьера [1].

В 17–18 вв. ключник являлся главным распорядителем в боярских домах, он заведовал клетями и всеми строениями, держал ключи, словом ведал все домоуправление. В ходе революций поменялся строй жизни и структура государства, что привело к отмене рабства, то есть к исчезновению слуг вообще, и ключников в частности. В современном мире профессия ключника устарела, так как дома стали заменять квартирами, в которых нет кладовок и клеток. Но необходимость хранения ключей осталась. Так появились специальные приспособления - ключницы, которые используют в прихожих для удобства.

Для изготовления настенных ключниц чаще всего используются такие материалы, как дерево, металл, пластик. Деревянные ключницы могут быть отделаны инкрустацией, резьбой, обтянуты тисненой кожей. Металлические ключницы могут как запираться на ключ, так и нет. Ключница может быть выполнена, как в открытом, так и в закрытом исполнении. В последнем варианте передняя стенка может быть выполнена из стекла, зеркала или представлять собой фоторамку. А также

ключницы могут быть украшены старинными астрономическими и географическими картами или репродукциями картин известных художников [2].

По характеру расположения бывают ключницы настенные, ключницы – шкафы, а также настольные ключницы. Самым распространенным вариантом являются настенные ключницы, которые, как правило, имеют декоративный вид и содержат в себе паяные элементы или же могут быть выполнены в виде коллажа. Некоторые настенные ключницы конструируются по принципу два в одном: ключница и полка для ключей, ключница и вешалка, ключница и часы, ключница и термометр.

Разрабатываемая в данном проекте декоративная ключница представляет собой фронтальную рельефную композицию, изображающую стилизованную сову, сидящую на ветке. Конструкция ключницы состоит из литого туловища совы, где крылья, голова и хвост, выполненные из латуни, методом литья обрамляют среднюю часть, изготовленную из дерева. В латунных лапах совы расположена деревянная перекладина с крючками для ключей. Декоративный образ добавляют несколько фигурных ключей, также выполненных методом литья по выплавляемым моделям из латуни. Композиция дополнена ювелирными вставками из полудрагоценных камней. Янтарные глаза совы закреплены методом глухой заделки, камень удерживается неподвижно в металлической оправе, окружающей его со всех сторон. Идея для создания образа ключницы основана на том, что сова по поверьям играет роль оберега дома от злых духов.

В данной работе латунь была выбрана из-за следующих свойств:

- износостойкость. Изделия из нее мало подвержены воздействию времени и не теряют свой первоначальный вид;
- пластичность и легкость в обработке. Благодаря этим качествам, латунь широко используется в изготовлении ювелирных, а также различных декоративных элементов интерьера.

Латунь – это сплав на основе меди, где основным легирующим элементом является цинк. Этот сплав можно использовать как в чистом виде, так и с покрытием из серебра или золота. Для проектируемого изделия будет использована патина, которая создаст эффект старины.

В качестве технологии изготовления изделия было выбрано литье по выплавляемым моделям.

Получение отливок по выплавляемым моделям состоит в том, что модель отливки и модель литниковой системы изготавливают из легко-

плавких материалов путем заливки их в пресс-формы. Затвердевшую модель извлекают из пресс-формы, припаивают к литниковой системе, образуя модельный блок. На поверхность модельного блока наносят несколько слоев суспензии и обсыпки, которые после сушки создают на блоке высокоогнеупорную керамическую оболочку. Выплавив из оболочки модельный состав, получают тонкостенную оболочку литейной формы отливки. Полученную оболочку формуют в специальных неразъемных опоках, прокаливают и заливают расплавом [3].

Готовая отливка подвергается механической обработке: срезанию дефектов литья и пескоструйному шлифованию поверхности.

Деревянные детали ключницы могут быть вырезаны из липы, или дуба на деревообрабатывающем станке, затем отшлифованы и покрыты морилкой и лаком. После изготовления всех деталей, происходит сборка изделия, закрепление на задней его плоскости металлической петли для крепления ключницы на стене.

Спроектированное изделие выгодно отличается от существующих на рынке аналогов уникальным дизайном, может служить как ценным подарком, так и статусным украшением интерьера.

#### Литература:

1. История возникновения ключниц [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://nsportal.ru/ap/library/khudozhestvenno-prikladnoe-tvorchestvo/2016/03/09/tvorcheskiy-proekt-klyuchnitsa> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 28.09.2018).
2. Виды и материалы настенных ключниц [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.remontpozitif.ru/publ/dizajn\\_i\\_remont\\_doma/aksessuary\\_dlja\\_doma/kljuchnicy\\_nastennye\\_vidy\\_i\\_dizajn\\_kljuchnic/42-1-0-1226](http://www.remontpozitif.ru/publ/dizajn_i_remont_doma/aksessuary_dlja_doma/kljuchnicy_nastennye_vidy_i_dizajn_kljuchnic/42-1-0-1226) – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 28.09.2018).
3. Литье по выполняемым моделям [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/1864613/page:17/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 28.09.2018).

## РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА ЧАСОВ В ВИДЕ ВИНТАЖНОГО ТЕЛЕФОНА

**В.А. Колтакова, Ю.В. Веселова**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, result@center.nstu.ru**

*Часы – это один из самых необходимых предметов в оформлении как внутреннего, так и внешнего пространства помещения, что дает обширные возможности для разработки дизайна данного изделия. Проект направлен на разработку часов в виде раритетного телефона, которые будут выполнять две основных задачи: справляться со своей непосредственной функцией и иметь стильный, гармоничный дизайн.*

*The clock is one of the most necessary items in the design of both internal and external space of the room. This allows extensive opportunities for the design of this product. The project aims to develop a watch that seems like vintage telephone. Two main tasks this project perform are coping with its immediate function and having a stylish, harmonious design.*

Часы – это сложное устройство, предназначенное для измерения времени. Наряду с удовлетворением потребностей в измерении времени, они также являются предметом украшения, т.е. удовлетворяют эстетические потребности.

Выбирая механизм для часов, стоит учитывать, что это – главная составляющая, отвечающая за функционирование изделия. Часы, в зависимости от используемого регулятора, подразделяются на две категории: кварцевые и механические. Работа механических часов базируется на основе колебаний маятника или балансира. Источником питания обычно служит пружинный или гиревой механизм. В кварцевых часах механика работы строится на колебаниях кварцевого генератора. В таких устройствах элементом питания в большинстве случаев является батарейка. Для данного проекта выбран вариант с кварцевым регулятором, так как часы с ним не только точнее и дешевле механических, но и не требуют частого завода и обслуживания другими способами. Механические же требуют ежедневной дисциплины; они подвержены действию влаги и температуры, хоть и выполнены из более прочных материалов.

Для циферблата были выбраны римские цифры, т.к. такой способ индикации выглядит строго, с винтажным оттенком. Выбирая стекло для часов стоит учесть, что от него зависит то, насколько их поверхность будет сопротивляться царапинам и насколько легко будет разли-

чить показания часов в яркий полдень, полный бликов, или же ближе к вечеру при плохом освещении. Для разрабатываемого изделия лучше всего подходит минеральное стекло, которое на сегодняшний день является самым распространенным материалом в обозначенной области. По сравнению с органическим стеклом его твердость выше, а значит его не так легко поцарапать. Поверх стекла будет налагаться пластиковый диск, имитирующий номеронабиратель телефона; для каждой цифры предусмотрен круглый вырез.

Декоративная часть часов, а именно макет винтажного телефона, будет выполнен с использованием двух материалов: дерева и мельхиора. Данный металл был выбран благодаря его высокой коррозионной стойкости, высокой прочности, которая обеспечена наличием в его составе никеля, а также хорошей пластичности, что является очень важным технологическим свойством. Это позволяет проводить обработку описываемого сплава под давлением, как в горячем, так и в холодном состоянии. Также он поддается пайке и хорошо полируется.

Для изготовления ручки трубки телефона и нижней половины поллой части будет использовано дерево, обработанное на токарном станке с ЧПУ, а затем покрытое лаком темного пурпурно-розового цвета. Остальные же части телефона: трубка, верхняя половина и основание будут сделаны из металла. Полусферу можно получить из листового металла методом штамповки. Узор на корпусе можно получить при помощи техники филигрании. Если припаять узор из тонкой мельхиоровой проволоки получится очень красивое и изящное изделие, не обделенное вниманием к деталям.

#### Литература:

1. Часы и их характеристики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://f.ua/articles/chasy-i-ih-harakteristiki.html> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 28.09.2018).
2. Медно-никелевый сплав мельхиор [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.metotech.ru/melhior-opisanie.htm> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 28.09.2018).
3. 3.Техники декоративной обработки металлов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.telenir.net/tehicheskie\\_nauki/raboty\\_po\\_metallu/p3.php](http://www.telenir.net/tehicheskie_nauki/raboty_po_metallu/p3.php) – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 28.09.2018).

## ДИЗАЙН-ПРОЕКТ ВАЗЫ «БЕЛОЕ ДЕЛАНИЕ»

**М.Е. Котова, Е.А. Ложкина**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, marin4ik-e@mail.ru**

*Целью проекта является разработка вазы, служащей для украшения интерьера современной квартиры, офиса или банкетного зала. Отличительной особенностью разрабатываемого изделия является использование металла, в соответствии с этим произведен анализ аналогов и разработаны эскизы изделия. В результате художественного поиска найдена оптимальная форма, композиция и стиль вазы. Обоснован выбор материала и подобрана технология изготовления вазы.*

*The aim of the project is to develop a vase that serves to decorate the interior of a modern apartment, office or banquet room. A distinctive feature of the product being developed is the use of metal, in accordance with this, the analysis of analogs is made and the product sketches are developed. As a result of the creative quest, the optimal shape, composition and style of the vase is found. The choice of material is justified and the manufacturing method is selected.*

Вазы считаются излюбленным предметом украшения интерьера и представляют собой историю развития архитектуры в миниатюре. История ваз началась очень давно, - сначала глиняные вазы использовали в качестве сосуда для хранения жидкостей и продуктов питания. Многие вазы и чаши из глины подражают изделиям из металла и камня: это видно по их смелой, несвойственной этому материалу форме, рисунку («агатовые» полоски), накладным золотым листам. Из металла и камня делали пиршественные, а также ритуальные чаши, которые были атрибутами религиозных обрядов и которые подносили в дар богам или клали в могилы богатых умерших, по принципу «самое дорогое – для самых важных целей». Подобные драгоценные чаши дарили и людям – в качестве наград на разного рода состязаниях.

Напольная ваза – это предмет роскоши интерьера, и сама по себе не нуждается в каких-либо украшениях, однако в нее можно поставить живые или искусственные цветы, создать оригинальные композиции из веток и сухоцветов. В настоящее время существует множество идей и технологий для создания ваз. Изделия такого рода стали очень популярны в наши дни.

Отличительной особенностью разрабатываемого изделия является использование металла. В качестве технологии, позволяющей соединить металлические элементы между собой, выбрана сварка. В связи с этим,

при анализе аналогов были рассмотрены варианты, отвечающие заявленным признакам. После проведения анализа было выяснено, что современные вазы в основном выполняются из металла. В данном проекте предлагаем вазу из комбинированных материалов, учитывая современный и модные тренд- плетение из золотого сутажа. Первоначальный поиск проводился матричным методом (рисунок 1). Матричный метод базируется на принципе системного анализа новых связей и отношений, которые проявляются в процессе матричного анализа исследуемой проблемы. Так же этот метод целенаправленно и системно позволяет создать новую, иную комбинацию из различных элементов.

Остановили свой выбор на эскизе вазы «Белое делание» (рисунок 2). Символ второй стадии алхимического процесса обозначая лебедя. Также это стадия очищения: душа освобождается от шлака презренной материи и предстает во всей своей чистоте.



Рисунок 1 – Поиск форм изделия матричным методом.



Рисунок 2 – Ваза «Белое делание».

Технологический процесс металлической вазы осуществляется этапами:

- правка, нарезка, гнутье и скручивание проволоки;
- сварка элементов;
- нанесение полимерного покрытия;
- декорирование.

Ваза «Белое делание» имеет красивый внешний вид и изящные формы, которые восхищают, подходящие любому помещению и подчеркивая достоинства дизайна.



Литература:

1. *Веселова Ю.В.* Дизайн ювелирных украшений. Проектирование. Материалы. Способы декоративной обработки: учебное пособие – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016. – 120 с.
2. ГОСТ 3282-74 Проволока стальная низкоуглеродистая общего назначения. Технические условия. = General-purpose low-carbon steel wire. Specifications. – Введ. 1975-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 17 с.

## **РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА ДЕКОРАТИВНОГО ПАННО «DEER»**

**Н.А. Лапшина, Ю.В. Веселова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, bifrankybi@gmail.com**

*Данный проект направлен на разработку настенного декоративного панно. Автором рассмотрены актуальность и технология изготовления. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.*

*This project is aimed at the development of wall decorative panel. The author reviewed the relevance and manufacturing technology. Based on the work done, a product design project is created.*

Декоративное панно – это художественное произведение, являющееся частью интерьера, дополняющее его стиль и дизайн. В некоторых случаях панно становится основой интерьера, его главной доминантой, подчиняющей все остальные детали.

Панно может занимать часть стены, всю стену или потолок. В качестве материала для его изготовления используется дерево, ткань, гипс, глина, декоративная штукатурка и прочие материалы. Применяются такие художественные техники, как резьба по дереву, батик, коллаж, фреска, живопись, лепнина и многое другое. Объектом для изображения могут быть орнаментальные узоры, сюжетные, мифологические или абстрактные картины, пейзажи, люди, натюрморты – реализуются любые творческие фантазии. Главная задача декоративного панно – подчеркнуть стиль, украсить интерьер, сделать его более совершенным.

Как правило, декоративные панно выполняются вручную и являются эксклюзивными произведениями декоративно-прикладного искусства. В нашей народной традиции в оформлении интерьеров широкое приме-

ние получило дерево, как один из лучших и доступных природных материалов. Благодаря современным способам его обработки, деревянные декоративные панно приобретают все большую популярность. Резные узоры на деревянных массивах сегодня весьма актуальны и пользуются спросом у самых взыскательных клиентов при оформлении не только жилых помещений, но и офисов, гостиниц, кафе, ресторанов и т. д.

В качестве основного материала для проектируемого панно выбрана сосновая доска, покрытая черным лаком для дерева. Древесина сосны обладает повышенной устойчивостью к резким перепадам температур, изменению влажности. К тому же, исключено гниение этого пиломатериала, что благоприятно отражается на сроке эксплуатации изделия, а так же сосна является более дешевым материалом, по сравнению с остальными видами древесины. В качестве лакового покрытия используется лак BelinkaYacht матовый.

Декоративное панно «Deer» представляет собой фронтальную композицию со стилизованным изображением оленя. Стилизация достаточно геометрична, обусловлена технологией изготовления, напоминающей технику изо-нити. Основой панно является сосновая доска прямоугольной формы, рисунок выполнен декоративной проволокой, закрепленной особым способом гвоздями, создающими определенный рельеф композиции. Геометрический стиль рисунка стилизованного животного будет хорошо сочетаться с дизайном современного минималистического интерьера. В данном стиле возможно создание серии декоративных панно, которыми можно украсить жилые помещения квартиры, загородного дома, кафе, охотничьего домика.



Рисунок 1 – Декоративное панно «Deer».

Литература:

1. Декоративное панно в интерьере [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://oldmix.net/stroitelstvo-i-remont/oboi-dlya-sten/dekorativnoe-panno> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 29.10.2018).
2. Декоративное панно [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rumas.ru/dekorativnyue-panno.html> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 29.10.2018).
3. Мебель из сосны – преимущества и недостатки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://o-polze.com/mebel-iz-sosnyi-preimushhestva-i-nedostatki/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 29.10.2018).

## ПРОЕКТ СВЕТИЛЬНИКА «STEAM TURBINE»

**Е.С. Новикова, Ю.В. Веселова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, nes.nsk.99@gmail.com**

*В работе представлен результат разработки конструкции и дизайна осветительного прибора типа бра, выполненного в стилистике стимпанк. Прибор предназначен для применения в помещении, оформленном в данной стилистике. Был проведен анализ аналогов, их преимуществ и недостатков. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия*

*The paper presents the result of the development of the design and design of an illuminator of the sconce type, made in the style of steam-punk. The device is designed for use in the room, decorated in this style. The analysis of analogues, their advantages and disadvantages was carried out Based on the work done, a product design project was created.*

С древних времен человек стремился осветить свое жилище. Сначала светом костра, затем лучиной, свечой, керосиновой лампой и только, сравнительно недавно электрической лампочкой. В современном мире с развитием дизайна интерьеров освещение приобретает новый смысл.

Широчайшие возможности осветительных систем позволяют, даже без особой перестановки мебели, предать помещению тот или иной образ, и даже изменить вид его пространства. С помощью современных осветительных приборов можно не только изменять, украшать пространство, но и делить его на различные функциональные зоны, что

позволяет придавать интерьеру красоту и индивидуальность. Освещение играет немаловажную роль в создании комфорта и уюта квартиры, а качественное освещение способно полностью изменить даже самый скучный интерьер.

Светильники бывают самых различных видов: настольные, напольные, подвесные, настенные и другие. Одним из видов настенных светильников является бра, дающие направленный световой поток. Данная разновидность представлена одноламповыми изделиями с возможностью изменения направления пучка света, что и является главной особенностью этого типа осветительных приборов. Наибольшее распространение подобные бра получили в интерьерах, выдержанных в таких современных направлениях, как хай-тек и минимализм. Их можно применять для подсветки картин и зеркал, выделения функциональных зон и необычных предметов обстановки. Чаще всего эти светильники оснащают яркими люминесцентными, светодиодными или галогеновыми лампочками.

Данный проект предполагал разработку светильника типа бра в стилистике стимпанк. Современная сфера дизайна осветительных приборов не предоставляет готовых решений данной проблемы. Актуальность применения стилистики стимпанк в оформлении интерьеров обоснована современными тенденциями развития интерьерного дизайна. Этот стиль набирает популярность и используется как при оформлении жилых помещений, так и различных клубов, кафе, ресторанов.

Стимпанк сочетает в себе различные механизмы, в частности, паросиловые машины 19 века, и утонченные роскошные украшения, орнаменты, ткани в викторианском стиле. Другими словами стимпанк – это комбинация эстетики паровых машин и готического декора в духе классики [4]

К светильникам предъявляется ряд требований: эффективное освещение, умеренный вес, эстетичность, утилитарность, прочность, способность фиксировать необходимый угол наклона светильника. При разработке эскизов светильника были учтены особенности стиля, а различные механизмы и трубы используются в качестве декора абажура для бра, а также его основания и креплений.

Технология изготовления корпуса светильника включает в себя резку, пайку, клейку, сверление, а также клёпка.

Типичные оттенки для интерьера в стиле стимпанк – серый, коричневый, черный и, иногда, красный. В проектируемом изделии преобладают золотисто-коричневые оттенки, имитирующие медь.

Итоговое изделие вполне отвечает требованиям эргономики и эстетики. Кроме того, данный светильник сможет украсить интерьер любого помещения, выполненного в соответствующем стиле.

Литература:

1. Технология конструкционных материалов: Учебник для студентов машиностроительных ВУЗов / А.М. Дальский, Т.М. Барсукова, Л.Н. Бухаркин и др.; Под общ. ред. А.М. Дальского. – 5-е изд., испр. – М. Машиностроение, 2003. - 511с.
2. Мельников И. В. Художественная обработка металлов – Изд-во «Феникс» – 448 с.
3. Рунге В. Ф. История дизайна, науки и техники – М.: Архитектура-С, 2006 – 368 с.
4. Глушко М. Стиль стимпанк в интерьере. Вторжение индустриального дизайна в классику [Электронный ресурс] <https://dekorin.me/stil-stimpunk-v-interere/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 29.10.2018).

## **ДИЗАЙН-ПРОЕКТ КУХОННОГО НОЖА «МЕДУЗА»**

**С.В. Смирнова, Е.А. Ложкина**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, 4917141@mail.ru**

*Целью проекта является разработка кухонного ножа, служащего для приготовления пищи, украшением кухонного интерьера, а также сувенирной продукцией для коллекционеров. Отличительной особенностью разрабатываемого изделия является использование композита для изготовления рукоятки и применение лазерной гравировки на клинке, в соответствии с этим произведен анализ аналогов и разработаны эскизы изделия. В результате художественного поиска найдена оптимальная форма и стиль кухонного ножа. Обоснован выбор материала и подобрана технология изготовления ножа.*

*The aim of the project is to develop a chef knife that serves to decorate the interior of a modern kitchen, is a gift and a cooking knife. A distinctive feature of the product developed to use of engraving, the combination of epoxy with wood, in accordance with this, the analysis of analogs is made, and the product sketches are developed. As a result of the creative quest, the optimal shape, composition and style of the knife is found. The choice of material is justified and the manufacturing method is selected.*

Самые первые ножи появились ещё в эпоху палеолита. Изначально они изготавливались из камня, и применялись первобытными людьми для добывания пищи, то есть для охоты, а также для обороны и защиты самого себя от своих непредсказуемых соседей, а также применяли нож и для разделки только что убитых животных и для приготовления пищи. Данное изделие в жизни людей являлось универсальным и требовало постоянного усовершенствования. В дальнейшем, для более удобного использования, нож оснастили рукоятью. Рукоять изготавливали из дерева или кости. После того, как человечество научилось изготавливать и обрабатывать металл, появились и первые металлические ножи.

Если в древности один и тот же нож мог использоваться с разными целями, то на данный момент существует несколько основных групп ножей: ножи для охоты и туризма, универсальные ножи, специальные ножи, ножи, применяемые как холодное оружие, и кухонные ножи.

Каждый день мы пользуемся именно кухонным ножом. Нож, пришедший к нам из глубины веков, и сегодня остается совершенно незаменимым в быту предметом. С помощью ножа мы готовим салаты, разделяем мясо и рыбу, делаем всевозможные нарезки и ассорти, придуваем фигурки из овощей и фруктов и украшаем ими стол. Существует огромное множество типов ножей, с помощью которых обрабатывают и нарезают пищевые продукты, но именно шеф – нож активно используют в процессе приготовления различных кулинарных изделий, то есть данный нож является ножом многоцелевого использования. Хотя такие ножи и не являются оружием, но чаще всего в них разбираются и ими интересуются мужчины, однако работать с этим инструментом приходится в основном женщинам. Кухонные ножи отличаются широким разнообразием моделей и традиционно пользуются повышенным спросом. Также это прекрасный подарок или сувенир для любительницы, или любителя творить кулинарные изыски на кухне, и для коллекционера шеф-повара.

Отличительной особенностью разрабатываемого изделия является нанесение гравировки на область клинка и использование для изготовления рукоятки, таких материалов как дерево и эпоксидные смолы. В качестве технологии, для изготовления цельнометаллического клинка из стали Х12МФ выбрана ковка, для соединения клинка и составляющих рукоятки используются заклепки и вкладыши. После проведения анализа аналогов было выявлено, что современные кухонные ножи в основном выполняются из металла, а рукоятки из дерева и пластика. В данном проекте предлагается изготовить рукоять из комбинированных материа-



## СОЗДАНИЕ КОМПЛЕКТА УКРАШЕНИЙ В АФРИКАНСКОМ СТИЛЕ

Л.Ю. Ткачева, А.Н. Готина, О.М. Утьев

Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, leleika26@mail.ru

*Проект посвящен созданию комплекта украшений, состоящего из подвески и серег по мотивам традиций народов Африки. В работе приводится анализ всех стадий проекта, с учетом специфики выбранного стиля. Результатом проекта стало готовое изделие.*

*The project is devoted to the creation of a set of jewelry, consisting of a suspension and earrings based on the traditions of the peoples of Africa. The work analyzes all stages of the project, taking into account the specifics of the chosen style. The result of the project is a finished product.*

С течением времени тенденции и направления стилей в дизайне меняются, что обуславливается изменением мировоззрения людей, их ценностей. Но при этом остается стиль, который на протяжении всей истории является актуальным – этнический. Данный стиль ведет к истокам появления человечества, отражает особенности отдельной нации. Наиболее ярким подразделением этнического стиля является африканский. Именно мотивы южного континента являются наиболее актуальными в современном дизайне благодаря насыщенному колориту, утрированности форм, запоминающимся образам. Культура южных народов развивалась достаточно обособленно от других, что объясняет уникальность наследия.

Украшения народов Африки напрямую связаны с культурой древних людей, поскольку имеют обрядовое значения для человека. Материалы изготовления изделий разнообразны: глина, дерево, камни, кожа, слоновая кость, но наиболее значимыми являлись украшения из металла, наиболее защищающие от злых духов. Необходимо отметить мастерство ремесленников данного континента в обработке металлов или сплавов, будь то железо, золото, медь, олово, бронза, алюминий, латунь, которые добывали почв, богатых рудой, либо же доставляли по торговым путям.

Яркие, экспрессивные изделия произвели огромное впечатление и колоссальное влияние на западную культуру. Важно отметить, что художники авангардисты черпали вдохновение именно из изделий африканских ремесленников. По сей день этнические мотивы народов дан-



ного континента актуальны в дизайне. Наибольший интерес представляют четкие геометричные формы украшений, имеющих строгую симметрию (Рисунок 1).

Кроме того, необходимо учесть насыщенный колорит украшений племен Африки, связанный с обращением к традиционной культуре, обычаями и ритуалами. Основными цветами являются красный, черный и белый, что обусловлено мировоззрением народов. Остальная же палитра цветов у каждого народа имела свое значение, исходя из местности обитания племени, а также обычаев и обрядов (Рисунок 2).



Рисунок 1. Примеры геометричных африканских украшений.



Рисунок 2. Пример цветного украшения.

Данная работа по созданию комплекта, состоящего из сережек и подвески, базируется на стилизации под женские украшения народов Африки, для чего выше были выделены следующие критерии: яркий образ, строго симметричная композиция с использованием упрощенных форм, насыщенный колорит деталей.

За основу изделия было решено взять латунь. Украшения из данного металла пользовались популярностью у африканских ювелиров, поскольку легко поддавались обработке и имели вариацию оттенка сплава. Кроме того, латунь имеет хорошие литейные свойства, что немаловажно при изготовлении украшений, а также относительно недорогую стоимость. Еще одним материалом, задействованным в проекте, стала эмаль, с помощью которой было решено добавить вставки цветных элементов.

Способом изготовления разрабатываемых украшений стал такой вид литья, как литье по выплавляемым моделям. Данный способ получения заготовки также использовался древними африканцами. В настоящее время он остается актуальным, поскольку отличается высоким каче-

ством отливки, что позволяет минимизировать затраты на дальнейшую обработку изделия.

Рассмотрим более подробно процесс разработки и изготовления комплекта украшений в африканском стиле. Было решено выполнить подвеску и серьги в рамках данного проекта, поскольку именно эти элементы зачастую выступали базисом комплектов украшений африканских женщин.

Первоначальным этапом создания стали эскизные зарисовки украшений. Выполнялся поиск формы, стилизованной под этническую тематику народов Африки (Рисунок 3).

В ходе работы, был выбран эскиз украшения, содержащий в себе четкие геометрические формы и симметрию, что важно в данном этническом стиле. Кроме того, за основу был взят принцип модульности, использующийся африканскими мастерами в XV веке и достаточно актуальный в настоящее время. Подвеска состоит из центрального элемента композиции в виде прямоугольника, а также двух боковых элементов (Рисунок 4).



Рисунок 3. Этап поиска формы украшения.

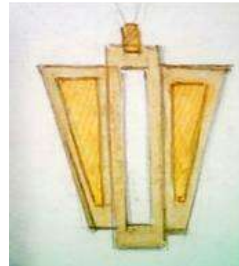


Рисунок 4. Итоговая форма подвески.

За основу серег был взят центральный прямоугольник. Общая композиция украшения достаточно динамичная, за счет угловых элементов, а также переноса условного центра равновесия, но при этом достаточно устойчивая и гармоничная. Данную форму можно связать с характером африканских женщин, отличающихся достаточной выносливостью и стойкостью, но при этом не теряющих обаяние и женственность. Поскольку достаточно распространены были цветные украшения с яркими вставками, как уже говорилось ранее, было решено внести цветные акценты в боковых элементах. В африканских племенах женским цветом считался синий, обозначающий нежность и невинность, именно поэтому он был взят за основу. Кроме того, линейка разрабатываемого

комплекта была расширена добавлением нескольких цветовых вариаций подвески: белого и красного цвета. Эти цвета так же, как и синий составляют колористическую основу древних африканцев.

Дальнейшим этапом стало отрисовывание выбранного эскиза в графическом редакторе для последующего вырезание модели из оргстекла на лазере. Полученная 3D модель подвески была необходима для создания пресс-формы. Заготовка была заформована с помощью раствора жидкой резины. Поскольку изначальным принципом украшения была модульность, было решено изготовить одну пресс-форму для всего комплекта, так как центр основы подвески одинаков с формой серег.

Последующим этапом создания украшения стало создание восковок подвески и серег с помощью изготовленной ранее пресс-формы (Рисунок 5).

С помощью данной технологии, было получено несколько восковых моделей.

Дальнейшей стадией изготовления стало прикрепление полученных восковок к восковой литниковой системе (Рисунок 6), их формовка с помощью смеси на основе кристобалита, которая после вакуумировалась, нагревалась в печи и прокаливалась там. В результате отливки были получены две заготовки серег и заготовка подвески.



Рис.5. Изготовление восковок.



Рис.6. Прикрепление восковок к литниковой системе.

Последующим этапом стало внесение цветовых акцентов в подвеску. За основу было решено взять эмаль. Именно этот материал доступен в широком спектре цветовой гаммы, при этом он является достаточно ярким, что необходимо для создаваемого украшения со стилизацией под Африку, обладает глянцевым блеском, а также достаточно прост в использовании. Было решено использовать низкотемпературную эмаль, поскольку она не требует наличия специальных печей для запекания,

особой подготовки изделия перед нанесением, а также достаточно пластична и редко скалывается.

Заклочительным этапом изготовления украшения стало прикрепление кожаного шнура к подвеске, для подвешивания на шею, что было достаточно распространено у африканских народов. Зачастую в декоре такого крепления применялись деревянные бусины, которые были достаточно просты в изготовлении, но при этом придавали некий шарм украшению.

Результатом проведенной работы над проектом стало получение готового изделия в виде латунной подвески в трех цветовых вариациях, а также серег, отвечающих особенностям культуры африканских народов.

Литература:

1. Куббель Л.Е. Страна золота – века, культуры, государства. – М.: Наука, 1990. - 24 с.
2. АН СССР, Институт Африки; Редкол.: А.Б. Летнев и др.: История Африки в XIX-начале XX в. – М.: Наука, 1984. – 85 с.
3. Бюттнер Т. История Африки с древнейших времен. – М.: Наука, 1981. – 28 с.

## **РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА СЕРИИ ЗЕРКАЛ**

**В.А. Утина, Ю.В. Веселова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, vikoriautina82321@gmail.ru**

*Целью проекта является разработка серии зеркал для украшения интерьера современной квартиры или офиса. В соответствии с этапами проектирования был проведен анализ аналогов данного изделия, выполнены эскизы, которые были направлены на поиск оптимальной формы, композиции и стиля серии зеркал, на основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.*

*The aim of the project is the development of the mirrors series, used to decorate the interior of modern apartment or office. In accordance with the design stages the analysis of the analogues of the products is made and the sketches are prepared. The sketches are aimed at finding the optimal form, style and composition of a series of mirrors, on the basis of the work done, a product design project is created.*

Если рассматривать зеркало с утилитарной точки зрения, функция отражать вещи или предметы, очень важна в нашей повседневной жизни

ни. Наверное, невозможно найти квартиру, в которой бы не было зеркало, как правило находящегося в ванной, в спальне у дамского столика, в прихожей.

С XIII века начинается современная история зеркал, а точнее — с 1240 года, когда в Европе научились выдувать из стекла сосуды. К 1279 году можно отнести изобретения настоящего стеклянного зеркала, когда итальянский монах-францисканец Джон Пекам описал способ покрывать стекло тонким слоем олова. Венецианцы стали первыми кто начал производить зеркала. Технология изготовления заключалась в том, что на бумагу накладывается слой тонкой оловянной фольги и с другой стороны ее покрывали ртутью, по ртути опять прокладывалась бумага, и лишь затем поверху накладывалось стекло, которое придавливало эти слои, а из них тем временем вынималась бумага. Венеция ревностно охраняла свою монополию на зеркала [1].

Зеркала приобрели новое вдохновение, когда люди начали отходить от прежнего дизайна интерьера, на новый уровень вышел евроремонт и эксклюзивные интерьеры. Произошла замена функции зеркала как предмета утилитарной формы на функцию скрытия дефектов планировки помещения. А причиной этого стали архитектурные недостатки и очень маленькие квартиры, а с помощью одного зеркала либо серии можно было расширить рамки помещения используя правильное отражение и распределение источников света. Именно поэтому использование серии зеркал стало очень актуально в наше время.

Можно найти достаточно большой выбор уже готовых зеркальных серий, которые будут соответствовать стилю вашего помещения. Но при создании уникального интерьера иногда возникает необходимость заказать авторское зеркало, которое будет настоящей «изюминкой» дома.

В процессе разработки был произведен анализ аналогов данного изделия, и было выяснено, что современные дизайнеры предлагают использовать для обрамления зеркал самые разные материалы [4]:

- благородную древесину – ясень, дуб, ольху, вишню, липу
- природный камень;
- металл – бронзу, серебро, сталь, латунь;
- керамику;
- зеркальное или стеклянное полотно.

В качестве основного материала для обрамления серии зеркал был выбран металл – сталь. Данный материал лучше всего смотрится в интерьерах в стиле лофт. Фигурный орнамент на рамах зеркал будет выпол-

нен с помощью лазерной резки. Также к обрамлению зеркала будет крепиться светодиодная лента для более интересного эффекта подсветки. Дизайн серии зеркал будет представлять собой фигуры листов из зеркального полотна и стального обрамления, составленные в виде четырехлистного клевера. Металлическое обрамление зеркал может быть с определенной текстурой, выполненной гравировкой, и покрытием цветным лаком.

Литература:

1. Зеркало (история изобретения) [Электронный ресурс]. – URS: <http://istoriz.ru/zerkalo-istoriya-izobreteniya.html> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 02.10.2018).
2. Урвачев В.П. Ювелирные и художественные изделия – М.: Металлургия, 1991. –165 с.
3. Дизайнерские зеркальные панно и панели в интерьере [Электронный ресурс]. – URS: <https://angelika-prudnikova.design/blog/dizaynerskie-zerkalnye-panno-i-paneli-v-interyere-17-foto/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 02.10.2018).

## РАЗРАБОТКА ДИЗАЙНА ЗЕРКАЛА «САРДИНА»

**Ю.Я. Чупина, Ю.В. Веселова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [juli.xelvi@gmail.com](mailto:juli.xelvi@gmail.com)**

*В данной работе описан процесс изготовления настенного зеркала в форме рыбки. Работа состоит из двух частей – творческой и технологической. Первая часть включает в себя описание поиска идеи, наброски, изображение финального варианта, способы органично вписать зеркало в интерьер, разные цветовые решения. Вторая часть содержит рекомендации к изготовлению – описан процесс изготовления, рекомендуемые материалы, способы реализации цветовых решений.*

*The project describes making robing mirror in a shape of fish. The project includes two parts: creative and technical. The first one includes a describing of idea, sketches, final picture, ways to blend a mirror in the interior and different color layouts. The second part includes recommendations for production process, recommend ed materials and how to implemnet color layouts.*

Зеркало – предмет интерьера, который можно встретить в любой квартире. Тенденция к простоте и минимализму зачастую граничит с аскетизмом, который близок далеко не всем, а визуально похожие на винтажные или просто пресыщенные деталями зеркальные рамы впишутся далеко не в каждый интерьер. Это две крайности, затрудняющие выбор и препятствующие созданию цельного дизайна интерьера.

Для разработки дизайна было выбрано большое настенное зеркало (высота зеркальной поверхности 80 см). Главное в таком зеркале – его большая площадь, а декор не должен перетягивать на себя все внимание, т.к. обычно такие зеркала используются для того, чтобы оценить сочетаемость предметов гардероба и выбрать наряд на день. Интересным показалось остановиться на минималистичной раме в морской тематике разнообразив оформление тремя цветовыми решениями что сильно расширяет диапазон интерьеров, куда такое зеркало впишется органично. Форма выбрана простая, похожая на промысловую рыбу сардину, откуда и название для дизайна. Декоративный элемент – хвост – находится снизу, не перетягивая внимание от отражения на себя.

Для изготовления зеркала используются листы металла разной толщины, спаянные в месте присоединения хвоста к зеркалу. Зеркало приклеивается к тонкому листу металла по форме, нижний край упирается в более толстый лист металла, что обеспечивает дополнительную фиксацию. Украшение хвоста происходит тремя способами – нагревание листа до получения так называемых «цветов побежалости», похожих на разноцветные бензиновые разводы, а также электролитические хромирование и меднение.

#### Литература:

1. *Богорад Л. Я.* Хромирование – 5-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ение, 1984. - 97 с., ил.
2. *Вансовская К. М.* Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / Под ред. П. М. Вячеславова. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ение, 1985. -103 с., ил.
3. *Ямпольский А. М.* Меднение и никелирование/ Изд. 4-е доп и переработ. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ение, 1977. – 112 с., ил.
4. Краткий справочник металлиста / Под ред. П. Н. Орлова, Е. А. Скороходова. – 3-е изд., доп и переработ. – М.: Машиностроение, 1986. - 960 с, ил.
5. *Веселовский С. И.* Разрезка материалов – М.: Машиностроение, 1973. - 360 с.

## ПРОЕКТ ИНТЕРЬЕРНОЙ СКУЛЬПТУРЫ «МЕДВЕДЬ» В СТИЛЕ СТИМПАНК

**В.В. Шатрова, Ю.В. Веселова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, ruvspace@gmail.com**

*Данный проект направлен на разработку интерьерной скульптуры в стиле стимпанк. Автором рассмотрены современные и исторические аналоги, выявлены их преимущества и недостатки. На основе проведенной работы создан дизайн-проект изделия.*

*This project aims to develop the interior sculpture in steampunk style. The author reviewed modern and historical analogues, identified their advantages and disadvantages and made an original project on that base.*

Будучи объектом искусства, интерьерная скульптура преследует исключительно эстетическую цель. Главной особенностью скульптурных композиций считается их удивительная способность к раскрытию внутреннего мира хозяина дома, наличия или отсутствия вкуса и индивидуальности.

Проектируя арт-объект, важно добиться гармонии окружающей обстановки с произведением искусства. Поэтому немаловажную роль играют ни столько размеры, сколько именно визуальное восприятие скульптуры – её внешний вид, использованный материал, заложенный смысл. Скульптура может быть представлена как композиция из каких-либо абстрактных фигур, либо как образ какого-нибудь фантастического животного [1].

Сейчас в скульптуре нет какого-либо общепринятого эталона или стандарта. Практически всё может послужить для нее материалом. Исторически сложилось, что материалами для классической скульптуры традиционно служат мрамор и бронза. Обычно, мраморные скульптуры чаще всего выполняются в античном стиле, и именно поэтому в первую очередь их можно встретить в интерьерах классического и ампирного стиля. Бронза является отличительным материалом ар-деко, но она так же может быть применена и в классической скульптуре, зависит это от сюжета самого произведения.

Металлическая скульптура также достаточно интересно выглядит как в классической, так и в ретро интерьере. Конечно же, в более современных обстановках, например, в таких как ныне популярный hi-tech [2].



В процессе разработки основных материалов для проектируемой скульптуры были выбраны металл и кожа – это материалы, которые чаще всего применяются в изделиях, выполненных в стиле стимпанк. Жесткий металлический каркас в сочетании с мягкой кожей и мехом придаст скульптуре необычный вид и близость к стилю.

Интерьерная скульптура «Медведь» представляет собой достаточно большую и массивную фигуру животного, стоящую на задних лапах – полумеханическое чучело с использованием настоящей шкуры, где ребра, лапы, и некоторые другие части выполнены из металлических пластин, труб, шестерней и заклепок, так характерных для выбранного стиля. Такая скульптура отлично впишется в интерьер кафе, концепция оформления которого предполагает сибирскую тематику, выраженную через стиль стимпанк. Дизайн интерьера, который предполагает такое необычное сочетание стилистики, лег в основу идеи создания интерьерной скульптуры «Медведь». Возможно, при разработке интерьера кафе с традиционными сибирскими блюдами была учтена сложившаяся особенность оформления дореволюционных русских ресторанов, в которых достаточно часто использовали чучело этого животного для украшения парадного входа. Таким образом, проектируемая интерьерная скульптура будет выполнена в, казалось бы, невозможном тандеме стилей – стимпанк, который сам по себе парадоксально сочетает изысканную роскошь викторианской Англии и паровые механизмы 19 века, и дух необозримых сибирских просторов, переданный через традиционные материалы – меха, кожу, дерево, камни.

#### Литература:

1. Скульптура в интерьере – концепция размещения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://interiorno.ru/skulptura-v-interere-kontseptsiya-razmesheniya/> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 10.11.20).
2. Интерьерная скульптура [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://school-science.ru/4/5/1478> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 10.11.20).
3. Стимпанк – это что за стиль [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://fb.ru/article/155996/stimpank---eto-cto-za-stil> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 10.11.2018).

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УРОВНЯ КОМФОРТА ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ

**М.В. Юдин, А.М. Игнатова, М.Н. Игнатов**  
**Пермский национальный исследовательский**  
**политехнический университет,**  
**г. Пермь, iampstu@gmail.com**

*В тезисах рассматриваются результаты исследования, доказывающие целесообразность использования литых стеклокристаллических материалов в оформлении городской среды. Предлагается использовать данный вид материалов для изготовления тактильных плит, предназначенных для разметки, облегчающей ориентирование в пространстве лиц с частичной или полной потерей зрения. Преимущество стеклокристаллических материалов перед традиционными бетонными и керамическими заключается в повышенной износостойкости и стойкости к агрессивному воздействию окружающей среды. В качестве обоснования целесообразности рассматривается возможность изготовления изделий, соответствующих техническим требованиям по высоте и форме рельефа функциональной поверхности изделий. Воспроизведение элементов рельефа изделий из литых стеклокристаллических материалов с высокой степенью вероятности обеспечивается при условии, что его линейный размер более 3 мм, а гарантированно при условии линейный размер более 5 мм. Полученные результаты исследования показывают, что такая воспроизводимость элементов рельефа удовлетворяет требованиям существующих государственных стандартов. Использование литых стеклокристаллических материалов для изготовления тактильных плит позволяет повысить срок службы таких изделий, что значительно облегчит ориентирование лиц с частичной или полной потерей зрения в городской среде и тем самым повысит уровень комфортности.*

*The theses consider the results of the research, which prove the expediency of using cast glass-ceramic materials in the design of the urban environment. It is proposed to use this type of materials for the manufacture of tactile plates intended for marking, facilitating orientation in space for persons with partial or complete loss of vision. The advantage of glass-ceramic materials over traditional concrete and ceramic materials is increased wear resistance and resistance to aggressive environmental exposure. As a justification of feasibility, the possibility of manufacturing products that meet the technical requirements for height and shape of the relief of products is considered. The reproduction of the relief elements of products made of cast glass-ceramic materials with a high degree of probability is ensured provided that its linear dimension is more than 3 mm, and guaranteed under the condition that*

*linear dimension is more than 5 mm. The results of the study show that such reproducibility of relief elements meets the requirements of the existing state standards. The use of cast glass-ceramic materials for the manufacture of tactile plates allows to increase the service life of such products, which will greatly facilitate the orientation of persons with partial or complete loss of vision in an urban environment and thereby increase the level of comfort.*

Формирование современной городской среды должно осуществляться с учетом потребностей всех групп населения, в том числе, с учетом потребностей лиц с ограниченными возможностями здоровья. В частности, существует необходимость в организации доступной среды для людей с частичной или полной потерей зрения. Одним из средств такой организации являются использование тактильных плит в разметке тротуаров, местах остановок рейсового пассажирского транспорта, пешеходных переходов и полов общественных зданий. Существуют нормативные документы регламентирующие конструкции тактильных плит и рекомендации по выбору материала для их изготовления (ГОСТ Р52875-2007). Как правило, для уличной разметки используют бетоны и керамику, для организации разметки внутри общественных зданий – диэлектрические и прорезиненные материал. Средства разметки, используемые для улицы, подвергаются интенсивному износу и агрессивному действию окружающей среды, выраженному в перепадах температуры, действию осадков, дорожных реагентов, выбросов транспорта. В связи с чем возникает проблема поиска альтернативных материалов для изготовления тактильных плит с повышенной стойкостью к абразивному износу и агрессивному действию внешней среды.

Целью исследования является оценка возможности использования литых стеклокристаллических материалов для повышения уровня комфорта городской среды путем изготовления тактильных плит дорожной разметки.

Литые стеклокристаллические материалы получают при неполной кристаллизации расплавов горных пород и техногенных минеральных образований силикатного состава, эти материалы обладают механической прочностью при сжатию 240–290 МПа, износостойкостью 0,02 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>, коэффициентом термического расширения  $\sim(7,8-8,4) \cdot 10^{-6}$  [1-3]. Необходимым условием использования является возможность получения изделий с заданными параметрами рельефа. Для оценки воспроизводимости заданных параметров рельефа были спроектированы образцы с бороздками прямоугольной и полукруглой формы. На каждом образце было по 9 элементов рельефа их размер изменялся от 1 до 9 мм,

расстояние между бороздками во всех случаях составило 10 мм (Рисунок 1). Размер элементов был выбран с шагом в 1 мм, для того, чтобы наиболее точно выявить закономерность уровня воспроизводимости от размера элемента рельефа.

По деревянным моделям, были изготовлены разовые песчано-глинистые формы, в которых были отлиты образцы из стеклокристаллических материалов. Для изготовления форм использовались формовочные материалы дисперсностью 0,14-0,18 мм.

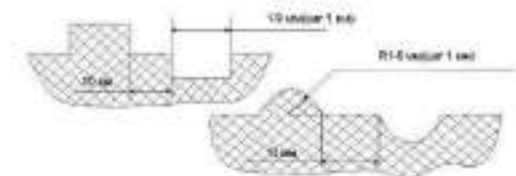


Рисунок 1. Схема расположения бороздок на поверхности образцов для определения воспроизводимости.

Общая шероховатость поверхности литых изделий при этом имела следующие параметры:  $R=2,5$  мкм,  $R_m=17,2$  мкм. Размеры бороздок, полученных на образцах сопоставлялись с запланированными размерами. Размеры бороздок не сравнивали с реальными размерами на моделях, поскольку модели были выполнены с учетом усадки формы и расплава [4-5]. Изображение разреза полученных литых образцов представлено на рисунке 2.



Рисунок 2. Разрез образцов для определения воспроизводимости рельефа.

При обработке результатов измерений было установлено, что при изготовлении отливок в разовые песчано-глинистые формы наилучшим образом воспроизводятся вогнутые детали рельефа. Воспроизведение элементов рельефа с высокой степенью вероятности начинается при условии, что его линейный размер более 3 мм, а гарантированно при условии, что его линейный размер более 5 мм.

В рамках исследования были получены зависимости, описывающие воспроизводимость рельефа при условии соблюдения вышеобозначенных условий изготовления (рисунок 3).

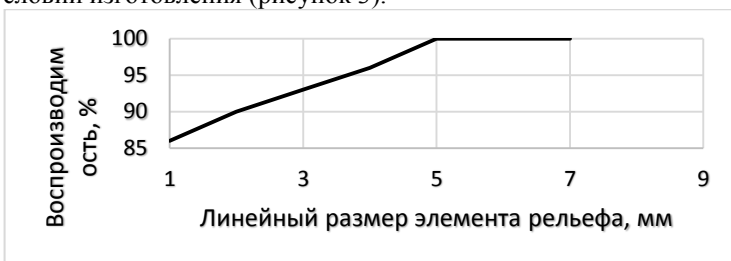


Рисунок 3. Зависимость воспроизводимости рельефа от его линейного размера.

Установленная воспроизводимость размеров вполне укладывается в рамки требований к тактильным плитам, согласно принятых стандартов.

Таким образом, проведена оценка возможности использования литых стеклокристаллических материалов для повышения уровня комфорта городской среды путем изготовления тактильных плит дорожной разметки. Доказано, что точность размеров таких элементов и шероховатость их поверхности соответствует, аналогичным свойствам у уже используемых керамических и бетонных изделий и соответствует существующим стандартам, а срок службы изделий при этом продлевается.

Литература:

1. *Игнатова А.М., Камерцель В.Г., Чернов В.П.* Разработка шихты для шлаколитых изделий на основе техногенных отходов доменного производства Чусовского металлургического завода // В сборнике: Перспективные технологии и материалы. – 2008. – С. 190-198.
2. *Ignatova A.M., Chernykh M.M., Ignatov M.N.* Fabrication of cast stone art and architectural-decorative articles // Glass and Ceramics. – 2011. – Vol.. 68. N 5-6. – С. 198-202.
3. *Игнатов М.Н., Игнатова А.М., Наумов С.В., Корниенко Е.Е., Чумаченко А.Ю.* Исследование зависимости коэффициентов термического расширения металла шва и сварочных шлаков от температуры в диапазоне 100 - 1000 °С // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2012. – № 3 (56). – С. 116-119.
4. *Игнатова А.М., Черных М.М., Игнатов М.Н.* Изготовление художественных и архитектурно-декоративных изделий каменного литья // Стекло и керамика. – 2011. № 6. С. 31-35.

5. *Игнатова А.М., Артемов А.О., Чудинов В.В., Игнатов М.Н., Соколов М.А.* Исследование диссипативных свойств синтетических минеральных сплавов для создания на их основе броневой защиты // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2012. – № 3 (35). – С. 105-112.

**Секция АВТОМАТИЗАЦИЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ  
ПРОИЗВОДСТВ**

**РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ  
ПАРАМЕТРОВ И СОРТИРОВКИ СТАБИЛИТРОНОВ**

**Е.Е. Качесов, С.Ю. Фарафонов, А.Е. Тузовский, Л.Ю. Забелин**  
Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики, г. Новосибирск, kashos@mail.ru

*Измерение параметров стабилитронов, а также их разбраковка на отечественных предприятиях, производится, как правило, на машинах, выработавших свой ресурс и требующих замены. В данной работе рассматривается практическая реализация установки автоматической сортировки стабилитронов.*

*Measurement of zener-diodes parameters, as well as their sorting at domestic enterprises, is performed, as a rule, on machines that have exhausted their life and require replacement. In this paper, we consider the practical implementation of an automatic sorting of zener-diodes.*

Неотъемлемой операцией, при производстве полупроводниковых приборов является измерение параметров на соответствие ТУ.

Так на Новосибирском заводе полупроводниковых приборов установки, производящие измерение параметров стабилитронов, а также их сортировку выработали свой ресурс и требуют замены. Вследствие этого было принято решение о разработке новой установки для измерения параметров и сортировки стабилитронов.

Прежде всего, необходимо реализовать загрузку стабилитронов в установку. Проблема на данном этапе заключается в том, что для прохождения последующих операций приборы нужно ориентировать в пространстве. Решается данная проблема применением постоянного магнита, магнитные линии которого расположены таким образом, чтобы стабилитроны ориентировались в горизонтальной плоскости. Таким образом загрузка стабилитронов в установку происходит следующим образом: оператор загружает приборы в ванную, дно которой имеет уклон, стабилитроны выстраиваются вдоль силовых линий магнита, после чего стабилитроны захватываются барабаном-сепаратором и доставляются к рихтовщику.

Основная функция рихтовщика – выпрямлять выводы стабилитрона. Так как на измерение параметров приборы поступают с изогнутыми выводами, выполнение данной операции просто необходимо. Внешний вид рихтовщика-выпрямителя показан на рисунке 1.

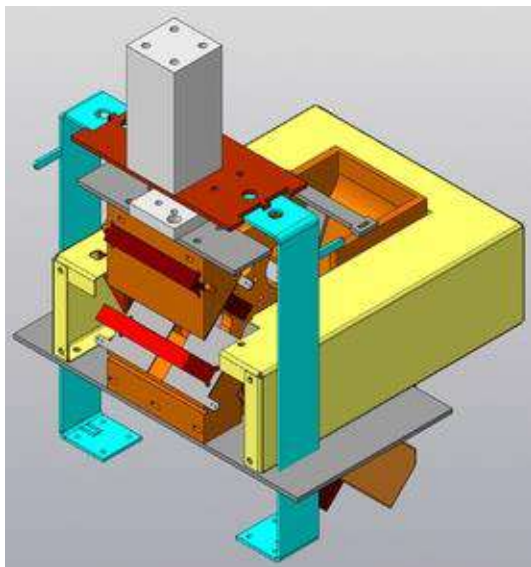


Рисунок 1 – Рихтовщик

Барабан закреплен на электродвигателе и имеет продольные вырезы, выполненные под размер прибора. Стабилитроны опускаются на вращающийся барабан и попадают в вырез, после чего вместе с ним поднимаются вверх. Выпасть из выреза им мешает защитная стенка, тянущаяся вдоль барабана. Двигаясь вместе с барабаном, стабилитрон своими выводами попадает на скрепы рихтовщика и извлекается из выреза на барабане. Лопатки рихтовщика смыкаются, происходит выпрямление выводов и измерение параметров.

Далее стабилитроны поступают на сортировочное устройство, которое имеет вид, в соответствии с рисунком 2.



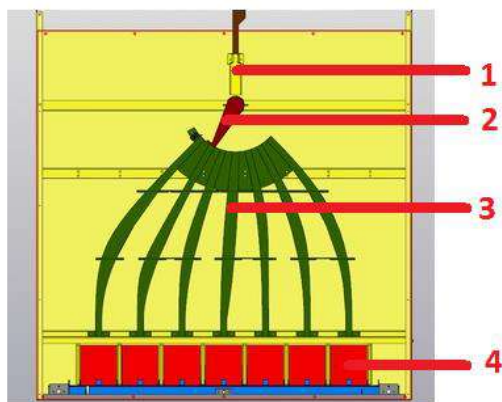


Рисунок 2 – Сортировочное устройство

Сортировка стабилизаторов подразумевает разделение приборов на 6 групп по параметрам и 1 группу брака. Каждой группе соответствует своя кассета, которая установлена на подвижной полке. По мере заполнения кассет полка постепенно выдвигается вперед и по окончании работы остается полностью выдвинутой, обеспечивая их легкую выгрузку/загрузку. Разрабатываемое сортировочное устройство устроено следующим образом:

Под цифрой 1 указан желоб, по которому приборы поступают из рихтовщика.

Под цифрой 2 показана лопатка, которая обеспечивает перемещение стабилизатора к нужному желобу. Лопатка закреплена на шаговом электродвигателе, который обеспечивает своевременное перемещение лопатку на одну из семи позиций.

Под цифрой 3 показана система желобов, каждый из которых обеспечивает доставку стабилизатора в ту кассету, которой соответствуют его измеренные параметры.

Под цифрой 4 показана выдвигающаяся полка с кассетами для приборов. Ориентация приборов в кассетах происходит посредством постоянных неодимовых магнитов, закрепленных в специальных держателях между кассетами.

В общем случае работа установки осуществляется в несколько этапов:

1. Стабилитроны загружают в ванну, где посредством постоянного магнита они ориентируются в горизонтальной плоскости;
2. Из ванны ориентированные стабилитроны захватываются барабаном-сепаратором и поступают на рихтовщик-измеритель;
3. Приборы доставляются на контакты измерителя, где происходит измерение их параметров;
4. Далее стабилитроны поступают на сортировочное устройство, где происходит разделение их на 6 групп по параметрам и 1 группа на брак, стабилитроны по системе желобов доставляются в кассеты, установленные на подвижной полке, которая по мере заполнения кассет выдвигается вперед;
5. При заполнении кассет с приборами или по исчерпанию стабилитронов в загрузочной ванне, полка выдвигается вперед для извлечения кассет, а оператору подается сигнал об окончании работы.

Управление установкой будет осуществляться блоком управления, основанном на однокристальной микроЭВМ.

Спроектированная установка находится в процессе реализации. Выполнены работы по изготовлению корпуса и рихтовщика-измерителя. Ведутся работы над изготовлением сортировочного устройства.

Литература:

1. Полупроводниковые приборы. Диоды выпрямительные, стабилитроны, тиристоры / под ред. А. В. Голомедова. — М.: Радио и связь, 1988. — 528 с. — 100 000 экз.
2. Гершунский, Б. С. и др. Справочник по основам электронной техники. — Киев: Издательство «Вища школа» при Киевском госуниверситете, 1975. — 352 с. — 86 000 экз.

## **ФАЗИРЕГУЛЯТОРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**В.Ю. Добрынин, М.Д. Кузнецов, Г.А. Сырецкий**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, w.v.dobr@mail.ru**

*Представлены результаты модельного исследования работы автоматических систем управления обрабатывающего центра с различными фазирегуляторами.*

*The results of a model study of the operation of automatic control systems of a machining center with various fuzzy-controllers are presented.*

Регуляторы широко используются в автоматических системах управления и системах автоматизации технологических процессов, например, процессов механической обработки, лазерного напыления и упрочнения. Зачастую технологические процессы характеризуются определенным уровнем информационной неопределенности. Этот факт должен быть учтен при проектировании системы управления таких процессов. В большинстве случаев поведение технологического процесса описывается линейными и нелинейными моделями с постоянными параметрами, на основе которых строятся регуляторы. В условиях информационной неопределенности снижаются качественные показатели регулирования технологических процессов, поэтому актуальна проблема использования иных подходов к построению регуляторов [1].

Доклад посвящён модельному исследованию функционирования фазы-регулятора и адаптивного фазыПИД-регулятора в составе электропривода обрабатывающего центра, базирующейся на двигателе постоянного тока с независимым возбуждением. Их работа сравнивается с результатами моделирования ПИД-регулятора.

Управляющий сигнал, формируемый ПИД-регулятором на основе входного сигнала  $e(t)$ , представляется следующим выражением:

$$u(t) = K_p e(t) + K_i \int_0^t e(t) dt + K_d \frac{de(t)}{dt},$$

В операторной форме регулятор описывается передаточной функцией известного вида:

$$W(s) = K_p + K_d s + \frac{K_i}{s},$$

где  $K_p$  – коэффициент передачи пропорционального звена;  $K_i$  – коэффициент передачи интегрирующего звена;  $K_d$  – коэффициент передачи дифференцирующего звена.

На рисунке 1 и рисунке 2 представлены Simulink-модели исследуемых систем управления с фазырегулятором и с адаптивным фазыПИД-регулятором соответственно.

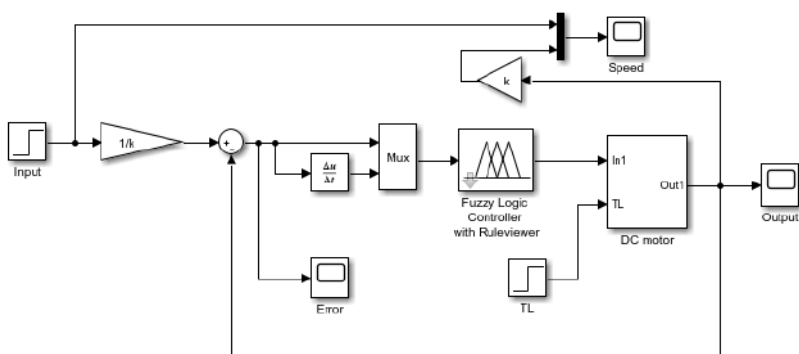


Рисунок 1 – Simulink-модель системы управления с фазы-регулятором

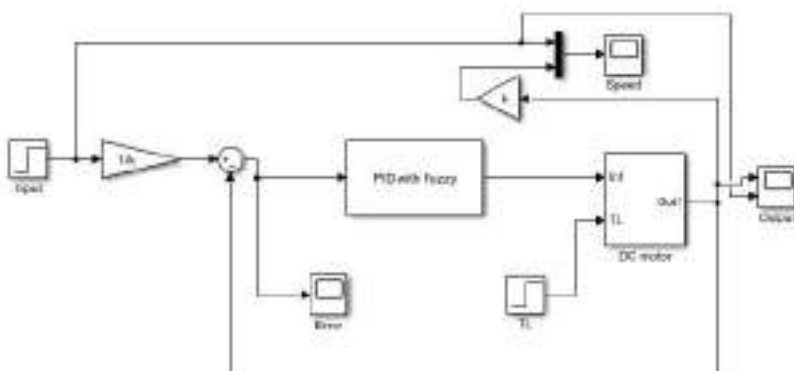


Рисунок 2 – Simulink-модель системы управления с адаптивным ПИД-регулятором, настраиваемым фазиконтроллером

В таблице 1 представлены фрагменты результатов модельных исследований.

Таблица 1 – Таблица результатов модельных исследований

Регулятор	Время регулирования, с	Время нараста-	Перерегулиро-	Конеч-

		ния, с		значе- ние
ПИД-регулятор	5,95	3,62	0	1
Фазирегулятор	1,61	1,2	0	1
Адаптивный фазии-ПИД-регулятор	0,316	0,3	0	1

Анализ полученных результатов моделирования свидетельствует о том, что с помощью фазирегуляторов часто удается получить лучшие показатели качества процессов управления.

На взгляд авторов доклада, сформированные в ходе работы модели и результаты исследований могут быть полезны для использования в учебном процессе.

Литература:

1. Сырецкий Г.А. Искусственный интеллект и основы теории интеллектуального управления: лабораторный практикум – Ч. 1: Фазисистемы / Г.А. Сырецкий – Новосибирск: Изд - во НГТУ, 2016. – 92 с.

## **АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ СОВМЕЩЕННОГО ШЛИФОВАНИЯ НА МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОМ ПРЕДПРИЯТИИ**

**Лежнина К. О., Новикова Е.А.**

**Владимирский государственный университет  
имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
г. Владимир, k\_lezhnina95@mail.ru**

*Статья посвящена вопросам реализации внедрения инновационных технологий на предприятии на примере внедрения механизма совмещенного шлифования. Изобретение относится к области абразивной обработки и может быть использовано в процессах шлифования различных материалов. Технический эффект, который достигается предложенным способом, - снижение ше-*

*роховатости и повышение геометрической точности шлифовальной поверхности.*

*The article is devoted to the implementation of the introduction of innovative technologies in the enterprise on the example of the introduction of the mechanism of combined grinding. The invention relates to the field of abrasive machining and can be used in the processes of grinding various materials. The technical effect that is achieved by the proposed method is to reduce the roughness and increase the geometric accuracy of the grinding surface.*

На сегодняшний день вопросы реструктуризации процессов производства с целью улучшения не только эффективности, но и финансовых показателей, а также повышения конкурентоспособности являются приоритетными для предприятий. Поставленные цели возможно достигнуть путем внедрения новых технологий и способов производства товаров и услуг.

Сегодня основным подходом к реорганизации производства является комплексный подход.

Работа над перевооружением начинается со стадии всестороннего изучения дел на предприятии: финансовое состояние организации, физический и моральный износ оборудования, состояние организационной структуры предприятия.

По итогам этой стадии создается и разрабатывается техническое задание, которое включает в себя весь комплекс работ и их взаимосвязь. Техническое задание представляет собой документ, отражающий требования к объекту, которые, в свою очередь, определяют условия и порядок проведения всех необходимых работ.

На следующей стадии составляется график реализации проекта, который учитывает все стадии и необходимый комплекс действий. Это помогает сократить общее время реализации проекта посредством параллельного выполнения некоторых операций, что невозможно при поэтапном выполнении работ разными подрядчиками.

Комплексное осуществление всех работ дает возможность оптимальной оценке расходов на реализацию проекта. Также становится возможным рассмотрение разных вариантов для выбора оптимального из них по таким характеристикам, как срок и стоимость проекта.

Для большинства предприятий реструктуризация и техническое перевооружение – это сложный процесс, требующий много сил, времени и знаний. Автоматизация производственных процессов, внедрение современного оборудования и усовершенствование технологических процес-

сов выступают одними из наиболее эффективных решений, способствующих решению поставленной проблемы.

В качестве примера применения такой методики рассмотрим внедрение способа совмещенного шлифования на металлообрабатывающем предприятии. Предложенный способ позволяет выполнять на одном шлифовальном станке одновременно предварительное и окончательное шлифования заготовок. При этом происходит повышение качества производительности технологической операции.

Шлифование проводят крупнозернистым и мелкозернистым кругами, при этом первым кругом выполняют предварительную обработку и располагают его между передней опорой шпинделя инструмента и мелкозернистым кругом, а вторым — окончательную обработку, и располагают его перед крупнозернистым кругом (рисунок 1).

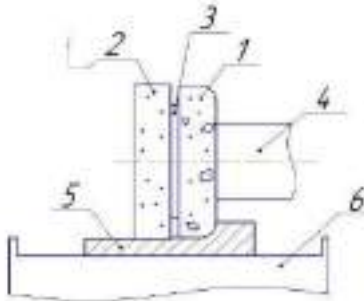


Рисунок 1 – Обработка заготовки одновременно двумя шлифовальными кругами

1 – крупнозернистый шлифовальный круг; 2 – мелкозернистый шлифовальный круг; 3 – прокладка; 4 – шпиндель; 5 – заготовка для обработки

Чтобы реализовать данный способ обработки, необходимо провести методику планирования многофакторного эксперимента.

Проведя все необходимые действия, получаем график, доказывающий актуальность данного метода обработки (рисунок 2).

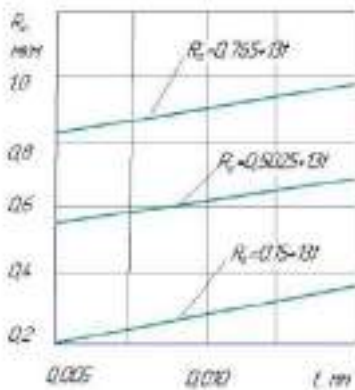


Рисунок 2 – Влияние припуска, снимаемого за двойной ход заготовки, на продольную шероховатость шлифованной поверхности при  $S_{пр}$  и  $S_{п}$ .

Из рисунка 2 следует, что с увеличением толщины снимаемого припуска значение поперечной микрогеометрии поверхностей возрастает, что объясняется увеличением глубины рисок, снимаемых режущими абразивными зёрнами. Более глубокое внедрение абразивных зёрен приводит к росту высоты гребешков, остающихся на обработанной поверхности, а, следовательно, и среднего арифметического отклонения профиля  $R_a$ .

В результате проведенного работы была доказана эффективность применения способа совмещенного шлифования. Показатели обработки детали предложенным методом превосходят результаты обычного шлифования на 15%. Также было замечено, что с увеличением толщины снимаемого припуска значение поперечной и продольной микрогеометрии поверхностей возрастает.

Данные результаты исследования могут быть применены на большинстве предприятий, применяемых технологию обработки абразивными кругами.

#### Литература:

1. Блохин В.Г., Глудкин О.П., Гуров А.И., Ханин М.А. Современный эксперимент: подготовка, проведение, анализ результатов / Под ред. О.П. Глудкина. — М.: Радио и связь, 1997. — 232 с.
2. Исследование устройств и систем автоматики методом планирования эксперимента/ А.Е. Егоров, Г.Н. Азаров, А.В. Коваль; под ред. В.Г. Воронова. —Харьков: Вища шк., 1986. — 240 с.
3. Крутов, В.И. Основы научных исследований [Текст]: учебник для техн. вузов / В.И. Крутов, И.М. [и др.]. — М.: Высшая школа, 1989. — 400 с.



4. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. — М.: Наука, 1965. — 340 с.
5. Редькин, А.К. Основы моделирования и оптимизации процессов лесозаготовок [Текст] / А.К. Редькин. — М.: Лесная промышленность, 1988. — 256 с.
6. Основы планирования научно-исследовательского эксперимента/ М. Аугамбаев, А.З. Иванов, Ю.И. Терехов; под ред. Г.М. Рудакова. — Ташкент: Укитувчи, 2004. — 336 с.

## **ДЕФЕКТЫ ВНЕШНЕГО ВИДА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ РОЛИКОВ ПОДШИПНИКОВ**

**В.В. Филиппов, Ю.С. Семенова, Н.П. Гаар**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, volo\_dya94@mail.ru**

*Контроль, анализ и решение проблем, связанных с подшипниками, имеют в современной промышленности большое значение. Одной из составных частей подшипников являются ролики, качество изготовления которых влияет на его работоспособность. Целью данной статьи является описание дефектов внешнего вида цилиндрических роликов подшипников, установление наличия которых позволяет определить пригодность их к дальнейшей работе в большинстве случаев на основании внешнего осмотра.*

*Monitoring, analysis and solving bearing problems are of great importance in today's industry. One of the components of the bearings are rollers, the quality of which affects its performance. The purpose of this article is to search, review and describe defects in the appearance of cylindrical roller bearings. Establish the presence of a defect in the rollers and determine their suitability for further work in most cases can be based on an external inspection.*

От качества подшипников в значительной мере зависит коэффициент полезного действия, работоспособность и долговечность машины. Для безотказной работы ролики подшипника должны выдерживать заданные нагрузки и параметры работы. В большинстве случаев именно брак роликов существенно влияет на работоспособность подшипника. Решение данной проблемы возможно за счет точного и своевременного обнаружения дефектов [1, 2].

Одним из распространенных дефектов является *угловой срез по образующей ролика с выходом и без выхода на торец*, изображенный на рисунке 1. Он имеет внешний вид лыски под углом к цилиндрической

поверхности к торцу без видимых шлифовальных рисок темного матового цвета.



Рисунок 1 - Угловой срез

*Срез или вмятина по фаске* (Рисунок 2) имеет внешний вид узкого и длинного углубления (полости) более темного цвета по фаске ролика.



Рисунок 2 - Срез по фаске

*Замины штамповочного происхождения* по образующей поверхности, представленные на рисунке 3, имеют языкообразное углубление по цилиндрической поверхности ролика, гладкого на вид, без наличия шлифовальных рисок более темного цвета.



Рисунок 3 - Замины штамповочного происхождения

*Круговой срез* по образующей поверхности ролика имеет внешний вид участка с грубыми шлифовальными рисками шириной 2-3мм более матового цвета по образующей поверхности ролика возле одного из торцов (Рисунок 4).



Рисунок 4 - Круговой срез

*Раковины по фаске* имеют внешний вид углубления (полости) округлой формы, более темного цвета по фаске ролика (Рисунок 5).



Рисунок 5 - Раковины по фаске

*Срез по торцу* имеет внешний вид углубления (лыски) по торцу ролика с видимыми поперечными шлифовальными рисками, блестящего цвета, что видно из рисунка 6.



Рисунок 6 - Срез по торцу

На рисунке 7 отчётливо видно *грубую шлифовку* по поверхности об-разующей рисками в радиальном направлении.

*Неполнота торца* обусловлена наличием на торце ролика нешлифованного углубления по торцу гладкого матового тёмного цвета размерами до половины торца (Рисунок 8)[3, 4].



Рисунок 7 - Грубая шлифовка



Рисунок 8 - Неполнота торца

Однако, представленные дефекты это далеко не все дефекты роликов подшипников, так как их не всегда можно явно обнаружить невооружённым глазом. Часть повреждений не оказывает существенного влияния на работу подшипника, а наличие других недопустимо вовсе. Для обнаружения дефектов роликов, сортировки на бракованные и годные необходимо создание системы контроля. Использование современных методов и средств технической диагностики позволит впоследствии обеспечить надёжную работу подшипников, значительно уменьшить трудоёмкость распознавания дефектов и соответственно снизить расходы производства.

#### Литература:

1. Ануриев В. И. Справочник конструктора-машиностроителя: В 3 т. / Под ред. И. Н. Жестковой М.: Машиностроение, 2001. - Т. 2. - 912 с.
2. Бейзельман Р.О. Подшипники качения: Справочник / Р.О. Бейзельман, Б.В. Цыпкин, Л.Я. Перель. М.: Машиностроение, 1975. -572 с.
3. Семев К.М., Медведева С.В., Васильев Е.А. Характеристика дефектов термической обработки подшипникового производства // Современные научные исследования и инновации. 2016. № 11 [Электрон-

ный ресурс]// Гл. ред: Машковцев А. В. - ISSN 2223-4888 (дата обращения – 25.10.2018 г.).

4.<https://mechanicuz.ru/podshipniki/povrezhdeniya-podshipnikov-kacheniya-ih-prichiny.html> (дата обращения – 25.10.2018 г.)

**Секция ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ**  
**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛИ  
В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА  
82К3ХСР В РАСТВОРЕ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ**

**Е.С. Барышева, П.Е. Мураткозиев, М.В. Иванова, Н.П. Гаар**  
**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, barysheva.2013@stud.nstu.ru**

*Рассмотрено анодное поведение твердого сплава 82К3ХСР в 5% и 20% водном растворе хлористого натрия при помощи потенциодинамического метода. Проведен анализ экспериментальных результатов, который выявил участки активного и пассивного растворения аморфного сплава в указанном составе электролита.*

*The anodic behavior of the hard alloy 82K3XSR in a 5% and 20% aqueous solution of sodium chloride by the potentiostatic method is considered. An analysis of the experimental results, which revealed areas of active and passive dissolution of the amorphous alloy, was carried out, and a conclusion was drawn about a more useful concentration of NaCl solution.*

Сплав 82К3ХСР относится к магнитномягким аморфным сплавам, которые характеризуются высокими магнитными свойствами и используются в качестве материала магнитных сердечников трансформаторов тока и различных высокочувствительных магнитных датчиков.

Обычно аморфный материал получают в виде лент толщиной от 17 до 25 мкм и шириной 20, 25, 30 мм. Кроме того, данный материал характеризуется высокой прочностью (~10 ГПа), хрупкостью и теряет свои уникальные магнитные свойства при температуре порядка 470°C [1-2]. По этой причине обработка данного материала, основанная на механическом разрушении или на температурном разделении материала, не применима. В связи с этим, одним из вариантов его обработки может быть электрохимическая размерная обработка [3]. Удаление металла при электрохимической размерной обработке происходит под действием электрического тока в среде электролита без непосредственного контакта между инструментом и заготовкой.

Определение возможности электрохимического растворения материала основывается на снятии поляризационных кривых при помощи потенциодинамического и потенциостатического метода. В данной работе

исследования проводились при помощи потенциодинамического метода, который позволяет определить возможность электрохимического растворения материала в конкретном составе электролита.

Для проведения поляризационных исследований был использован потенциостат Elins P-20X (рисунок 1), который служит для задания развертки потенциала и регистрации значения тока, к нему присоединяется трехэлектродная ячейка с платиновым электродом сравнения и медным электродом-катодом. При этом исследуемый образец материала является анодом.



Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Выбор водного раствора хлорида натрия был связан с тем фактом, что данный раствор является наиболее распространённым электролитом вследствие его малой стоимости, безопасности для исследователя и длительной работоспособностью [4]. В исследованиях использовался 5% и 20% концентрация водного раствора NaCl.

В ходе экспериментальных исследований, результаты которого представлены на рисунке 2, были выявлены участки активного и пассивного растворения.

Анализ поляризационной кривой, полученной при 5% концентрации соли, позволяет разделить ее на несколько характерных участков. Первый участок располагается в диапазоне потенциалов от 0 до 1 В и характеризуется нулевым значения плотности тока. Это позволяет говорить о том, что в указанном диапазоне не происходит электрохимического растворения материала. Возможными причинами отсутствия электрохимического растворения является образование на поверхности исследуемого материала пленок различной природы, так как в его химиче-

ский состав входят хром, кремний и кобальт, материалов склонных к пассивации поверхности.

В диапазоне потенциалов свыше 1 В до 1,3 В наблюдается участок скачкообразного повышения плотности тока с ростом потенциала. Данный участок можно считать участком активного растворения. Следует отметить, что при потенциале ~ 1,2 В происходит восстановление хлора на аноде. Таким образом, повышение плотности тока может быть связано с нарушением целостности пленки пузырьками газа (хлора) при восстановлении. На эту возможность указывает и наличие участка пассивного растворения (снижение плотности тока с ростом потенциала) в диапазоне потенциалов свыше 1,3 В до 7 В, когда процесс образования пленок подавляет процесс электрохимического растворения материала.

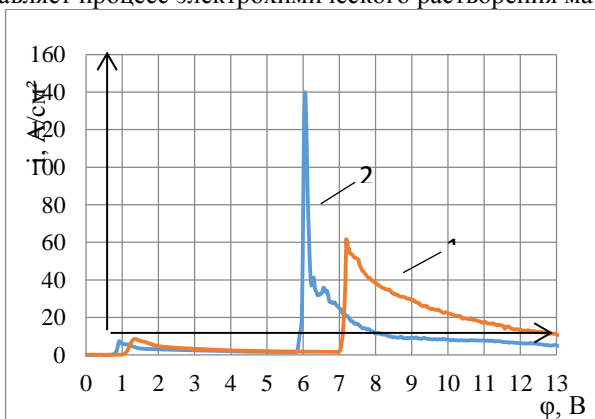


Рисунок 2 - Кривая анодного растворения материала 82К3ХСР в водном растворе NaCl с концентрацией 1 - 5%; 2 – 20%

Следующий участок потенциалов свыше 7 В до 7,2 В характеризуется значительным (скачкообразным) ростом плотности тока с увеличением потенциала. Возможным объяснением может служить начало процесса восстановления газа (кислорода) на обрабатываемой поверхности, что подтверждается визуальным наблюдением за процессом. Последний диапазон потенциалов свыше 7,2 до 13 В характеризуется снижением плотности тока с увеличением потенциала. Снижение плотности тока может быть связано с тем фактом, что в процессе образования пузырьков на предыдущем участке произошло частичное разрушение окисной пленки, образовавшейся на поверхности материала, а уже при превы-



шении потенциала 7,2 В на поверхности снова начался ее рост. Это и привело к загущанию процесса электрохимического растворения.

При повышению концентрации соли с 5 до 20% значительного изменения в электрохимическом растворении материала не изменилось. Сдвигка характерных участков потенциалов произошла из-за изменения концентрации соли в составе электролита.

Таким образом, электрохимическое растворение аморфного сплава 82КЗХСР в водном растворе хлорида натрия в диапазоне потенциалов от 0 до 13 В сопровождается образованием на поверхности материала окисных пленок различного рода. Увеличение концентрации соли не изменяет характер электрохимического растворения.

Литература:

1. *Рахимьянов Х. М., Красильников Б. А., Рахимьянов К. Х.* Технологические особенности обработки изделий, выполненных из аморфных и нанокристаллических сплавов // *Инновации в машиностроении (Ин-Маш-2015): сб. тр. 7 междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово: КузГТУ, 2015. – С. 120–125.*

2. *Рахимьянов К. Х.* Влияние температуры отжига на структуру и твердость аморфных и нанокристаллических сплавов // *Обработка металлов. – 2007. – № 2(35). – С. 14-17.*

3. *Подураев В.Н. и Камалов В.С.* Физико-химические методы обработки. М.: Машиностроение, 1973. -346 с.

4. *Мороз И.И.* Электрохимическая размерная обработка металлов. – М.: Машиностроение, 2009. – 279 с.

## **ПЕРСПЕКТИВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ**

**Н.Е. Беляев, Н.А. Лопатин, А.А. Лукьянов, Н.П. Гаар**  
**Новосибирский государственный технический университет**  
**г. Новосибирск, [whitenik990@gmail.com](mailto:whitenik990@gmail.com)**

*Рассмотрены различные виды обработки жаропрочных материалов их перспективность для изготовления изделий с точки зрения обеспечения качества поверхностного слоя.*

*Various types of processing of heat-resistant materials and their prospects for the manufacture of products are considered from the point of view of the quality of the surface layer ensuring.*

В современных машинах все большее применение находят изделия из жаропрочных сталей и сплавов. Это обусловлено тем, что происходит расширение производства машин, работающих при высоких нагрузках, давлениях, скоростях и температурах [1, 2].

Особенность жаропрочных сплавов заключается в том, что детали выполненные из таких материалов способны работать под динамическими и статическими нагрузками при температуре выше 1000 °С и обладают хорошим сопротивлением к коррозии в газовых средах [3]. Благодаря такой особенности эти сплавы широко используются в авиационной, аэрокосмической машиностроении, для изготовления деталей высокотемпературных установок, печей и газовых турбин [4, 5].

Существуют различные жаропрочные сплавы на основе железа, меди, никеля (самые распространенные), алюминия, титана. Несмотря на их многообразие, с точки зрения механической обработки данного класса материалов имеются некоторые проблемы, т.е. они относятся к группе труднообрабатываемых материалов.

Это связано с тем, что при механическом резании, основанном на пластическом деформировании материала происходит высокое упрочнение материала, что требует приложения больших усилий для процесса резания. Кроме того, малая теплопроводность материала способствует повышению температуры в зоне резания и, как следствие, к повышению адгезионного разрушения режущего инструмента из-за повышенного наростообразования [4, 5]. Это в свою очередь не позволяет использовать большие скорости резания при их обработке. Увеличение температуры резания при обработке жаропрочных сплавов провоцирует увеличение изменённого приповерхностного слоя изделия, что для некоторых видов изделий недопустимо [6, 7]. Еще одним препятствием на пути применения механических методов обработки является смещение требований по конструкции изделий в область геометрических размеров элементов деталей в микронную и нанометрическую область. Однако, создание современных машин без данного класса материалов сейчас трудно представить.

В качестве альтернативных методов обработки рассматривают электрофизические методы и лучевые методы. Однако, они не нашли широкого применения ввиду того, что они не всегда обеспечивают требуемые показатели по качеству поверхностного слоя и зачастую не позво-

ляют получить элементы конструкций микрометрического диапазона [6].

По этой причине для создания изделий из жаропрочных материалов используют электрохимическую размерную обработку (ЭХРО)[8].

ЭХРО нашла широкое применение для обработки труднообрабатываемых механически материалов. Обрабатываемость при этом способе обработки не зависит от физико-механических свойств материала. Кроме того, ее достоинством является тот факт, что после ее использования в поверхностном слое обработанной поверхности не создается дополнительных остаточных напряжений и наклепа [8, 9]. Тем не менее, процесс электрохимического растворения жаропрочных сплавов также затруднен из-за их вхождения в химический состав элементов, склонных к пассивации поверхности. Это требует в свою очередь тщательного подбора составов электролитов для ее реализации.

#### Литература:

1. Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Металлургия, 1983 г. – 192 с.
2. Шлякова Е.В., Кунаев И.В. Исследования коррозионной стойкости жаропрочных сталей // Наука и военная безопасность – 2016 - № 3 (6). С.99-101.
3. Крушенко Г.Г., Решетникова С.Н. Жаропрочные сплавы и некоторые технологии в аэрокосмическом машиностроении // Вестник СГАУ им. академика М.Ф. Решетнева – 2009- №2 (23). С. 216-217.
4. Доманин К.Ю. Особенности и решения при механической обработке жаропрочных и жаростойких сталей и сплавов // Современные инновации в науке и технике. Саратов: СГТУ им. Гагарина Ю.А., 2014. С. 40-44.
5. Доманин К.Ю. Влияние СОТС на обработку резанием нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов // Актуальные вопросы науки и техники: студенческая международная научно-практическая конференция - Воронеж: Московский государственный университет путей сообщения. Воронежский филиал - 2014. С. 183-187.
6. Жуплов М.В., Яковлев М.Г. Современные проблемы автоматизации финишной обработки пера лопаток авиационных двигателей // Проблемы машиностроения и автоматизации- 2011- № 1. С. 132-138.
7. Петухов А. Н. Требования к свойствам поверхностного слоя деталей  
ГТД и ЭУ

//Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета – 2011 - № 3(27), С. 83-91.

8. Павлин С.П. Перспективы применения импульсной электрохимической обработки в производстве деталей газотурбинных двигателей // Вестник УГАТУ – 2008 - Т. 11, № 2 (29). С. 105–115.

9. Болдырев А.И. Инженерия поверхностного слоя изделий при электрохимической и комбинированной обработке // Вестник ДГТУ, 2009. Т.9. № 4(43). С. 115-123.

10. Полянчиков Ю.Н., Схиртладзе А.Г., Воронцова А.Н., Полянчикова М.Ю., Тибиркова М.А., Сидякин Ю.И., Кожевникова А.А. Электрохимические и электрофизические методы обработки в современном машиностроении: учебное пособие. - Волгоград: ВолгГТУ, 2015- 240 с.

## **ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Ю.З. Васильева, А.Я. Пак**

**Томский политехнический университет,**

**г. Томск, yzv1@tpu.ru**

*В работе рассмотрено электроразрядное устройство для получения ультрадисперсных материалов на основе углерода. Его особенностью является возможность осуществления синтеза порошкового неоксидного продукта в процессе генерации дугового разряда на открытом воздухе без применения какого-либо вакуумного оборудования и защитных инертных газов.*

*In this paper, an electric arc discharge installation is proposed to produce super-dispersed materials based on carbon. The installation feature is its implementation in the process of arc discharge generating in the open air without using any vacuum equipment and protective inert gases for powder product synthesis.*

Углерод известен человечеству с древнейших времен. В конце XVIII в. он был признан А.Л. Лавуазье в качестве индивидуального химического элемента. До недавнего времени были известны три основные аллотропные формы углерода: алмаз, графит и карбин. Однако в последнее время были открыты новые модификации углерода, обладающие уникальными свойствами – графен, фуллерены и углеродные нанотрубки [1]. Углеродные нанотрубки (УНТ) характеризуются высокими удельной прочностью и жесткостью, низкой плотностью, а также пластическим характером разрушений [2-4]. УНТ являются перспектив-

ным материалом для применения в изготовлении элементов микро и нано-электроники, элементов возобновляемой энергетики в качестве армирующих добавок при изготовлении лопастей ветрогенераторов, аккумуляторов водорода и емкостных накопителей энергии [5-8]. К методам получения УНТ относят метод лазерной абляции [9], метод химического осаждения из паровой фазы [10], генерацию углеродной плазмы различными подходами [1]. В последнее десятилетие широкое распространение получил метод электродугового разряда постоянного тока. УНТ, синтезированные данной техникой, обладают меньшим количеством дефектов и более однородной графитизированной структурой.

В данной работе рассматривается вопрос устройства электродугового реактора для синтеза углеродных нанотрубок в электроразрядной плазме, сгенерированной на открытом воздухе. Электродуговой метод активно применяется для получения УНТ. Рассматриваемая в настоящей работе безвакуумная методика и устройство для ее осуществления уже ранее апробированы на примере получения карбидов кремния и бора [11].

На рисунке 1 показана схема разрабатываемой экспериментальной установки, представляющей собой электродуговой реактор. От однофазной сети 0,4 кВ (8) питается повышающий преобразователь частоты (7), предназначенный для уменьшения массогабаритных характеристик включенного с ним последовательно понижающего трансформатора (6). Далее в схему включен однофазный мостовой выпрямитель (5), к выходу которого подключены графитовые электроды (4). Рабочие ток и напряжение регистрируются с помощью цифрового двухканального осциллографа (3) марки Rigol DS1052E. Осциллограф питается от автономной системы электропитания, состоящей из аккумуляторного блока (1) и инверторного преобразователя (2).

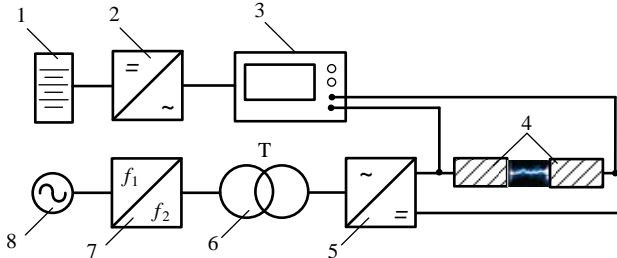


Рисунок 1 – Упрощенная схема установки

С помощью представленной установки была проведена серия экспериментов по получению углеродных материалов.

На рисунке 2 приведены типичные осциллограммы напряжения и тока, полученные в ходе проведения эксперимента. Как видно, в начальный момент времени напряжение на электродах равно напряжению холостого хода источника питания  $U = U_{XX} \approx 60$  В, ток разрядного контура равен нулю. Далее в момент инициирования разряда напряжение падает до минимальной величины  $U \approx 21$  В, соответственно ток увеличивается до максимального значения, равного  $I \approx 101$  А. После формирования разрядного промежутка напряжение и ток системы стабилизируются до установившихся значений  $U \approx 26$  В и  $I \approx 80$  А соответственно. После окончания горения дугового разряда, в момент времени  $t = 11,3$  с., значение тока опускается до нуля, напряжение восстанавливается до исходной величины, равной  $U \approx 60$  В.

Можно заметить, что в интервале времени от 0,9 с. до 11,3 с. напряжение увеличивается на  $\Delta U \approx 6$  В. Это объясняется тем, что в процессе реакции анод расходует, следовательно, его длина уменьшается, а величина разрядного промежутка наоборот увеличивается.

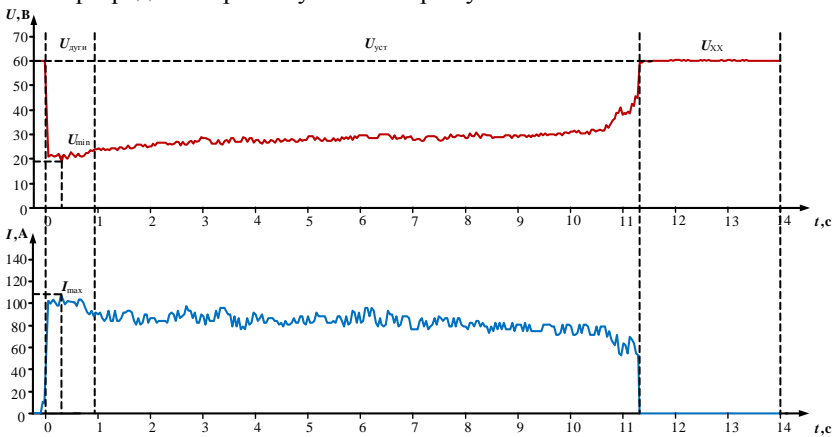


Рисунок 2 – Типичные осциллограммы  $U(t)$  и  $I(t)$

Типичные осциллограммы мощности и энергии показаны на рисунке 3.

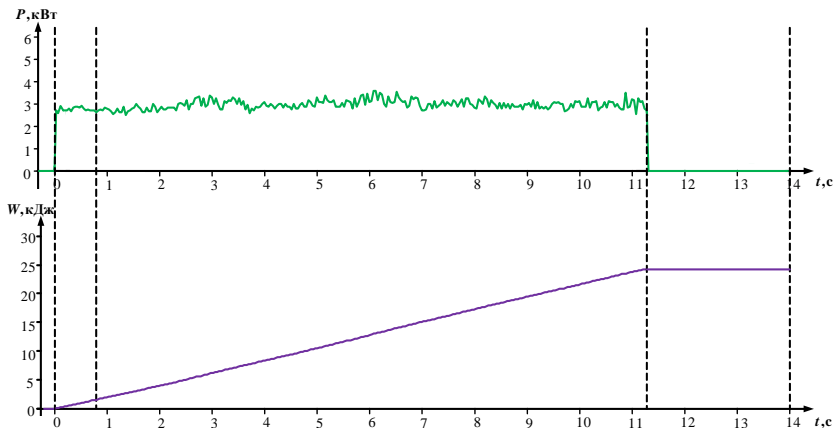


Рисунок 3 – Типичные осциллограммы  $P(t)$  и  $W(t)$

Как видно из данного рисунка, в начальный момент времени мощность и энергии равны нулю. Мощность поддерживается в интервале 0,9-11,3 с. Причем зависимость  $P(t)$  по форме кривой схожа с зависимостью  $I(t)$ . Средняя мощность  $P_{cp}$  на рабочем интервале составляет 2,1 кВт. Мощность, в свою очередь, обеспечивает энерговыделение в системе, равное 23,5 кДж за 10,4 с. При этом количество энергии, затраченное на нагрев анода, составляет 2,8 кДж, на нагрев катода – 2,9 кДж. Это означает, что на полезную работу – синтез материала остается объем энергии не более 17,9 кДж.

Таким образом, в данной работе рассмотрено устройство электродугового реактора для синтеза углеродных материалов в электроразрядной плазме, сгенерированной в открытой воздушной среде. В работе приведены и описаны полученные в ходе выполнения эксперимента зависимости  $U(t)$ ,  $I(t)$ ,  $P(t)$  и  $W(t)$ .

#### Литература:

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature (1991) 56–8.
3. M. Burghard, H. Klauk, K. Kern, Carbon-based field-effect transistors for nanoelectronics, Adv. Mater. 21 (2009) 2586–2600.

4. M. Rinkiö, A. Johansson, G.S. Paraoanu, P. Törmä, High-speed memory from carbon nanotube field-effect transistors with high-gate dielectric, Nano Lett. 9 (2009) 643–647.
5. Zhang YF, Wang YF, Chen N, Wang YY, Zhang YZ, Zhou ZH, et al. Photovoltaic enhancement of Si solar cells by assembled carbon nanotubes. Nano-Micro Lett. 2 (2010) 22–5.
6. Ha B, Shin DH, Park J, Lee CJ. Electronic structure and field emission properties of double-walled carbon nanotubes synthesized by hydrogen arc discharge. J Phys Chem C. 112 (2008) 430–5.
7. Wang H, Li Z, Ghosh K, Maruyama T, Inoue S, Ando Y. Synthesis of double-walled carbon nanotube films and their field emission properties. Carbon 48 (2010) 2882–9.
8. Natsuki T, Ni QQ, Endo M. Stability analysis of double-walled carbon nanotubes as AFM probes based on a continuum model. Carbon (2011) 2532–7.
9. Green AA, Hersam MC. Processing and properties of highly enriched double-wall carbon nanotubes. Nat Nanotechnol.4 (2008) 64–70.
10. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, et al., Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, Science 273 (1996) 483–487.
11. A.Y. Pak, M.A. Rudmin, G.Y. Mamontov, O.A. Bolotnikova. Electroarc Synthesis and Cleaning from Carbon Impurities of Cubic Silicon Carbide in the Air Atmosphere. J Superhard Mat. (2018) 157–163.

## **ВЫБОР ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СПЛАВА ВК8**

**Е.О. Григорьев, Б.А. Красильников**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, studynneeds@rambler.ru**

*В данной работе рассмотрены основные электролиты, подходящие для электрохимической обработки твердого сплава ВК8 и в ходе сравнения выделены их достоинства и недостатки.*

*The most appropriate electrolytes for electrochemical machining of tungsten alloy with 8% of cobalt are considered in this work and pros and cons of choosing such electrolytes are listed.*



В современной промышленности существует необходимость обрабатывать материалы с повышенной твердостью, в числе которых твердый сплав ВК8. Среди подходящих методов обработки используется электрохимическая размерная обработка, которая отличается от схожих методов дешевизной, простотой оборудования и высокой долговечностью инструмента. Метод основан на анодном растворении материала [1].

В настоящий момент известно, что существенное влияние на точность обработки и производительность процесса оказывает выбор используемого электролита. Дело в том, что в ходе реакции между материалом заготовки и компонентами раствора электролита образуется пассивирующий слой - пленка, которая с одной стороны создает преграду для протекания тока, что снижает производительность процесса, а с другой - обеспечивает точность копирования электрод-инструмента, защищая поверхности, которые не должны обрабатываться, но находятся в непосредственной близости от зоны обработки [2]. Электролиты способствуют как образованию, так и разрушению пленки, следовательно, выбор подходящего электролита для сплава ВК8 является актуальной проблемой.

В кислых и нейтральных средах пассивируется вольфрам, поэтому применение однокомпонентных растворов NaCl, NaNO<sub>3</sub> и др. не рекомендуется. Тем не менее в щелочных растворах легко пассивируется кобальт. Следовательно, при обработке изделий из твердого сплава ВК8 следует применять комплексные электролиты, т.к. при ЭХО требуется активация всех компонентов сплава (карбида вольфрама и кобальта) [3]. Для этого успешно применяется водный раствор NaNO<sub>3</sub> (активирует Co) с добавлением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (депассивирует WC) [4].

Применение сильных электролитов создает необходимость введения дополнительных требований к оборудованию, технике безопасности и условиям труда, что создает трудности на производстве. Из потребности решить данную проблему Б.А. Красильниковым и С.В. Груздовым предложено использование электролитов на органической основе – растворов нейтральных солей в диметилформамиде (характеризуются наибольшей плотностью тока) и в таких соединениях как диметилацетамид, изопропиловый спирт и глицерин (характеризуются сниженной плотностью тока, но увеличенной точностью обработки) [5]. А.В. Балмасовым выяснено, что достойной альтернативой сильным электролитам могут стать водно-органические растворы, содержащие моноэтаноламин (МЭА) ввиду увеличения выхода по току, низкой агрессивности и возможности повышения качества поверхности и точности обработки.

Тем не менее, по сравнению с щелочно-солевыми растворами рабочая плотность тока снижается при прочих равных условиях (за счет низкой электропроводности) [3].

Таким образом, выяснено, что для твердого сплава ВК8 следует выбирать щелочно-солевые растворы электролитов, либо водно-органические растворы на основе МЭА, либо органические растворы с нейтральными солями. В первом случае выше производительность обработки, но повышены требования к безопасности труда, а в последних двух – выше точность и качество поверхности и снижены энергозатраты.

#### Литература:

1. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов. Учеб. пособие (в 2-х томах). Т. I. Обработка материалов с применением инструмента / Артамонов Б.А., Волков Ю.С., Дрожалова В.И. и др.; под ред. В.П. Смоленцева. – М.: Высш. шк., 1983. – 96 – 112 с.

2. Leese, R.J., Ivanov, A. Electrochemical micromachining: An introduction // *Advances in Mechanical Engineering*. – 2016. – Vol. 8, № 1. - p. 6.

3. Балмасов А.В. Анодная обработка вольфрамокобальтового сплава в водно-органических растворах // *Металлообработка* – 2010. – № 2 (56). – С. 61 - 64.

4. Choi SH, Kim BH, Shin HS, et al. Analysis of the electrochemical behaviors of WC-Co alloy for micro ECM. // *J Mater Process Tech* - 2013. – Vol. 213, № 4. - p. 621–630.

5. Красильников Б.А. Использование электролитов на органической основе при электрохимической обработке быстрорежущей стали // Б.А. Красильников, С.В. Груздов // *Сборник научных трудов НГТУ*. – 2003. - №4 (34). – 127 – 132.

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОЧИСТКИ

А.О. Дорошенко, А.Ю. Пономаренко,  
Ю.С. Семенова, А.С. Верещагина

Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, nutka199629@mail.ru

*Рассмотрены особенности ультразвуковой очистки деталей, приведены зависимости влияния кавитационного давления от температуры и концентрации поверхностно-активных веществ.*

*The features of ultrasonic cleaning of parts are considered, the dependences of the influence of cavitation pressure on temperature and concentration of surface-active substances are given.*

Ультразвуковая очистка – это способ очистки поверхности твердых тел, основанный на возбуждении в моющем растворе колебаний ультразвуковой частоты.[1]

Важнейшим эффектом в ультразвуковом поле является кавитация – процесс, положенный в основу ультразвуковой очистки, заключающийся в образовании в жидкости (в зоне низкого давления) массы пульсирующих пузырьков, которые заполнены паром, газом или их смесью последующим их захлопыванием (сжатием) в области высокого давления. Хаотичное перемещение пузырьков в жидкости приводит к появлению микроударных волн (импульсов сжатия) и микропотоков, которые в свою очередь вызывают ограниченное нагревание среды, ионизацию. Вследствие этих эффектов происходит разрушение, находящихся в жидкости твердых тел, то есть кавитационная эрозия.

Меняя условия протекания кавитации, можно увеличивать или же уменьшать различные кавитационные эффекты. Например, с увеличением значения частоты ультразвука усиливается роль микропотоков и ослабевает кавитационная эрозия, а с увеличением гидростатического давления в жидкости возрастает роль микроударных воздействий. Как правило, увеличение частоты обычно приводит к повышению порогового значения интенсивности, соответствующего началу кавитации, которое зависит от рода жидкости, ее газосодержания, температуры и др.

Очистка, в большинстве случаев, требует, чтобы загрязнения были растворены (в случае растворения солей), счищены (в случае нерастворимых солей) или и растворены, и счищены (как в случае нерастворимых частиц, закрепленных в слое жировых пленок)[2].

Воздействие ультразвука разрушает слой насыщенного растворителя и обеспечивает доставку свежего раствора к поверхности загрязнения. Это особенно эффективно, в тех случаях, когда очистке подвергаются “неправильные” поверхности с лабиринтом пазух и рельефа поверхностей, или же мелкие детали.

Загрязнения, как правило, многокомпонентны и могут в комплексе содержать растворимые и нерастворимые компоненты. Эффект ультразвуковой очистки в том и состоит, что он эмульгирует любые компоненты, то есть переводит их в моющую среду и вместе с ней удаляет их с поверхности изделий.

Для высокого качества ультразвуковой очистки, необходим правильный подбор моющих средств. В первую очередь выбранный состав должен быть совместим с материалами очищаемых поверхностей, быть инертными (не взаимодействовать с поверхностью). Наиболее подходящими являются водные растворы технических моющих средств, содержащие в своем составе поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В работе [3] исследованы графики зависимостей кавитационного давления от температуры среды и концентрации ПАВ в растворе. Они представлены на рисунке 1.

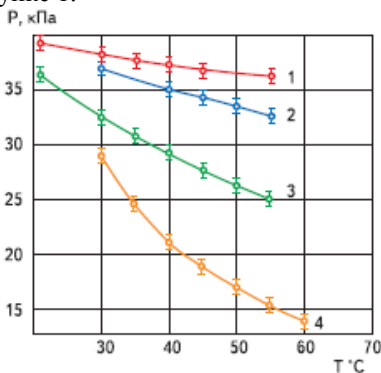


Рисунок 1 – Зависимости кавитационного давления от температуры моющей среды и концентрации ПАВ: 1,2 – 0%, 3 – 1,5%, 4 – 3%

С повышением температуры кавитационное давление уменьшается, поскольку повышается упругость пара в полостях и снижается их кинетическая энергия, что приводит к уменьшению интенсивности ударных волн. В тоже время происходит возникновение новых, в основном за-

полненных паром (газом) пузырьков, что приводит к расширению области кавитации и снижению неравномерности ее распределения.

Скорость уменьшения кавитационного давления по мере роста температуры моющей среды зависит от ее физико-химических свойств. Так как мы видим, для чистой воды (зависимости 1 и 2) скорость изменения ниже, чем для водных растворов ПАВ (зависимости 3 и 4). ПАВ уменьшают силу поверхностного натяжения, что приводит к снижению порога кавитации, росту числа кавитационных пузырьков и, следовательно, к повышению равномерности кавитационного поля. Тем не менее, уменьшение силы поверхностного натяжения приводит к уменьшению скорости захлопывания кавитационных пузырьков и снижению микроударного действия кавитации. С ростом температуры влияние ПАВ возрастает (видно на кривых 3 и 4). С увеличением концентрации ПАВ их влияние усиливается, однако увеличивать ее свыше 10% нецелесообразно ввиду трудности последующего удаления. Исходя из выше сказанного, измеряя кавитационное давление, возможно устанавливать такие режимы, при которых эффективность влияния ультразвуковых колебаний и ПАВ будут оптимальными. Для ультразвуковой очистки наиболее подходящими являются температуры моющих сред на основе водных растворов ПАВ, которые находятся в пределах 50-60°C, а концентрация ПАВ около 3-4 %.

#### Литература:

1. Агранат Б.А. Ультразвуковая технология. –М.: Металлургия, 1984. – 503 с.
2. Носов В.А. Ультразвук в химической промышленности. Изд-во технической литературы УССР, 1963. 435с.
3. Томаль В.С. Ультразвуковое оборудование для процессов удаления загрязнений с микрорельефных поверхностей электронно-оптических изделий. – Доклады БГУИР, 2006, №3, с.40–45.

## ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ СОСТАВОВ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ РЕСУРСА ДВИГАТЕЛЕЙ

**И.А. Захарьяшев, В.В. Гарбузов, В.П. Гилета**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, jagdtiger.love@gmail.com

*Рассмотрены результаты исследований различных авторов и производителей присадок, процесса формирования защитного покрытия при применении геомодификаторов трения на основе серпентинита. Представлены рекомендуемые технологии применения присадок на основе природных геомодификаторов трения.*

*The results of studies of various authors and manufacturers of additives, the formation of a protective coating when using geomodifiers friction based on serpentinite are considered. The recommended technologies for the application of additives based on natural geomodifiers friction are presented.*

Безразборный сервис представляет собой комплекс работ по техническому обслуживанию и текущему ремонту узлов и механизмов без проведения разборочно-сборочных работ с применением новых нанотрибопрепаратов. Теоретическую основу технологий безразборного сервиса узлов и механизмов составляют научные открытия И.Р. Пригожина (теория диссипативных структур), Д.Н. Гаркунова (явление избыточного переноса при трении, эффект безызнности) и др.

Результатом старения двигателя внутреннего сгорания является рост зазоров и накопление на рабочих поверхностях царапин, сколов и микрорадилов, что приводит к таким последствиям, как — рост расхода топлива, повышенная скорость износа деталей, потеря мощности.

В восьмидесятые годы прошлого столетия было открыто уникальное свойство минерала серпентинита (точнее, его подвида — хризотил-асбеста) резко увеличивать поверхностную твердость металлов в зоне трения [1].

В настоящее время, для увеличения ресурса ДВС стали применяться «Геомодификаторы трения» (ГМТ) и лакирующие составы. ГМТ занимают своего рода микрошлифовкой сопряженных деталей двигателя. В масло добавляется комбинация мелкофракционных мягких минеральных составов, чаще всего — на основе породы «серпентинит» или шунгитовых пород.

При добавлении порошка минералов в масло двигателя внутреннего сгорания происходит микрошлифовка поверхностей трения, их шаржи-

рование абразивными частицами и выделение тепла. В свою очередь, чистый металл быстро окисляется, создавая дополнительный оксидный защитный слой. Температурно-силовые параметры зоны трения обуславливают протекание химических реакций и формирование металло-керамической структуры в поверхностном слое.

Так как при работе двигателя внутреннего сгорания в местах локального контакта в микрообъемах возникают высокие температуры (до 1000 °С и более), что приводит к инициации микрометаллургических процессов — микросхватывания, микросваривания и шаржирования.

Шунгитовый углерод обладает высокой активностью в окислительно-восстановительных реакциях и при нагреве шунгитовой породы начинает проникать в глубину приповерхностного слоя металла, вызывая его упрочнение. Эти порошки делают поверхности гладкими и ровными, внедряясь в поверхностные слои металла и превращая его в металлокерамическую субстанцию — композит [2]. Таким образом, на поверхностях трения образуется монокристаллическая стеклоподобная структура, оптимизирующая зазоры и износ. Именно этим объясняется ремонтно-восстановительный эффект составов.

Вторая группа препаратов, для двигателей внутреннего сгорания, направлена на плакирование деталей. Для этого в состав масла вводятся дополнительные присадки, включающие частицы мягких металлов (медь, свинец, олово, серебро), или полимеров (это — полимерное плакирование) [2].

В настоящее время выпускается достаточно большое количество присадок, для увеличения ресурса ДВС, различными производителями.

*Синтезатор металлов «ФОРСАН» г.Москва, Россия.*

Как заявляет производитель, нанокерамический слой, в безразборном режиме, формируется в процессе трех обработок с интервалом между обработками 700-1000 км. Рекомендуемая частота повторных обработок – ежегодно [3].

Технология применима в любых климатических и погодных условиях. Проводится в три стадии обработки: после первой – промывка двигателя и смена масла, после второй – смена масла. Производитель обещает увеличение срока службы узлов ДВС до 10 и более раз, восстановление изношенных поверхностей, уменьшение трения в 10 раз, увеличение мощности и снижение расхода топлива на 10-15%, а также снижение токсичности.

*Гель-ревитализант для бензиновых двигателей «ХАДО» г. Харьков, Украина.*

Присадки ХАДО для заливки в автомобильные двигатели являются ревитализантами с различными функциями. В состав добавки входят специальные микрочастицы металла и керамики. При воздействии высоких температур между составом и поверхностью детали происходит взаимная диффузия глубиной в несколько микрон [4]. Присадка вводится в масло и ДВС обрабатывается в три этапа. Промежуток обработки 100-250 км. Последний этап – через 1500 км. Данный производитель обещает увеличение срока службы двигателя в 3 раза, восстановление деталей ЦПГ, КШМ и ГРМ, повышение компрессии в цилиндрах, увеличение мощности двигателя, а также снижение расхода двигателя в режиме холостого хода до 30%. Снижение шума и вибрации включительно.

*Геомодификатор трения RVS-master, Россия.*

Указывается, что полученные после применения составов RVS-master поверхности неизменны в течение 70-120 тыс. км пробега. Геомодификатор трения RVS-master увеличивает срок работоспособности масла, снижает скорость его окисления и разложения, при этом коэффициент трения деталей снижается в среднем до 50 % в зависимости от материалов пары трения [5]. Технология нанесения RVS-master заключается в смешивании с моторным маслом и введением состава в разогретый двигатель. После прохождения 1000 км, моторное масло принадлежит замене и операцию по добавлению ГМТ повторяют снова.

RVS-master как и все известные присадки обладают рядом существенных недостатков: подходят только для обработки двигателей со средней степенью износа и противопоказаны для новых ДВС и двигателей с малым пробегом. Для эффективной работы пары трения должна сохраняться постоянная концентрация присадки в масле [6].

По мнению производителей составов, обработка двигателя геомодификаторами резко снижает трение при малых, а также при больших оборотах, когда поршни и подшипники испытывают высокую нагрузку, снижается коэффициент механических потерь и повышает эффективный КПД двигателя.

Но есть и негативные последствия обработки ДВС различными составами: увеличение зольности масла, формирование металлосодержащих отложений, шунтирование свечей. Кроме того, при использовании геомодификаторов за счет изменения теплопроводности поверхности деталей, возможно нарушение теплового баланса двигателя [7].

В настоящее время, несмотря на большое количество приведенных исследовательских работ и имеющихся технологических рекомендаций,



остаются недостаточно раскрыты такие вопросы, как особенности механизмов формирования триботехнических слоев, обладающих повышенным ресурсом; принципы выбора составов; условия их применения для различных узлов трения.

Литература:

1. Хитаров Н.И., Леонидов В.Я., Пугин В.А. Процессы серпентинизации и связанные с ними вопросы // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования: сб. науч. трудов. – Ленинград: Наука, 1967. – С. 168–175.
2. Зуев В.В., Маринич Т.Л. Геоэнергетические основы использования минералов в качестве антифрикционных материалов // Обогащение руд, 1994. – № 1. – С. 18–22.
3. Присадки «ФОРСАН»: описание технологии. [Электронн.ресурс] – Режим доступа: <https://forsan.pro/content/10-otekhnologii-forsan> (Дата обращения 20.10.2018)
4. Присадки «ХАДО»: общая информация о составе. [Электронн.ресурс] – Режим доступа: <http://xadoindustrial.com/> (Дата обращения 20.10.2018)
5. Составы «RVS-Master»: история создания. [Электронн.ресурс] – Режим доступа: <https://rvsmaster.ru/pro-rvs> (Дата обращения 20.10.2018)
6. Колодочкин М., Шабанов М. Анализ существующих присадок для автомобильных двигателей // За Рулем. – 2006. – №9. – С.178-184.
7. Колодочкин М., Шабанов М. Экспертиза существующих геомодификаторов трения // За Рулем. – 2009. – №5. – С.114-118.

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДОГО СПЛАВА T15K6 В СРЕДЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Н.А. Шеремет, Г.А. Зотов, Д.А. Погребняк, Р.М. Кадырбаев**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [georgii\\_zotov@mail.ru](mailto:georgii_zotov@mail.ru)

*В данной статье рассмотрено электрохимическое поведение твердого сплава T15K6, в 10% водных растворах  $Na_2SO_4$  и  $NaNO_3$  при помощи потенцио-*

*динамического метода. На основании проведенных экспериментов была получена зависимость плотности тока от потенциала.*

*This article describes the electrochemical dissolution of the solid alloy T15K6 in 10% aqueous solutions of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaNO}_3$  using the potentiodynamic method. Based on the conducted experiments, the dependence of the current density on the potential was obtained.*

Объектом исследования является сплав титано-вольфрамовой группы Т15К6. В состав сплава входит 79% карбида вольфрама, 15% карбида титана и 6% кобальта. Сплав имеет твёрдость 90 НРА и применяется в основном для изготовления режущего инструмента.

При обработке сплава Т15К6 традиционными методами возникают дефекты, связанные с перегревом материала, так называемые прижоги. В настоящей работе для обработки данного материала используется метод электроалмазного шлифования

Особенностью данного метода является комбинирование механической обработки и электрохимического растворения, при этом заготовка выступает в роли анода, алмазный круг – катода. Продукты анодного растворения обрабатываемого материала удаляются алмазным кругом [1, 2]. Для повышения эффективности электроалмазного шлифования необходимо изучить особенности электрохимического растворения материала, с использованием потенциодинамического метода. С помощью данного метода была получена зависимость плотности тока на аноде (обрабатываемый образец) от потенциала. Диапазон потенциалов варьировался от 0 до 8 В. Каждый опыт повторялся 5-7 раз с последующей статистической обработкой результатов измерений.

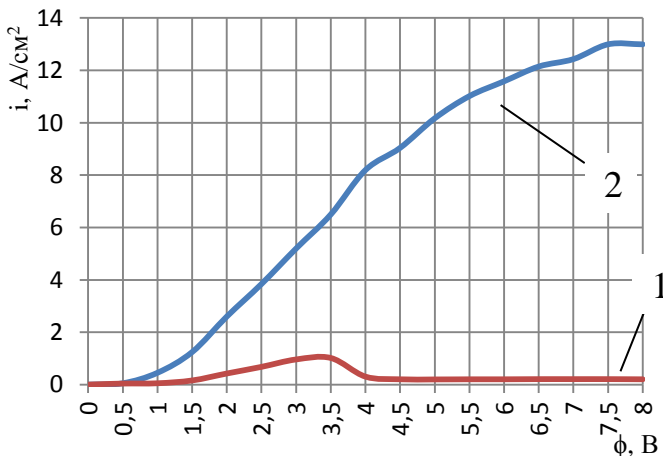


Рисунок 1 - Поляризационные кривые электрохимического растворения сплава Т15К6

1- 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2- 10%  $\text{NaNO}_3$

На рисунке 1(кривая 1) представлена поляризационная кривая электрохимического растворения сплава Т15К6 в 10% растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Из полученной зависимости следует, что в диапазоне потенциалов от  $\varphi = 0$  до  $\varphi = 1$  В растворение материала не происходит. В процессе дальнейшего роста потенциала до 3,5 В происходит активное растворение металла, о чём свидетельствует рост плотности тока [3, 4]. В диапазоне потенциалов от 3,5 до 4 В наблюдается резкое снижение плотности тока, происходит пассивация поверхности. При дальнейшем увеличении потенциала вплоть до 8 В плотности тока минимальна, что соответствует минимальному растворению материала [5]. При этом максимальная плотность тока во время обработки составляет  $1,07 \text{ A/cm}^2$ .

На рисунке 1 (кривая 2) представлена поляризационная кривая электрохимического растворения сплава Т15К6 в 10% растворе  $\text{NaNO}_3$ . Из полученной зависимости следует, что во всём исследуемом диапазоне потенциалов электрохимическое растворение протекает в активном состоянии, поскольку происходит непрерывный рост плотности тока во всем диапазоне потенциалов. Максимальная плотность тока составляет  $13 \text{ A/cm}^2$ .

Для электроалмазного шлифования предпочтительны пассивирующие электролиты, способствующие образованию окисной пленки, кото-

рая препятствует растворению материала вне зоны обработки. Таковым электролитом является  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , однако из-за низкой плотности тока ( $I=1,07 \text{ А/см}^2$ ) он не обеспечивает интенсивного растворения.

Литература:

1. Электроалмазное шлифование твердого сплава ВК8 / Б. А. Красильников, М.И. Никитенко, К. Х. Рахимьянов, Х. М. Рахимьянов // Обработка металлов. – 2010. – № 3(48). – С. 8-13

2. Электроалмазное шлифование твердого сплава ВК8 / Б. А. Красильников, М.И. Никитенко, К. Х. Рахимьянов, Х. М. Рахимьянов // Обработка металлов. – 2010. – № 3(48). – С. 8-13

3. Особенности анодного растворения износостойкого покрытия на основе порошка ВК25 при электроалмазном шлифовании / А. Н. Моисеенко, М.И. Никитенко, Б. А. Красильников, Х. М. Рахимьянов, В. В. Янпольский // Инновации в машиностроении : тр. 2 междунар. науч.-практ. конф., Кемерово, 6–8 окт. 2011 г. – Кемерово : Изд-во КузГТУ, 2011. – С. 411–415.

4. Рахимьянов Х. М., Василевская С.И., Джавадова С.В. Исследование анодного поведения вольфрамо – кобальтовых сплавов в условиях электрохимической обработки = Investigation of anodic behavior of tungsten - cobalt alloys during the electrochemical processing // Инновации в машиностроении (ИнМаш–2018) = Innovations in mechanical engineering (ISPCIME–2018) : сб. тр. 9 междунар. науч.-практ. конф. посвящ. 75-летию технолог. образования на Алтае, Барнаул, 24–26 окт. 2018 г. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2018. – С. 172-177. - ISBN 978-5-7568-1263-3.

5. Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики. Монография / О.И. Невский, В.М. Бурков, Е.П. Гришина, Е.Л. Гаврилова, А.В. Балмасов, А.В. Носков, М.Г. Донцов. - ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново. - 2006. - 282 с.

## КРАТКИЙ ОБЗОР ВЛИЯНИЯ ИЗНОСА РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ

**А.В. Зубарева, С.И. Василевская, А.С. Верещагина**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, zubareva.2014@stud.nstu.ru

*Рассмотрены элементы влияния износа на качество обработанной поверхности, описана закономерность между износом инструмента и качеством обработанной поверхности при точении.*

*The elements of the effect of wear on the quality of the machined surface are considered, and the pattern between tool wear and the quality of the machined surface during turning is described.*

В процессе производства изделий особое внимание уделяется вопросам обеспечения качества при заданной себестоимости. Для продукции машиностроительной отрасли в понятие качества вкладывается не только её надёжность, и эксплуатационные свойства, но и функциональные свойства, которые напрямую зависят от качества поверхности.

Под качеством поверхности мы будем понимать совокупность геометрических параметров изделия, например, точность размеров и формы, шероховатость поверхности.

Большая часть изделий машиностроения изготавливается с применением механической обработки, путем удаления слоя материала, поэтому геометрическая точность определяется точностными характеристиками оборудования, оснастки и геометрией режущего инструмента.

Характеристиками оборудования на производстве управлять достаточно сложно, поэтому в качестве элемента управления геометрической точностью обработки может быть использована геометрия режущего инструмента.

Геометрия режущего инструмента характеризуется углами, которые оказывают влияние на обработку, при этом существуют рекомендации по выбору этих параметров для обеспечения требуемого качества поверхности [1]. Однако, углы инструмента не являются постоянной величиной в процессе обработки, в результате износа инструмента они изменяются. Поэтому важно контролировать износ и оценивать его влияние на качество поверхности.

На практике встречаются следующие случаи износа [2]:

1) износ по задней поверхности и незначительно по передней поверхности;

- 2) износ по передней поверхности и незначительно по задней поверхности;
- 3) износ обеих поверхностей;
- 4) округление лезвия.

В работе [4] рассмотрены примеры износа режущего инструмента при обработке детали твердосплавным резцом Sandvik CB7015 (рисунок 1).

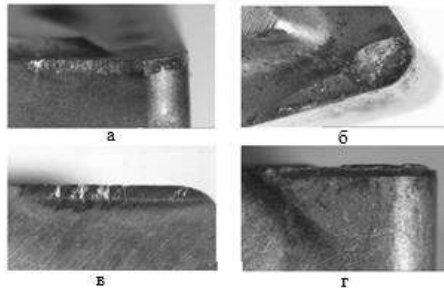


Рисунок 1- Пример износа режущего инструмента

а - лункообразование; б - сколы режущей кромки; в - разрушение передней поверхности режущего инструмента, вследствие высокой температуры; г - боковой износ и нарост на режущей поверхности (наростобразование)

Авторами работы [3] были проведены ряд исследований, которые показывают, что при износе инструмента шероховатость обработанной поверхности увеличивается. Экспериментальные исследования проводились при точении стали 40Х резцом, оснащённым сменной многогранной пластиной из твердого сплава ТТ8115 ( $\gamma = 0^\circ$ ,  $\phi = 95^\circ$ ,  $\phi_1 = 5^\circ$ ,  $r = 0,8$  мм) без применения СОТС и с режимами резания:  $s = 0,15$  мм/об,  $t = 1$  мм,  $n = 1500$  мин<sup>-1</sup>.

Профилограммы поверхности (рис.2), полученные в работе [3], показывают, что происходящие во время обработки процессы соответствуют процессам, описанным в технологии машиностроения, а именно кривой износа инструмента [1]. В начале данной кривой идёт приработка резца, далее нормальный износ, а после идёт катастрофический износ, в процессе которого увеличиваются силы резания и вибрации.

В общем случае износ зависит от:

- 1) геометрии инструмента;
- 2) режимов резания;
- 3) обрабатываемого материала и его характеристик.

Учёт износа инструмента в процессе обработки является задачей, которую необходимо решать, ведь необходимо на производстве использовать весь ресурс работы инструмента для получения наибольшей выгоды с технической и экономической точки зрения.

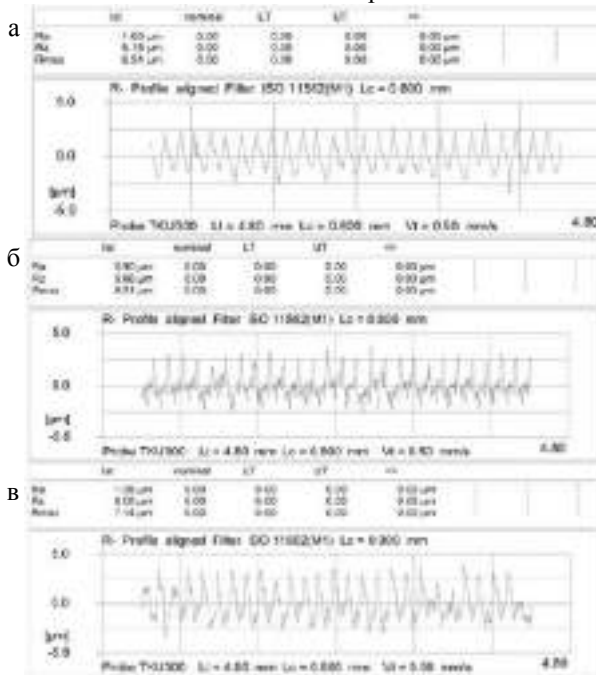


Рисунок 2 - Профилограмма поперечных шероховатостей образца, обработанного поперечным точением: а - новым резцом; б - резцом с износом 0,23 мм по задней поверхности; в - резцом с износом 0,35 мм по задней поверхности

Литература:

1. С.Н. Филоненко Резание металлов: [Учеб. пособие для специальности "Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты" техн. вузов УССР]. - Москва ; Киев : Машгиз. [Ленингр. отд-ние], 1963. - 211 с.
2. Бобров В.В. Основы теории резания. М.: Машиностроение, 1978.- 343 с.
3. Нгуен Ван Кыонг, Ямников А.С. Влияние износа резца на шерохо-

ватость обработанной поверхности //Известия ТулГУ. Технические науки.-2013. -№1.- С.206-209.

4. Сейткулов А. Б., Искаков Н. Б. Моделирование и оптимизация процесса точения твердосплавными резцами с применением cals-технологии //Наука, образование и культура.-2016.- №4(7).- С.8-12.

## **ПРОБЛЕМЫ КОНСТРУКЦИИ ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ ОБУВИ, ПРИМЕНЯЕМОЙ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОСЛЕ ОПЕРАЦИИ НА HALLUXVALGUS**

**Н.О. Картунова, Ю.С. Семёнова**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г.Новосибирск, natasha\_kartunoa@mail.ru**

*Данная статья посвящена проблеме конструирования послеоперационной обуви. Проанализированы современные аналоги обуви по конструкции и используемым материалам. Выявлены недостатки, на основе анализа отзывов пациентов были сформулированы дополнительные требования. Поставлена цель исследования и задачи.*

*This article is devoted to the problem of constructing a post-op Shoe. Modern analogues of footwear on a design and the used materials are analyzed. Shortcomings are revealed, on the basis of the analysis patient's responses additional requirements were formulated. The aim of the research and the tasks are set.*

Вальгусная деформация первого пальца стопы является довольно распространенным заболеванием. Оно представляет собой отклонение большого пальца [1], что в тяжелых случаях приводит к необходимости операции. После хирургического вмешательства требуется период восстановления [2]. В течение шести недель после операции пациент ходит, пользуясь специальной ортопедической обувью.

Применяемая обувь носит название туфли Барука. Обувь состоит из верхней тканевой части и жесткой подошвы (рисунок 1). За счет этого образуется наклон от пятки величиной в 5-15°, что позволяет разгрузить переднюю часть стопы [3]. При ходьбе в такой обуви вся нагрузка приходится на пятку. Передняя часть стопы находится на эластичной тонкой и широкой поддержке[4]. Существует модель ботинок, в которой стопа вовсе лишена поддержки в передней части [3]. Подошва не



сплошная, не соприкасается с полом при ходьбе. Данная конструкция была придумана французским хирургом Луи Самюэлем Баруком [5].

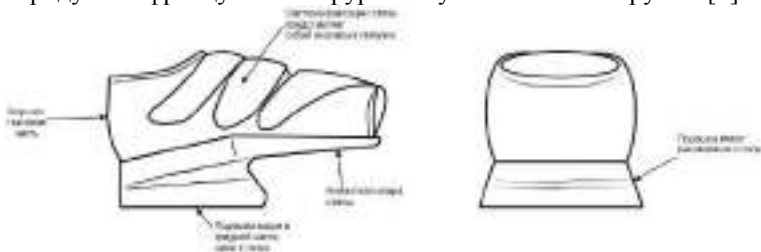


Рисунок 1 - Конструкция ботинка Барука

Данная модель обуви используется пациентом сразу после операции. Барук предусмотрел три типа обуви.

Через месяц после операции пациент использует второй тип обуви. Эта обувь уже больше похожа на обычную. Но носок у нее расширен, тем самым нет сильного давления на первый палец. Легко регулируется объем, ведь отек стопы может еще оставаться.

Третий тип объемный удобный башмак с изменяемым объемом для повседневной жизни, носит название ботинок Цикло [5].

В ходе анализа имеющихся на рынке моделей обуви рассматривалась продукция следующих фирм: Sursil-Orto, Орто-С, Luoma. Если сравнивать их с французской обувью, то они напоминают ботинок первого типа (рисунок 2). Есть универсальные модели: ботинки одинаково подходят как на левую, так и на правую ногу. Материал подошвы этиленвинилацетат. Верхняя часть выполнена из текстильного материала. Супинаторы отсутствуют. Фиксация ноги производится с помощью липучек на самой стопе. К обуви прилагается специальная текстильная накладка, предназначенная для защиты ног на улице. Она тоже крепится с помощью липучек. Температурный режим для всех моделей  $+15^{\circ}\text{C}$ , т.е. туфли предназначены для летнего периода. Есть некоторые отличия моделей разных фирм: модели фирмы Luoma снабжены вынимаемыми стельками [6].

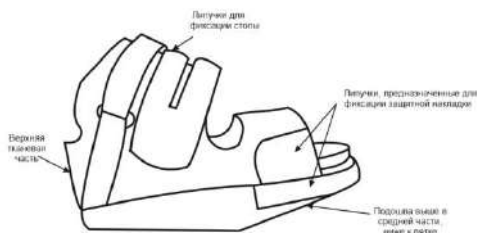


Рисунок 2 - Конструкция ботинка Барука, производимого фирмой Sursil-Orto

Существуют модели обуви, не имеющие наклона. Они отличаются расширенной передней частью. Их рекомендуют носить после ботинок первого типа. А также выбор такой обуви обусловлен особенностями проведенной операции[5].

Согласно отзывам, взятым из интернет-источников [7], люди испытывают трудности в ношении данной обуви. Пациентам доставляет неудобство передвижение непривычным образом [8]. Для тех, кто передвигается в гипсе, первое время требуется помощь медицинского персонала или использование костылей/опорной трости [9]. Были выделены замечания, что подошва скользит в холодное время года. Текстильный материал быстро впитывает воду при дождливой погоде[9]. Доктор Алексей Олейник подмечает, что сокращение срока ношения обуви пациентов обычно связано с их потребностью выйти на работу и вернуться к обычной жизни [10].

Упоминания о наличии расчетов конструкции отсутствуют в литературе, при этом возникла необходимость в их проведении для обоснования выбора геометрии подошвы. Кроме того, из анализа отзывов пациентов и опыта практикующих врачей появились дополнительные требования к обуви: она должна обеспечить устойчивость при ношении гипсовой повязки, подошва не должна скользить, а материал защитного кожуха должен отталкивать воду. Следует также отметить, что распределение нагрузки во время хождения должно исключать возможность нагружения травмированной части стопы.

Таким образом, с целью усовершенствования конструкции обуви, применяемой после операции на hallux valgus необходимо реализовать следующие задачи:

- исследовать распределение нагрузки на стопу;
- произвести патентный поиск существующих решений по конструкции обуви;

-разработать альтернативные решения по улучшению конструкции.  
-смоделировать конструкцию и испытать её.

#### Литература

1. Бородулин В.И. Большой медицинский справочник. - М.: ОНИКС, 2005. - 816с.
2. Каменев, Ю.Ф. Боль в стопе при статических заболеваниях и деформациях. - Петрозаводск: ИнтелТек, 2004 - 96с.
3. Patent EP 0 077 713 B1France. Chaussure, notamment pour patients ayant subi une intervention chirurgicale au niveau de l'avant-pie / L.S. Barouk, ETABLISSEMENTS MAYZAUD Maurice. - 86401238.0, declared 09.10.1981, published 19.02.1986, Bull. 86/8.-6.
4. Patent EP 0 248 964 BFrance. Chaussure à appui talonnier et à contacts minimisés au niveau de l'avant-pied, notamment pour usage post-chirurgical ou post-traumatique/L.S. Barouk - 82401858.4, declared 16.12.1987, published 09.05.1991, Bull. 91/02. - 10.
5. Ботинки Барука, послеоперационная обувь / [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://dokis.ru/stati/Botinok-Baruka-posleoperacionnaya-obuv.html> (Дата обращения: 14.10.2018 год)
6. Azorto / [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [https://azorto.ru/catalog/terapevticheskaya\\_obuv/](https://azorto.ru/catalog/terapevticheskaya-obuv/) (Дата обращения: 14.10.2018 год)
7. Обувь Барука Сурсил-орто/ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [https://otzovik.com/review\\_2452283.html/](https://otzovik.com/review_2452283.html/) (Дата обращения: 15.10.2018 год)
8. Отзовик/ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://otzovik.com> (Дата обращения: 14.10.2018 год)  
Отзыв: Обувь Барука Сурсил-орто - Операция на ступнях/ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [https://otzovik.com/review\\_4762802.html/](https://otzovik.com/review_4762802.html/) (Дата обращения: 15.10.2018 год)
9. Hallux Valgus / Вальгусная деформация первого пальца стопы - отзыв/ [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://irecommend.ru/content/davno-pora-bylo-reshitsya-na-operatsiyu> (Дата обращения: 15.10.2018 год)
10. Доктор Алексей Олейник / [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [https://www.footclinic.ru/?utm\\_source=youtube&utm\\_medium=description&utm\\_campaign=noklgv8vory/](https://www.footclinic.ru/?utm_source=youtube&utm_medium=description&utm_campaign=noklgv8vory/) (Дата обращения: 16.10.2018 год)

## ПЕРСПЕКТИВЫ ЛАЗЕРНО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВОЛЬФРАМА

**М.А. Личманюк, С.И. Василевская, Р.М. Кадырбаев, Н.П. Гаар**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, lichmanyuk.2014@stud.nstu.ru

*Рассмотрены возможности обработки электрохимического растворения вольфрама при повышении температуры электролита, применения поверхностно-активных веществ, прокачка электролита в межэлектродном промежутке. Предложен метод лазерно-электрохимической обработки вольфрама.*

*The possibilities of processing of electrochemical dissolution of tungsten at temperature increase of electrolyte, use of surfactants are considered, pumping of electrolyte in an interelectrode interval. The method of laser and electrochemical processing of tungsten is offered.*

Вольфрам является основой твердых сплавов, которые благодаря своим физико-механическим свойствам широко используются при производстве всех видов режущего, мерительного, штампового, высадочно-бурового инструмента и технологической оснастки. В последние годы твердые сплавы используются и как конструкционный материал для деталей машин.

Возрастающее распространение вольфрама и его сплавов в различных отраслях техники объясняется высокой температурой плавления, термостойкостью, значительным сопротивлением усталости, хорошей теплопроводностью и электропроводностью.

Механическая обработка вольфрама и вольфрамсодержащих сплавов затруднительна, так как в этом случае необходимо использовать специальный режущий инструмент либо предварительно нагревать металл выше температуры перехода из хрупкого состояния в пластичное [1].

Альтернативными методами являются электрофизические методы обработки, основанные не на пластическом деформировании. К таким методам относится и электрохимическая размерная обработка, основанная на электрохимическом растворении материала под действием электрического тока в токопроводящей среде, где форма катода-инструмента копируется анодом-деталью. Достоинством этого вида обработки являются независимость обрабатываемости материала от механических свойств. Кроме того, использование электрохимической размерной обработки позволяет получить практически полное отсутствие напряжений и структурных изменений в поверхностном слое, а также

отсутствие износа электрода-инструмента и т. д. Однако, использование данного вида обработки для вольфрама сопряжено с некоторыми проблемами: при анодной поляризации в водных растворах его поверхность покрывается пленкой, состоящей из оксидов, которые плохо растворяются в кислых и нейтральных средах [2].

Для подобного рода проблем при электрохимическом растворении существует несколько способов активации процесса растворения материала. К ним относятся: подбор составов электролитов; увеличение температуры электролита; прокачка электролита в межэлектродном зазоре.

Правильный подбор состава электролита в электрохимии принято считать химическим методом интенсификации процесса [3]. Интенсификация включает в себя рациональный выбор электролита, применение активизирующих добавок (например, ингибиторов коррозии, ПАВ), выбор оптимального значения рН электролита, что приводит к ускорению стадии химических превращений и частично стадии ионизации электролита. Так добавление активизирующих веществ в химический состав электролита позволяет снизить вероятность появления оксидных пленок на обрабатываемой поверхности или уменьшить их толщину. Устранение или уменьшение пассивного действия оксидных пленок повышает производительность электрохимического процесса. Вместе с тем использование ряда буферованных электролитов может быть опасным для здоровья оператора в виду возможных испарений в процессе работы, а некоторые виды активизирующих добавок могут вызвать коррозию технологического оборудования.

Эффект от увеличения температуры электролита заключается в повышении реактивной способности анионов электролита, что позволяет вступать им в химические реакции с окислами пленок, разрушая их, или препятствовать их образованию вовсе [4]. Однако, зачастую повышение температуры приводит и к увеличению скорости роста пленок на поверхности образца, что не только не способствует повышению скорости растворения материала, а даже может привести к торможению этого процесса.

Прокачивание электролита через межэлектродный зазор является эффективным способом повышения производительности процесса электрохимического растворения. Одним из механизмов повышения производительности процесса обработки при данном методе активации является тот факт, что поток электролита уносит продукты анодного растворения металла или сплава и обеспечивает подвод новых реагирующих

частиц [5]. Однако, этот способ не дает эффекта при обработки материалов, на поверхности которых образуются пленки имеющие хорошее с ней сцепление. К таким материалам относится и вольфрам.

Таким образом, традиционно используемые и широко применимые методы повышения производительности процесса электрохимического растворения токопроводных материалов не подходят в полной мере для ускорения анодного растворения вольфрама.

Одним из направлений развития электрохимической обработки для такого рода материалов стало использование лазерно-электрохимической обработки, где для интенсификации процессов, происходящих в межэлектродном промежутке, используется лазерное излучение. Данный метод основан на уникальных свойствах лазерного излучения (монохроматичности, когерентности), которые позволяют при соответствующем подборе электролит-обрабатываемый материал-параметры лазерного излучения (длина волны, частота импульсов, плотность мощности) получать различные эффекты, направленные на ускорение электрохимического растворения материала. Наложение лазерного излучения может оказать следующие воздействие на образующиеся в результате электрохимического растворения на обрабатываемой поверхности пленки: фотодиссоциация окислов (гидроокисей, солей), создание фотопроводимости пленки, фотоактивация электрохимических процессов на границе окисел – электролит [6].

Предпосылки, указывающие на перспективность данного метода в отношении обработки вольфрама, основываются на получении эффекта для других материалов, у которых одной из причин низкой скорости электрохимического растворения является образование на поверхности окисных пленок [7 - 9].

#### Литература:

1. Суворов А. А., Обработка деталей из вольфрама и его сплавов. М.: Машиностроение, 1978. – 134 с.
2. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наукова думка, 1977. – 172 с.
3. Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов [Текст] / М. В. Щербак, М. А. Толстая, А. П. Анисимов, В. Х. Постаногов. – М. : Машиностроение, 1981. – 263 с.
4. Rakhimyanov, Kh.M. Possible ways for intensification of dimensional electrochemical machining (DECM)./ Kh.M. Rakhimyanov, N. P. Gaar // IFOST. Novosibirsk - Tomsk, Russia, June 23-29, 2008 -Proceedings of the

third international forum on strategic technologies.- Novosibirsk, NSTU-2008- P. 106-107.

5. Давыдов, А. Д. Влияние потока электролита на процесс ЭХРО металлов [Текст] / А. Д. Давыдов, В. Д. Кашеев, Б. Н. Кабанов // Физика и химия обработки материалов. – 1969. – № 6. – С. 13–19.

6. Лазерно-электрохимическая обработка труднообрабатываемых материалов / Н.П. Гаар, А.А. Локтионов, Н.В. Герасимов, К.А. Солодовников // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. – 2015. – С. 226–229.

7. Гаар Н. П. Лазерно-электрохимическая обработка безвольфрамового твердого сплава КНТ16 в 10 %-ном водном растворе хлорида натрия // Наукоемкие технологии в машиностроении. - 2018. - № 5. - С. 14-19. - DOI: 10.30987/article\_5ad8d290122ee0.34615800.

8. Role of laser radiation in activating anodic dissolution under electrochemical machining of metals and alloys / К. М. Rakhimyanov, N. P. Gaar, A. A. Loktionov // MATEC Web of Conferences. - 2017. - Vol.129 : International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE 2017). - Art. 01070 (4 p.). - DOI: 10.1051/mateconf/201712901070.

9. Increase of  $\text{NaNO}_3$  electrolyte reaction capability by laser irradiation for electrochemical machining / N. Gaar, A. Zhuravlev, A. Loktionov // Applied Mechanics and Materials. - 2015. – Vol. 698 : Electrical Engineering, Energy, Mechanical Engineering, EEM 2014. – P. 312-315.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ GaN ФОТОКАТОДОВ**

**И.А. Митрофанов, А.В. Долгих**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [ivan\\_mitrofanov96@mail.ru](mailto:ivan_mitrofanov96@mail.ru)**

*В данной исследовательской работе описывается разработка режима плазмохимического травления GaN фотокатодов. В работе описаны режимы травления в разных газах, приведены несколько режимов, при которых чувствительность приборов по фототоку увеличивается.*

*This research paper describes the development of the mode of plasma-chemical etching of GaN photocathodes. The work describes etching modes in different gases,*

*shows several modes in which the sensitivity of devices according to photocurrent increases.*

В последние годы для решения ряда важнейших научных, прикладных и специальных задач нашли применение системы, работающие в ближней области УФ-диапазон. УФ-аппаратура используется для наблюдения за космическими объектами, для обнаружения пламени факелов и других целей. УФ-системы применяются в аппаратах переднего обзора, авиационных головках самонаведения и для контроля потерь ЛЭП. Одной из самых важных частей таких приборов является фотокатод.

На ОАО «Катод» производятся фотоэлектронные приборы УФ-диапазона на основе GaN фотокатодов. Одним из важнейших параметров таких приборов является чувствительность по фототоку, которая определяется как отношение величины фототока к мощности падающего излучения. Предприятие ОАО «Катод» в процессе производства фотоэлектронных устройств с использованием слоев GaN установило, что чувствительность увеличивается, если толщина активного слоя GaN составляет менее 97 нм. Изначально толщина данного слоя составляет более 100 нм.

Сейчас на предприятии используется жидкостное травление, которое имеет ряд недостатков по сравнению с плазмохимическим. Плазма значительно чище чем жидкие травители и дает более воспроизводимые результаты. В ходе данной работы необходимо разработать режим плазмохимического травления GaN фотокатодов, который заменит существующее жидкостное травление.

Внешний вид фотокатода показан на рисунке 1.



Рисунок 1 - Внешний вид фотокатода

В ходе работы проведен ряд экспериментов по плазмохимическому травлению GaN фотокатодов, с использованием разных реакционных



газов. Цель экспериментов – определить параметры травления, при которых:

1. Достигается наибольшая чувствительность фотокатодов.
2. Скорость травления больше, чем в жидких травителях.

Эксперименты проводились на установке OxfordInstrumentsPlas-malab 80 Plus.

Проведено более 40 экспериментов с использованием смеси аргона и реакционного газа. В качестве реакционных газов использовались:  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$ . Удалось получить, относительно, высокие скорости травления (более 10 нм/мин) при использовании смеси  $\text{Ar}+\text{BCl}_3$ , а также  $\text{Ar}+\text{CH}_4$ , но чувствительность приборов после такой обротки оказалась ниже нормы. В жидких травителях скорость травления составляет 0,33 нм/мин. В таблице 1 приведены параметры травления, при которых скорость травления оказалась высокой (12 нм/мин), а чувствительность по фототоку почти достигла нормы.

Таблица 1. Параметры травления с использованием аргона.

Структура	Газ №1, sccm	Газ №2, sccm	I CP, В г	R F, В т	Давление, мТорр
H737 (GaN)	Ar, 10	$\text{BCl}_3$ , 10	3 50	5 0	4

Так как чувствительность по фототоку не достигла нормы было решено заменить аргон, азотом. Потенциалы ионизации аргона и азота равны 15,76 эВ и 14,53 эВ соответственно, поэтому плазма будет легко «загораться». Азот намного легче аргона, а это в свою очередь может уменьшить смещение атомов обрабатываемой поверхности. Сильная аморфизация препятствует выходу фотоэлектронов в вакуум.

При травлении в азоте удалось увеличить чувствительность приборов, при этом скорость травления составила 2 нм/мин, что в 6 раз выше чем в жидких травителях, но в 6 раз ниже чем в плазме аргона. Стоит отметить что при использовании смеси азота с метаном пришлось сильно изменить соотношение их потоков (10:1), по сравнению смеси аргона с метаном (1:2, 1:1). Когда соотношение потоков азота и метана было 1:1 травления не было и фототок при этом сильно уменьшался. Наилучшие параметры травления при использовании азота приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры травления с использованием азота

Структура	Газ №1, сссм	Газ №2, сссм	I CP, В т	R F, В т	Давление, мТорр
H737 (GaN)	N <sub>2</sub> , 20	-	5 50	3 0	4
52650 (GaN)	N <sub>2</sub> , 30	CH <sub>4</sub> , 3	6 00	5 0	4
	N <sub>2</sub> , 20	-	6 00	5 0	4
H570 (GaN)	N <sub>2</sub> , 20	-	5 50	3 0	4

Из фотокатодов, представленных в таблице 2, собрали приборы и измерили их характеристики (ЧПЗ, шумы и т.д.). Характеристики оказались в пределах нормы.

Результаты экспериментов:

1. Был достигнут необходимый уровень чувствительности по фототоку.

2. Скорость травления оказалась выше чем в жидких травителях

Результат работы:

Был создан плазмохимический процесс, который заменяет жидкостное травление.

В дальнейшем планируется применить плазменную очистку поверхности фотокатодов, чувствительность которых ниже нормы. Это должно привести к росту чувствительности т.к. часть поверхности покрыта углеродом, который препятствует выходу фотоэлектронов.

## ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА 5БДСР В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СОЛИ

**П.Е. Мураткозиев, М.В. Иванова, Е.С. Барышева, Н.П. Гаар**  
Новосибирский государственный технический университет,  
[kolinkertis@gmail.com](mailto:kolinkertis@gmail.com)

*Проведены поляризационные исследования особенностей растворения аморфного и аморфно-нанокристаллического сплавов 5БДСР в растворах нейтральной соли хлорида натрия при разных концентрациях. Исследования проводились на потенциостате Elins P-20X в диапазоне от 0 до 12 В и концентрациях растворов 10%, 15% и 20%, при комнатной температуре. В ходе исследований были установлены зоны активного и пассивного растворения материала в заданном диапазоне потенциалов и сделано заключение о зависимости значений плотности тока от концентрации раствора.*

*Polarization studies of the dissolution properties of amorphous and amorphous-nanocrystalline 5BDSR alloys in solutions of a neutral salt of sodium chloride at various concentrations have been carried out. Studies were conducted on a Elins P-20X potentiostat in the range from 0 to 12 V and at concentrations of 10%, 15% and 20%, at room temperature. In the course of the research, zones of active and passive dissolution of the material in a given range of potentials were established, and the conclusion was drawn that the values of current density depend on the solution concentration.*

Сплав 5БДСР относится к материалам, обладающим уникальными свойствами, позволяющими использовать его в качестве магнитопровода для обмотки трансформаторов и электромагнитов [1]. Сплав выпускается в виде ленты шириной 10 мм и толщиной 25 мкм Ашинским металлургическим заводом в двух состояниях аморфном и аморфно-нанокристаллическом.

Исследуемый материал характеризуется высокой твердостью и хрупкостью. При нагреве он теряет свои уникальные свойства [2]. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что традиционные методы механического резания не применимы для обработки данного материала.

Электрохимический метод обработки (ЭХО) является перспективным для обработки исследуемого сплава, поскольку он характеризуется практически полным отсутствием температуры в зоне обработки.

ЭХО основывается на анодном растворении материала в токопроводящей среде (электролите)[3].

Исследование по возможности обработки материала при ЭХО традиционной базируются на снятии поляризационных кривых материала в конкретном химическом составе электролита при помощи потенциодинамического и потенциостатического метода. В данной работе потенциодинамический метод исследования был выбран для определения возможности электрохимического растворения исследуемого сплава 5БДСР. Этот метод основывается на регистрации значений плотности тока на аноде при линейной развертке потенциала. При проведении исследований использовался потенциостат-гальваностат ElinsP-20X в режиме потенциостата. Потенциостат подключался к персональному компьютеру и к трехэлектродной ячейке с платиновым электродом сравнения медным катодом [4]. Развертка потенциала осуществлялась в диапазоне от 0 до 12 В со скоростью 100мВ/с. Величина зазора между электродом сравнения и анодом образцом была выбрана 0,1 мм.

В качестве исследуемого образца был выбран сплав 5БДСР в аморфном состоянии (без термообработки). Образцы из исследуемого материала изготавливались путем помещения части ленты сплава с припаянным токопроводом в цилиндрическую оправку и фиксации ее в вертикальном положении с помощью резиновых проставок. Зафиксированный в оправке образец материала заливался эпоксидной смолой ЭДП-2. После её отвердевания рабочий торец образца формировался с помощью наждачной бумаги. Кроме того, перед каждым опытом рабочий торец зачищался от продуктов реакции, а затем обезжиривался.

Ранее в исследованиях [5], был подтверждён факт того, что исследуемый сплав растворяется в водном растворе соли NaCl, как в аморфном состоянии, так и в аморфно-нанокристаллическом. Водные растворы нейтральной соли NaCl, с концентрациями 10%, 15% и 20% были выбраны в качестве электролитов, с целью определения концентрации соли в растворе, при которой наблюдается наибольшая скорость растворения материала.

Анализ полученных поляризационных кривых растворения сплава 5БДСР без термической обработки, в водных растворах NaCl при разных концентрациях (Рисунок 1), позволил выявить, что максимальная плотность тока, а, следовательно, и скорость растворения, достигается при концентрации раствора 20% и на пике активной фазы растворения равна  $8 \text{ А/см}^2$ , для концентрации 15% плотность тока составила  $6 \text{ А/см}^2$  и для

концентрации 10% плотность тока составила  $5 \text{ A/cm}^2$  на пике активной фазы растворения соответственно.

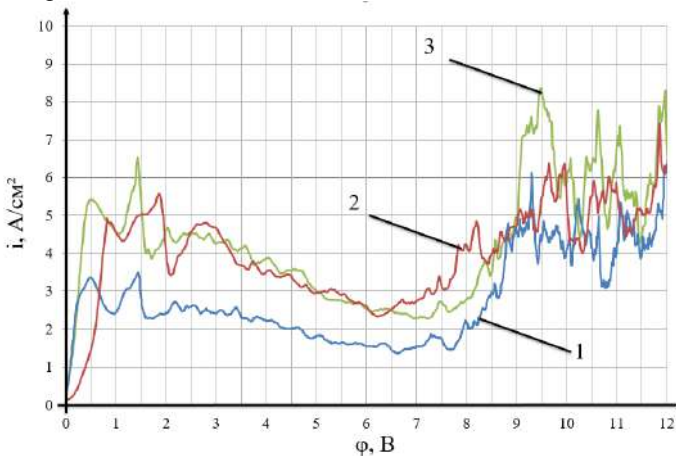


Рисунок 1 – Поляризационные кривые потенциодинамических исследований растворения сплава 5БДСР без термической обработки в водных растворах NaCl с концентрациями:  
1 – 10%, 2 – 15%, 3 – 20%

В итоге можно сказать, что проведенные исследования позволили установить, что с увеличением концентрации с 10% до 20% водного раствора NaCl увеличивается и интенсивность растворения исследуемого сплава 5БДСР без термической обработки, о чем свидетельствует рост значений плотностей тока в пиковых точках поляризационных кривых. В дальнейших исследованиях планируется изучить влияние температуры на скорость растворения аморфного сплава 5БДСР без термической обработки в водном растворе соли NaCl.

#### Литература:

1. Гойхенберг Ю.Н. Структура и магнитные свойства аморфных сплавов в зависимости от степени кристаллизации/ Ю.Н. Гойхенберг, В.Е. Рошин, С.И. Ильин //Вестник ЮУрГУ, - 2011. - № 14 - С.24-28.
2. Рахимьянов К. Х. Влияние температуры отжига на структуру и твердость аморфных и нанокристаллических сплавов / К. Х. Рахимьянов // Обработка металлов. – 2007. – № 2(35). – С. 14-17.

3. Рахимьянов Х.М. Современные электрофизические технологии в машиностроении // Инновации в машиностроении (ИнМаш - 2017): сборник трудов VIII Международной научно-практической конференции, 28-30 сент. 2017 г. – Новосибирск, 2017. – С. 266-277.

4. Рахимьянов Х.М., Гаар Н.П. Электрохимическая ячейка для исследования интенсификации ЭХРО лазерным излучением // В сборнике: Современные пути развития машиностроения и автотранспорта Кузбасса труды I всероссийской научно -технической конференции. 2007. –С. 251 -254.

5. Анодное поведение аморфно-нанокристаллического 5БДСР в 10% водных растворах сульфата и хлорида натрия/П.Е. Мураткозиев, Е.С. Барышева, М.В. Иванова// Интеллектуальный потенциал Сибири : сб. науч. тр. : в 2 ч., Новосибирск, 22–24 мая 2018 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2018. – Ч. 2. – С. 83-85. - ISBN 978-5-7782-3563-2, ISBN 978-5-7782-3565-6 (ч. 2).

## **ПРИМЕНЕНИЕ ГЕОМОДИФИКАТОРОВ ТРЕНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ СВОЙСТВ УЗЛОВ ТРЕНИЯ**

**А.И. Насонов, М.В. Иванова, В.П. Гилета  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, nasonov.2014@stud.nstu.ru**

*Рассмотрены результаты исследований процесса формирования защитного покрытия при применении геомодификаторов трения на основе серпентинита. Проведен анализ патентов разработанных присадок на основе природных геомодификаторов трения.*

*The researches' results of formation' process of security coverage using natural serpentine-based geo-modifiers of friction are considered. The analysis of the patents of the developed natural-based geo-modifiers of friction additives.*

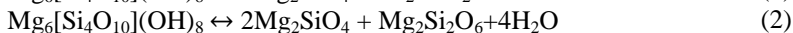
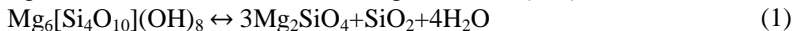
В настоящее время увеличение долговечности деталей машин и механизмов является важной проблемой в машиностроении. Особенно это остается актуальным при проведении ремонтно–восстановительных работ изношенного оборудования без его разборки. Применение геомодификаторов трения (ГМТ)на основе слоистых гидросиликатов обеспечивает повышение противоизносных и антифрикционных свойств смазочного материала, а также восстановление изношенных участков тру-

щихся поверхностей, что ведет к увеличению работоспособности сопряжения.

Серпентины – группа природных минералов подкласса слоистых силикатов, магниевые–железистые гидросиликаты [1]. Кристаллохимическая формула серпентина –  $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  или  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ . Имеют твердость 3...4 по Моосу. Из разновидностей серпентина выделяют следующих представителей: хризотил (хризотил–асбест), антигорит и лизардит.

Исследования влияния силикатов на антифрикционные и противоизносные свойства, показали, что при наличии серпентина в зоне трения происходит выделение большого количества тепловой энергии [2]. Вследствие чего происходит разогрев материала контактирующих поверхностей, диффузия в них разложившихся элементов минерала и последующее образование металлокерамической пленки, обладающей высокой твердостью и износостойкостью.

При нагреве до температур 400...600 °С, серпентиниты распадаются на гидроксильную группу и более твердые материалы, такие как: форстерит  $Mg_2SiO_4$ , пироксен  $Mg[Si_2O_6]$ , ортопироксен  $Mg_2Si_2O_6$ , кварц  $SiO_2$  (кремнезём). Следовательно, металлокерамическая пленка является продуктом диссоциации серпентинитов (десерпентинизации) [1]. Процесс разложения может быть описан реакциями (1, 2):



Форстерит  $Mg_2SiO_4$  (ортосиликат магния)– относится к группе оливинов, класс силикатов. Имеет изоморфный ряд с фаялитом  $Fe_2SiO_4$ , твердость обоих 6...7 по Моосу (твердость титана – 6).

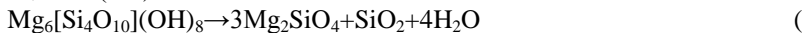
Кварц  $SiO_2$  обладает способностью к подавлению трибозлектрического эффекта, за счет его высоких пьезоэлектрических свойств.

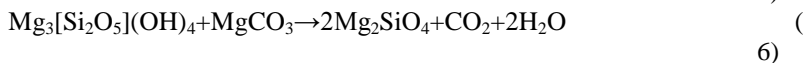
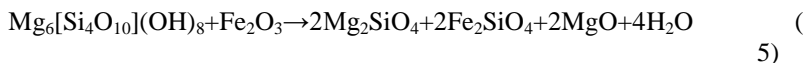
Энстатит  $Mg_2Si_2O_6$  относится к ортопироксенам (ромбические пироксены). Является продуктом реакции форстерита и кварца (3):



В научной работе [3] описывается процесс формирования защитного покрытия на поверхностях пар трения, при этом полученное покрытие представляет собой сложноструктурированный стеклометаллокерамический материал.

Авторы описывают происходящие процессы разложения серпентина реакциями (4-6):





В реакции (5) оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  выступает в качестве продукта изнашивания деталей пар трения, а  $\text{MgCO}_3$  (карбонат натрия) в реакции (6) – катализатор. Также для интенсификации образования защитной пленки предлагается применять силикагель  $\text{Na}(\text{SiO})_3$ . Образующиеся при диссоциации силикаты обладают свойствами абразивных частиц и, присутствуя в смазочной композиции, производят тонкую абразивную обработку поверхностей, достигая шероховатости  $Ra\ 0,1...0,3$ .

Проведенные испытания геомодификатора показали, что полученное керамическое покрытие имеет микротвердость  $600...700\ \text{кг/мм}^2$  (микротвердость серпентинита  $\sim 100\ \text{кг/мм}^2$ ), коэффициент трения в смазке водой или маслом –  $0,02...0,04$ ; состоит из застеклованных частиц силикатов, микро- и наноразмерных частиц, неразложившихся силикатов, еще не потерявших конституционную воду  $(\text{OH})^{1-}$ .

Результаты исследований [4, 5] также описывают процесс формирования защитного слоя, за счет взаимодействия серпентина и порошка железа при долговременном перемешивании. Перемешивание производилось шариками из стали ШХ15 в шаровой мельнице, установленной в смеситель "пьяная бочка" в течение 672 часов. Добавление железа моделирует взаимодействие геомодификатора с поверхностями пары трения. Результатами рентгенофазового и дифференциально-сканирующего калориметрического анализов определено, что в порошке серпентина при нагреве в атмосфере аргона до  $550^\circ\text{C}$  происходит дегидратация, образование форстерита и с последующим увеличением температуры доля форстерита возрастает. При исследовании смеси порошков железа и серпентина, дегидратация происходит при температурах около  $650^\circ\text{C}$ .

После перемешивания смеси рентгенофазовый анализ показал, что в смеси образуется форстерит. Следовательно, что во время перемешивания при взаимодействии частиц железа и серпентина происходят процессы, приводящие к выделению энергии эквивалентной  $650^\circ\text{C}$ . Также на поверхности стальных шариков из шаровой мельницы образуется покрытие, близкое по фазовому составу с серпентином и имеющее адгезионную связь с поверхностью шариков. Информации о долговечности, твердости покрытия и насколько различается по фазовому составу покрытие и исходное вещество авторами не приводится.



Анализ патентов [6-10] показал, что помимо серпентинитов (антигорит, хризотил, лизардит) в составах присутствуют и другие добавки, такие как: доломит, тремолит, магнетит, тальк, кальцит и другие минералы, имеющие высокие абразивные и доводочные свойства для обеспечения притирки сопряженных деталей. Помимо этого, в антифрикционные составы патентов [8-10] вводят катализаторы: силикагель, двуокись магния ( $MgO_2$ ), и борная кислота соответственно. Катализаторы обеспечивают интенсификацию взаимодействия силикатов с поверхностями трения, ускорение образования защитной пленки. В патенте [8] используется поверхностно-активное вещество (ПАВ) для снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что позволяет увеличить адгезию частиц минералов к поверхности детали. Результаты добавления данных разработок в ДВС показали, что увеличивается работоспособность сопряжений, снижается температура в зоне трения, что приводит к снижению расхода топлива и смазочного материала (в среднем на 15-20%).

Недостаточность информации по влиянию свойств слоистых гидросиликатов, а именно группы серпентинов, на увеличение антифрикционных и противоизносных свойств узлов трения приводит к необходимости глубокого изучения параметров образующегося защитного покрытия, таких как твердость, долговечность, адгезионные свойства; их зависимость от первоначального состава серпентинита и материала контактируемых деталей.

#### Литература:

8. *Хитаров Н.И., Леонидов В.Я., Пугин В.А.* Процессы серпентинизации и связанные с ними вопросы // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования: сб. науч. трудов. – Ленинград: Наука, 1967. – С. 168–175.

9. *Зуев В.В., Маринич Т.Л.* Геоэнергетические основы использования минералов в качестве антифрикционных материалов // Обогащение руд, 1994. – № 1. – С. 18–22.

10. *Усачёв В.В., Погодаев Л.И., Крюков Е.Ю.* Разработка технологии упрочняющей обработки трибосопряжений природными геомодификаторами трения // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2009. – № 11. – С. 8–22.

11. Исследование взаимодействия серпентина с железом при формировании покрытий на поверхности стальных деталей / Ж.Г. Ковалев-

ская, П.В. Уваркин, С.В. Веселов, А.И. Толмачев, М.А. Химич // Обработка материалов. – 2012.– № 3. – С. 120–124.

12. Влияние нагрева на фазовые превращения в геомодификаторе трения на основе слоистого гидросиликата / Ж.Г. Ковалевская, А.В. Хатькова, О.А. Белявская, В.В. Базаркина, А.И. Толмачев, М.А. Химич // Обработка материалов. – 2013. – № 1. – С. 80–85.

13. Патент 2169172 МКИ С 10 С 125/26. Состав для безразборного улучшения триботехнических характеристик узлов трения "Геомодификатор трения" / П.Б. Аратский, Ю.Г. Лавров. – № 99127237/04; опубл. 20.06.01, Бюл. № 17. – 4 с.

14. Патент 2469074 МКИ С 10 С 125/26. Состав для улучшения антифрикционных и противозносных свойств узлов трения / Ю.Г. Лавров, И.В. Орлов, Аль-Сакаф Хасан Мухамед. – № 2011134535/04; заявл. 16.08.11; опубл. 10.12.12, Бюл. № 34. – 5 с.

15. Патент 2338776 МКИ С 10 С 125/26. Способ формирования покрытия на трущихся поверхностях / В.Л. Шипинский, В.И. Маринин, А.И. Хохлов. – № 2006128424/04; заявл. 04.06.06; опубл. 20.02.08, Бюл. № 32. – 6 с.

16. Патент 2420562 МКИ С 10 С 125/26. Модификатор трения / К.Н. Долгополов, Д.Н. Любимов, А.Е. Иванов. – № 2009140537/04; заявл. 02.11.09; опубл. 10.06.11, Бюл. № 16. – 16 с.

17. Патент 2434055 МКИ С 10 С 125/26. Модификатор для понижения коэффициента трения / А.Ю. Голяткин, А.А. Котенков, Ю.В. Логинов. – № 2010105670/04; заявл. 18.02.10; опубл. 20.11.11, Бюл. № 32. – 5 с.

## **ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОЧИСТКИ**

**А.Ю. Пономаренко, А.О. Дорошенко, А.С. Верещагина**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, kraft\_95@inbox.ru**

*Представлены основные элементы установки для ультразвуковой очистки, её основные параметры, а также типы ультразвуковых преобразователей. Описаны направления повышения эффективности ультразвуковой очистки.*

*Presents the main elements of the installation for ultrasonic cleaning, its main parameters, as well as the types of ultrasonic transducers. Describes how to improve the efficiency of ultrasonic cleaning.*

Ультразвуковая очистка – способ очистки поверхности твёрдых тел моющих жидкостях, при котором в жидкость тем или иным способом вводятся ультразвуковые колебания. Применение ультразвука обычно значительно ускоряет процесс очистки и повышает его качество.

Промышленность выпускает большое число установок для ультразвуковой очистки, различающихся конструктивными особенностями, вместимостью ванн и мощностью.

Основными преимуществами установок для ультразвуковой очистки являются: высококачественная очистка изделий и деталей различной конфигурации; сокращение времени очистки по сравнению с механической очисткой. Возможность перемещения установок в пределах помещения обеспечивает оптимальную гибкость техпроцесса очистки (для работы во время перемещения установки не предназначены).

Любая ультразвуковая установка (УЗУ) включает в себя три основных элемента оборудования:

1. источник ультразвуковых колебаний;
2. акустический **преобразователь** (концентратор);
3. детали крепления.

Не так давно в производстве ультразвуковых генераторов появились новые технологии, которые могут повысить эффективность использования ультразвуковой очистки. К ним относятся квадратные звуковые волны, пульсирующая ультразвуковая энергия и регулируемая частота на выходе генератора. Наиболее современные ультразвуковые генераторы имеют приспособления для варьирования различных параметров вывода для настройки выхода ультразвуковой энергии.

Для того чтобы получить многочастотную систему ультразвуковой очистки, которая одновременно вибрирует на нескольких частотах, необходимо применять прямоугольные сигналы («квадратные» волны), это позволит достичь в акустическом выходе богатой гармоникой[1].

В импульсном режиме ультразвуковая энергия включается и выключается каждые несколько секунд или нескольких сотен раз в секунду. Более быстрая дегазация рабочей жидкости, происходит при медленных скоростях импульсов, пузырькам воздуха представляется возможность подняться к поверхности жидкости в течение времени, когда ультразвук выключен.

Регулируемая частота также может варьироваться от одного раза в несколько секунд до нескольких сотен раз в секунду. Чтобы не допустить повреждение чувствительных деталей, используют регулировку частоты.

Ультразвуковой преобразователь превращает энергию от генератора в механические вибрации. Есть два основных типа ультразвуковых преобразователей, используемых на сегодняшний день: магнитострикционные и пьезоэлектрические.

Магнитострикционные преобразователи используют принцип магнитострикции, в котором определенные материалы расширяются и сжимаются при размещении в переменном магнитном поле. Переменная электрическая энергия ультразвукового генератора сначала трансформируется в катушке в переменное магнитное поле. После этого переменное магнитное поле используется, чтобы вызвать механические колебания в ультразвуковом диапазоне частот в полосе из никеля или иного магнитострикционного материала.

Из-за присущих механических ограничений по габаритам аппаратных средств, а также сложности генерирования магнитного поля высокой мощности, магнитострикционные преобразователи редко работают на частотах выше 20 кГц. Из-за двойного преобразования энергии, магнитострикционные преобразователи менее эффективны, нежели пьезоэлектрические.

Пьезоэлектрические преобразователи могут работать наилучшим образом в диапазоне мегагерц. Пьезоэлектрические преобразователи превращают электрическую энергию переменного тока непосредственно в механическую энергию посредством пьезоэлектрического эффекта, при котором определенные материалы изменяют размер, когда к ним прикладывается электрический заряд. Большая часть преобразователей, используемых сегодня для ультразвуковой очистки, работают на пьезоэлектрическом эффекте, в качестве пьезоэлектрического материала чаще всего устанавливается кристалл цирконата свинца.

Тем не менее, пьезоэлектрические преобразователи, имеют некоторые минусы. Преобладающей проблемой является то, что эффективность пьезоэлектрического устройства ухудшается со временем. Это может происходить по нескольким причинам. Кристалл имеет тенденцию деполаризоваться с течением времени и при длительном использовании. А также, такие преобразователи нередко закрепляются в емкости с использованием эпоксидного клея, который подвергается усталостному

разрушению на высоких частотах ультразвука и при повышенной температуре[2].

Литература:

1.Хоробенко И.Г. Ультразвук в машиностроении. – М., Машиностроение, 1984.– 503 с.

2.Носов В.А. Ультразвук в химической промышленности, Изд-во технической литературы УССР, 1963. 435с

## **ГЛУБИННАЯ ЭЛЕКТРОАЛМАЗНАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЬНЫХ НАПЛАВЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ**

**Р.А. Пысин, В.В. Крюков, Р.М. Кадырбаев, Б.А. Красильников**  
**Новосибирский государственный технический университет,**  
**г. Новосибирск, romanesh@rambler.ru**

*В работе рассмотрены: процесс обработки образцов наплавленных электродом Т-590, технологические особенности электроалмазного шлифования стали после наплавки.*

*In the work are considered: the process of processing the samples deposited by the electrode T-590, the technological features of the electro-diamond grinding of steel after surfacing.*

Процесс электроалмазного шлифования состоит из электрохимического (анодного) растворения металла и механической обработки его алмазными зернами. Для осуществления электроалмазного шлифования алмазный круг на токопроводящей связке присоединяют к отрицательному полюсу тока; круг при этом становится катодом. Обрабатываемую деталь подключают к положительному полюсу; она становится анодом. Зазор между катодом и анодом обеспечивается зернами алмаза, выступающими над металлической связкой и являющимися диэлектриками [1-2]. В зазор между катодом и анодом подают электролит, схема электроалмазного шлифования представлена на рисунке 1.

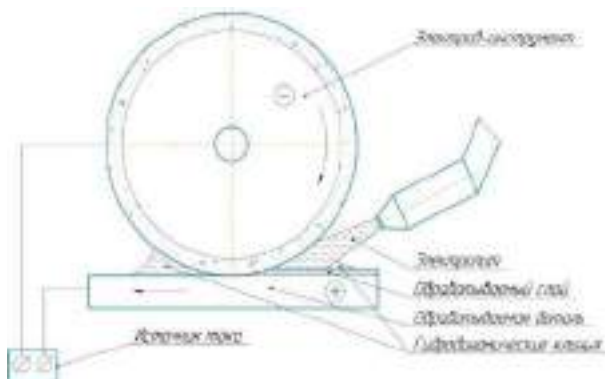


Рисунок 1 – Схема электроалмазного шлифования (ЭАШ)

Для высокоэффективного проведения процесса электрохимической обработки необходимо выбрать оптимальный состав электролита, который является рабочей средой в процессе ЭХО. В ходе анализа литературных источников были выбраны электролиты, хорошо работающие при комнатной температуре (18...25°C), концентрация растворов в воде составила 5%. Использовались растворы нейтральных солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (сульфат натрия) (ГОСТ 4168–79),  $\text{NaCl}$  (хлорид натрия) (ГОСТ 4166–76) [3].

В данном исследовании производительность ( $Q$ ) электроалмазного шлифования определяли при постановке двухфакторного эксперимента. В качестве управляющих факторов использовались следующие технологические параметры: напряжение ( $U$ ), статическая нагрузка ( $P$ ), глубина резания ( $t$ ). Значения остальных технологических режимов обработки – зернистости, концентрации алмазов в алмазоносном слое круга – принимались постоянными и устанавливались на основании дополнительных экспериментов и рекомендаций [4]. Были установлены уровни и интервалы варьирования факторов, представленные в таблице 1:

Таблица 1 – Уровни факторов

Фактор	Кодовое обозначение	Независимые	Переменные
		Глубина резания $t$ , мм	Нагрузка $P$ , кг
		$X_1$	$X_2$

Основной уровень	0	1.5	8
Нижний уровень	-1	0.5	4
Верхний уровень	+1	2.5	12

После определения значимости коэффициентов, уравнения приняли вид:

$$Q=0,086+0,025X_1-0,002X_2+0,0104X_1^2-0,0262X_2^2+0,002X_1X_2$$

Для выявления зависимости параметра оптимизации от управляющих факторов рассматриваются сечения поверхности отклика при фиксированных, на средних значениях одного или нескольких факторов (Рисунок 2).

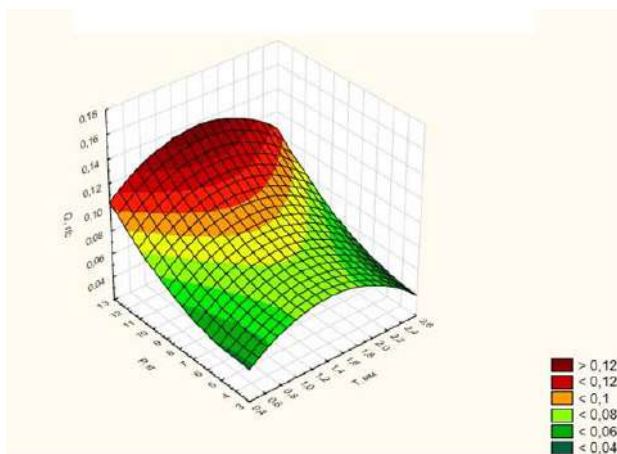


Рисунок 2 – Влияние глубины резания (t) и нагрузки (P) на производительность по массе (Q), при значении U = 10 В

Из проведённых экспериментов можно выявить, что максимальная производительность по массе (Q) равная 0,16 г/с достигается при следующих параметрах: нагрузка (P) = 12 кг, глубина резания (t) = 1,5 мм и напряжении (U) = 10 В.

Литература:

1. Толстов И.А., Зверев Л.И., Аршанский М.И., Третьяков М.А., Семиколенных М.Н. Наплавка и комбинированные методы обработки засыпных аппаратов доменных печей. – Москва: Изд-во Металлургия, 1987. – 151 с.
2. Красильников Б.А., Богаев А.А. Исследование производительности электроалмазной обработки твердого сплава ВК8 // Сборник научных трудов НГТУ.– 2007. – № 2(48). – 75–80
3. Анодное растворение аморфных сплавов / Рахимьянов Х.М., Красильников Б.А., Рахимьянов К.Х. // Материалы IV международного научно-практического семинара «Современные электрохимические технологии в машиностроении», 16-17 октября 2003 г. – Иваново, 2003. – С. 35–37.
4. Исследование производительности электроалмазной обработки жаропрочного сплава ЖС6 и твердого сплава ВК8 / Х.М. Рахимьянов, Б.А. Красильников, М.И. Никитенко, А.А. Богаев // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2007. – №3(36). – С. 8 – 10.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОКУСИРОВКИ  
И ОСЦИЛЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ЛУЧА НА СТРУКТУРУ  
И СВОЙСТВА СВАРНЫХ ШВОВ**

**И.В. Ситников, В.Я. Беленький, С.В. Варушкин, В.Я. Беленький**  
**Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет,  
г. Пермь, [stu459@mail.ru](mailto:stu459@mail.ru)**

*Вданной работе представлены результаты исследования влияния различной фокусировки и осцилляции электронного луча по различной траектории на структуру, и свойства сварных швов.*

*This paper presents the results of a study of the effect of different focusing and oscillations of an electron beam along a different trajectory on the structure and properties of welds.*

Зачастую использование технологий ЭЛС с применением статичного луча приводит к получению сварных соединений с рядом дефектов, присущих данному способу сварки, а именно пористость сварных соединений, пикообразованние в корневой части сварного шва, возмож-



ность возникновения холодных и горячих трещин, а так же неравномерность структуры по ширине сварного соединения.

В последнее время широко используются технологии ЭЛС с различными динамическими воздействиями на электронный луч, которые обеспечивают улучшенное формирование сварного шва и практически полное отсутствие дефектов. К таким динамическим воздействиям относятся осцилляция электронного луча по различным траекториям, расщепление электронного луча на несколько тепловых источников, модуляция тока и фокусировки. Применение таких технологических приемов способствует получению бездефектных сварных соединений с отсутствием пикообразования в корневой части сварного шва (колебаний глубины шва в продольном сечении), формированию однородной структуры сварных швов при сварке разнородных материалов, отсутствию пористости сварных швов при электронно-лучевой сварке [1-3].

В данной работе рассмотрен технологический прием ЭЛС с использованием осцилляции электронного луча по различным траекториям и различной фокусировки луча. Осцилляция – это колебательные движения. С помощью колебательных перемещений пучка появляется дополнительная возможность влиять на процесс сварки, а следовательно, и на образование шва. При этом пучок, обладающей неизменной удельной мощностью, последовательно воздействует на ряд точек в непосредственной окрестности центра сварки. В электронно-лучевой установке осцилляция осуществляется за счет отклоняющей системы, которая представляет собой одну или две пары пространственно-ориентированных катушек. При подаче на катушки постоянного тока получаем постоянное магнитное поле, которое будет отклонять электронный пучок на определенный постоянный угол. Если же подать на катушки переменный ток, то получим переменное магнитное поле, которое и создает колебания электронного пучка [4-5].

Таким образом, при сварке сталей и сплавов, склонных к образованию закалочных структур, для получения равномерной структуры сварного соединения, улучшения механических характеристик, избежание дефектов целесообразно применять осцилляцию электронного луча по различным траекториям.

Целью данной работы является оценка влияния фокусировки и осцилляции на структуру и свойства сварных швов, выполненных из стали 20Х3МВФ-Ш. В данной работе поставлены следующие задачи:

1. Исследовать влияния фокусировки электронного луча на структуру и микротвердость сварного соединения из стали 20Х3МВФ-ш.

2. Исследовать влияния типа развертки электронного луча на структуру и микротвердость сварного соединения из стали 20Х3МВФ-ш.

Сварка образцов производилась с использованием четырех различных технологических приемов:

- сварка статичным недофокусированным лучом;
- сварка статичным лучом острой фокусировки;
- сварка с использованием колебаний в виде двух линий с точкой ( II );
- сварка с X-образными колебаниями луча.

Выбор данных разверток электронного луча обуславливается тем, что для получения благоприятной структуры и свойств соединения требуется перемешивание и полное проплавление материала.

Для получения хорошего перемешивания и устранения корневых дефектов в данном случае наиболее благоприятным приемом осцилляции являются X-образные колебания. Они позволяют производить захват металла в более широких пределах по обе стороны от стыка, что не позволяет сделать другие основные типы разверток такие как круговая и продольная.

Сварка образцов электронным лучом с различной фокусировкой проводилась по режимам, указанным в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы сварки с недофокусированным и перефокусированным лучом.

Номер образца	Вид фокусировки	Ток фокусировки, мА	Ток луча, мА	Ускоряющее напряжение, кВ	Скорость сварки, мм/с
1	недофокусировка	790	3 <sup>6</sup>	60	5
2	перефокусировка	800	3 <sup>4</sup>	60	5

В результате сварки были получены два шва, их макрошлифы представлены на рисунке 1.

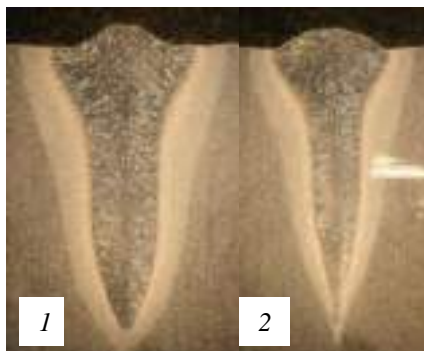


Рисунок 1 – Макрошлифы сварных швов выполненных:

1 –недофокусированным электронным лучом;

2 – острогофокусированным электронным лучом

При использовании недофокусированного луча увеличивается ширина шва и зоны термического влияния. При использовании острой фокусировки ширина шва и зоны термического влияния уменьшаются, однако корень шва имеет ярко-выраженную пикообразную форму, что является неблагоприятным фактором.

Исследование микроструктуры показало, что полученные сварные швы имеют неоднородную структуру по ширине и более равномерную по глубине. Микроструктура полученных сварных швов представлена на рисунках 2, 3.

Образование подобной неоднородной микроструктуры связано, по всей вероятности, с различной температурой кристаллизации и недостаточным временем пребывания сварочной ванны в жидком состоянии.

Полученная неоднородная структура сварного соединения является причиной неоднородности свойств, что наглядно видно на проведенных измерениях микротвердости по ширине и глубине шва в 3 различных участках: два участка по ширине шва, один по глубине.

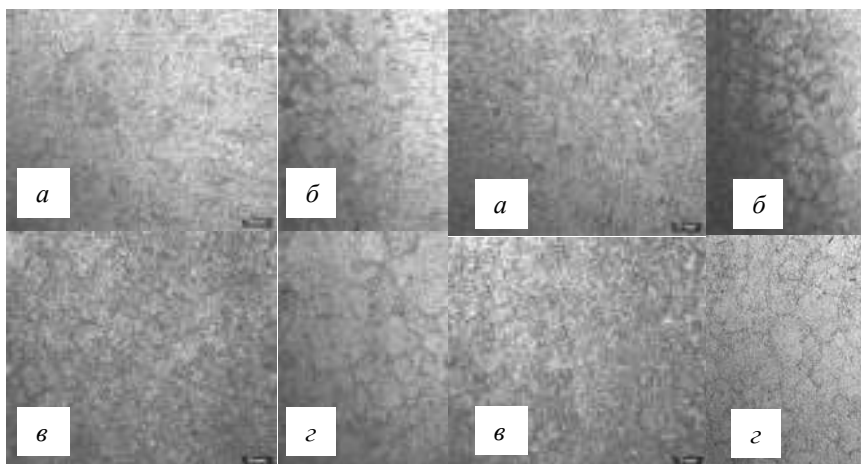


Рисунок 2 – Микроструктура сварного соединения №1: а – шов; б – линия сплавления; в – ЗТВ; г – основа + ЗТВ

Рисунок 3 – Микроструктура сварного соединения №2: а - шов; б – линия сплавления; в – ЗТВ; г – основа + ЗТВ

Из полученных результатов видно, что при сварке электронным лучом с острой фокусировкой ширина шва и зоны термического влияния уменьшаются. Однако при сварке расфокусированным лучом значения микротвердости по ширине шва более равномерные в сравнении со швом, сваренным с острой фокусировкой электронного луча.

Сварка образцов электронным лучом с различными типами осцилляции проводилась по режимам, указанным в таблице 2.

Таблица 2. Режимы сварки образцов с различными типами осцилляции электронного луча.

Но- мер образ- ца	Вид ос- цилляции	Ток фо- кусировки, мА	Т ок лу- ча, мА	Ускоря- ющее напряжение, кВ	Ско- рость сварки, мм/с
1		813	<sup>6</sup> 5	60	5
2	Х- образная	813	<sup>6</sup> 0	60	5

В результате сварки были получены два шва, их макрошлифы представлены на рисунке 4.

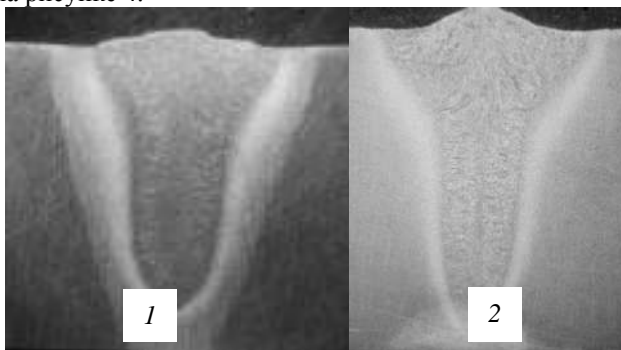


Рисунок 4 – Макрошлифы сварных швов выполненных: 1 – электронным лучом с разверткой в виде I I; 2 – электронным лучом с X-образной разверткой.

По макрошлифам полученных образцов видно, что при использовании развертки электронного луча в виде двух линий с точкой увеличивается ширина шва и зоны термического влияния. Корень шва меньше напоминает пикообразную форму в сравнении со швом сваренным статичным лучом. Также имеется более плавный переход от верхней части шва к его середине.

При использовании X-образной развертки ширина шва увеличивается незначительно, а зона термического влияния уменьшается.

Исследование микроструктуры показало, что полученные сварные швы также имеют неоднородную структуру по ширине и более равномерную по глубине, однако при замере микротвердости ее значения в тех же участках меньше чем микротвердость в шве, сваренном статичным лучом.

Применение развертки электронного луча снижает значения микротвердости в сварном соединении. Лучшим вариантом развертки является X-образная развертка электронного луча так как полученная геометрия сварного соединения является наиболее оптимальной.

Электронно-лучевая сварка стали 20Х3МВФ-ш с применением статичного луча не обеспечивает равномерной структуры шва. По результатам замера микротвердости металл шва имеет высокую твердость со значениями в среднем 500 НВ. Предположительно причиной этого является недостаточная интенсивность процессов перемешивания и недо-

статочное время пребывания сварочной ванны в расплавленном состоянии.

Применение разверток электронного луча при сварке стали 20ХЗМВФ-ш приводит к уменьшению микротвердости металла шва до значений 450 НV. Также применение разверток электронного луча улучшает геометрию сварного шва – более плавный переход от верхней части шва к средней, более округлая форма корня шва. Однако при использовании развертки в виде двух линий с точкой значительно увеличивается ширина шва и зона термического влияния. При использовании Х-образной развертки ширина шва увеличивается незначительно, а зона термического влияния уменьшается.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/787 от 21.12.2017 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ №18-08-01016 А.

#### Литература:

1. *Ольшанская Т.В., Саломатова Е.С.* Обзор современных способов управления электронным лучом при электронно-лучевой сварке // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2016. – Т.18. №4. – С. 169-187.
2. *Кайдалов А.А., Назаренко О.К.* Основные технологическиеприемы сварки электронным пучком // Автоматическая сварка. –1986. – № 4.– С. 51–58.
3. *Masny H.* Multi-beam technology in electron beam welding / Welding and Joining Institute. – 2006. – Vol. 34. – P. 1–4.
4. Влияние осцилляции электронного пучка на формирование структуры и свойства сварного шва / Т.В. Ольшанская, Д.Н. Трушников, В.Я. Беленький, Г.М. Младенов // Сварочное производство. – 2012. – № 11. – С. 13–18.
5. *Ситников И.В.* Применение осцилляции электронного пучка при электронно-лучевой сварке // Master`sJournal. – 2015. - №1. – С. 87-93.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОТВЕРСТИЙ В ИЗДЕЛИЯХ ИЗ АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

**А.Б. Смирнов, Р.М. Кадырбаев, К.Х. Рахимьянов**  
**Новосибирский государственный технический университет**  
**г. Новосибирск, andrei\_smirnov\_1996@mail.ru**

*В данной работе был предложен метод электрохимической размерной обработки для получения отверстий в изделиях из аморфных и нанокристаллических сплавов.*

*In this paper, a method of electrochemical dimensional processing for producing holes in products from amorphous and nanocrystalline alloys was proposed.*

Аморфные и нанокристаллические сплавы находят свое применение в электротехнической промышленности благодаря своими уникальными магнитными свойствами, обеспечивающими высокие эксплуатационные характеристики изделий [1, 2]. При этом рассматриваемые материалы характеризуются повышенными показателями коррозионной стойкости, прочности, а также твердости (10 – 11 ГПа). Так, в частности, применение аморфных и нанокристаллических сплавов в конструкциях кольцевых магнитопроводов позволяет добиться существенного снижения потерь на перемагничивание в сравнении с использованием в таких изделиях электротехнической стали.

Необходимо отметить, что особенность конструкции магнитопроводов заключается в чередовании слоев аморфной и нанокристаллической лент, толщиной 25 - 30 мкм, и диэлектрической органической связки. Задачей обработки является получение отверстий в таких изделиях. В силу своих высоких механических характеристик, обработка изделий из данных материалов лезвийными методами не представляется возможным.

Кроме того, при выборе метода обработки конструкций из аморфных и нанокристаллических сплавов необходимо принимать во внимание тот факт, что температура кристаллизации этих материалов ограничивается значениями 530 – 550 °С. Следовательно поиск возможных технологических методов необходимо вести среди тех, в которых отсутствует термическое воздействие на обрабатываемый материал. В противном случае, последний утратит свои уникальные магнитные свойства [3, 4].

Анализ литературных источников [5] показал, что имеется положительный опыт получения пазов в таких изделиях методом электроалмазного шлифования.

Как известно, электроалмазное шлифование является комбинированным методом, сочетающим в себе электрохимическое растворение материала, а также микрорезание зернами алмазного круга. При этом необходимо отметить, что основная часть припуска удаляется в результате электрохимического растворения. Кроме того, высокие показатели твердости обрабатываемого материала не оказывают существенного влияния на эффективность электрохимического растворения. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть возможность применения данного технологического метода для получения отверстий в изделиях, выполненных из аморфных и нанокристаллических сплавов.

#### Литература:

1. Стародубцев Ю. Н., Белозеров В. Я. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов. Екатеринбург: Издательство Уральского университета. 2002. 386 с.
2. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. М.: Металлургия. 1986. 176 с.
3. Рахимьянов К.Х. Влияние температуры отжига на структуру и твердость аморфных и нанокристаллических сплавов // Обработка металлов. Новосибирск. – 2007. – № 2 (35). – С. 14 -17.
4. Гойхенберг Ю.Н., Рошин В.Е., Ильин С.И. Особенности кристаллизации и формирования магнитных свойств аморфных сплавов при нагреве // Вестник ЮУрГУ. Челябинск. - 2016. – Т.16. № 3. – С. 134 - 142.
5. Рахимьянов К.Х. Электроалмазная обработка аморфных и нанокристаллических сплавов // Механики – XXI веку. VII Всерос. науч-техн. конф. с международным участием: сб. докладов. – Братск: ГОУ ВПО “БрГУ”, 2008. – С. 205–209.



## МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ВНЕШНЕГО ВИДА И ТОРЦЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЕТАЛЕЙ

**Е.В. Соколы, А.С. Верещагина**

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

*Рассмотрены методы контроля внешнего вида и торцевых поверхностей деталей визуальным способом и инструментальными измерениями. Определены положительные и отрицательные качества визуального контроля. Разделены по физическому принципу инструментальные измерения на механические, оптические, пневматические и электрические.*

*Methods of control of appearance and end surfaces of parts by visual method and instrumental measurements are considered. Positive and negative qualities of visual control are defined. The instrumental measurements are divided into mechanical, optical, pneumatic and electrical according to the physical principle.*

Построение контроля качества в производственных операциях является почти единственной целью всей отрасли, и считается очень важным. Отрасли по всему миру постоянно ищут новые технологии, которые помогли бы им улучшить свою продукцию. Экономически эффективные меры контроля качества позволяют компании сохранить конкурентоспособность на рынке.

Использование контроля качества, даёт уверенность в том, что требования к качеству будут выполнены. Контроль качества используется для проверки выполнения требований.

Контроль качества внешнего вида и торцевых поверхностей деталей может быть сплошным – проверка каждой единицы продукции и выборочным – проверка определенной части (выборки) из партии изделий.

Рассмотрим пример вероятности выявления отклонений внешнего вида деталей (рисунок 1), не менее 0,95 и допустимость перебраковки годных деталей не более 2%, следовательно, будем применять сплошной контроль.



Рисунок 1 - Таблетка ядерного керамического топлива

Виды выявляемых отклонений деталей:

- сколы, выкрашивания, отпечатки - на торцевой поверхности с выходом и без выхода на цилиндрическую поверхность и с выходом или без выхода на осевое отверстие, площадь одного дефекта не менее  $5 \text{ мм}^2$ ;
- отсутствие центрального отверстия.

Технологический процесс не обеспечивает достаточной стабильности заданных размеров и других параметров качества продукции; при неоднородности качества материалов или комплектующих изделий; после технологических операций, от которых в значительной мере зависят точность или другие качественные показатели изделия.

Контроль деталей и изделий может производиться визуальным способом или инструментальным измерением геометрических параметров.

Визуальный осмотр является одним из наиболее простых и эффективных методов, он позволяет нам определить отсутствие поверхностных дефектов. Значения показателей качества находят путём визуального анализа на основе имеющегося опыта. Поэтому точность и достоверность таких значений зависят от квалификации, навыков и способностей лиц, определяющих их. Он также предполагает использование различных технических средств, таких как лупа, микроскоп и т.д., повышающие разрешающие способности человека.

В свою очередь, контроль качества зависит от ряда субъективных обстоятельств, таких как острота зрения, переутомление или же недостаточные навыки работника. Эта работа является однотипной и монотонной, а также довольно трудоёмкой, что вызывает признаки быстрого утомления. Она занимает большое количество времени и подразумевает отдельный отдел рабочих занимающихся контролем деталей.

Инструментальные измерения по принципу действия могут быть механические, оптические, пневматические, электрические.

К механическим приборам относят линейки, штангенциркули, пружинные приборы, микрометрические и т. п. Как правило, механические приборы и инструменты отличаются простотой, высокой надежностью измерений, однако имеют сравнительно невысокую точность и производительность контроля.

Оптические приборы это окулярные микрометры, измерительные микроскопы, коллимационные и пружинно-оптические приборы, проекторы, интерференционные средства и т. д. Перспективностью таких приборов является наивысшая точность измерений. Однако их настройка и измерение требуют больших затрат времени, они являются довольно дорогостоящими.

Пневматические приборы — длинномеры. Этот вид приборов используется в основном для измерений наружных и внутренних размеров, отклонений формы поверхностей, конусов и т. д. Пневматические приборы имеют высокую точность и быстродействие. Но приборы этого вида в основном требуют индивидуальной тарировки шкалы с применением эталонов.

Электрические приборы. Они получают все большее распространение в автоматической контрольно-измерительной аппаратуре. Достигается высокая скорость быстрогодействия, возможностью документирования результатов измерений и комфортностью управления. Основным элементом электрических измерительных приборов является измерительный преобразователь (датчик), воспринимающий измеряемую величину и вырабатывающий сигнал измерительной информации в форме, удобной для передачи, преобразования и интерпретации.

Стабильность качества контрольных операций зависит от выбранного вида и метода контроля.

Производителя может удовлетворить лишь тот метод контроля, который в состоянии обеспечить предотвращение перебраковки годной детали и гарантии систематической сдачи продукции с первого предъявления.

#### Литература

1. Мак-Гоннейгль У. Испытания без разрушения. – М.: "Машиностроение", 1965. – 352 с.
2. Никитин В.А., Бойко С.В., Методы и средства измерений, испытаний и контроля: учебное пособие - 2-е изд. перераб. и доп. - Оренбург ГОУ ОГУ, 2004. - 462 с.

## РАЗРАБОТКА ЛАМПОВОГО ГЕНЕРАТОРА ДОННОГО СЛИВНОГО УСТРОЙСТВА ПОВЫШЕННОЙ НАДЕЖНОСТИ ДЛЯ ОСТЕКЛОВЫВАНИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

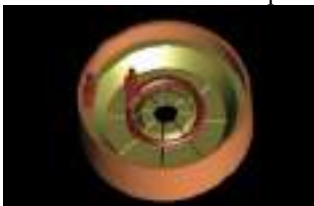
**В.А. Тоскунов, И.Н. Скриган, Д.А. Петров, А.П. Мартынов**  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)  
г. Санкт-Петербург, [toskunov\\_vyacheslav@mail.ru](mailto:toskunov_vyacheslav@mail.ru)

*В статье представлено описание конструкции разрабатываемого источника питания для активного гарнисажного сливного устройства индукционного типа, необходимого для слива расплава стекломассы.*

*The article describes the design of the power source being developed for an active skullcap induction-type drain device required for draining the molten glass mass.*

С развитием атомной энергетики возникла необходимость захоронения радиоактивных отходов (РАО). На современном этапе одним из наиболее перспективных и эффективных методов иммобилизации РАО является остекловывание методом индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ) [1, 2]. Целью работы являлась разработка лампового генератора для гарнисажного сливного устройства, представленного на рисунке 1.

Создание печей ИПХТ является сложной инженерной задачей, поскольку в них реализуются процессы синтеза стекла, гомогенизации и слива расплава. Согласно современной концепции построения установок остекловывания РАО методом ИПХТ [3] реализуется слив стекломассы, в основном обеспечиваемый активным сливным устройством гарнисажного индукционного типа, со своим источником питания от отдельного лампового генератора, частота которого на много выше частоты тока основного генератора печи.



а)



б)

Рисунок 1 – Донное сливное устройство а) – 3D-модель сливного устройства; б) – сливное устройство в работе

На основании проведенных исследований выявлены необходимые характеристики данного источника питания: его мощность, частота тока, глубина регулировки параметров. Наиболее близкими параметрами требуемого генератора являются: частота тока 13,56 МГц и 27,12 МГц и колебательная мощность от 15 кВт. Произведенные расчеты показали, что верхний диапазон частоты дает наилучший индукционный нагрев стекла в сливном устройстве для среднemasштабных печей ИПХТ. На рисунке 2 представлены возможные способы слива расплава печей ИПХТ. Индукционные печи с донным сливом расплава изображены на рисунке 3.

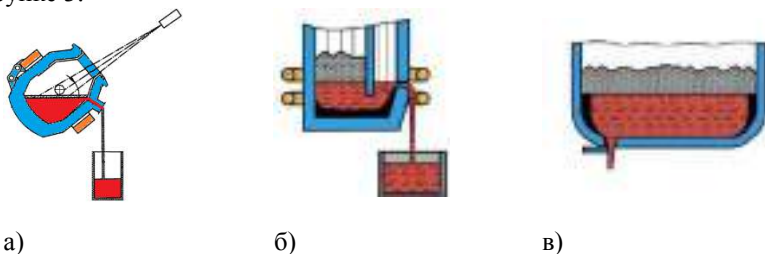


Рисунок 2 – Типы сливов расплава печей ИПХТ

а) – слив через носок; б) – боковой слив; в) – донный слив

В настоящее время требуются крупномасштабные плавители. Для их работы необходим ламповый генератор с частотой тока 13,56 МГц и колебательной мощностью 25 кВт. Поскольку подобное сочетание частоты тока и мощности источника не позволяют использовать транзисторные генераторы, данный генератор проектируется с использованием мощных генераторных ламп последнего поколения в металлокерамическом корпусе с магнитной фокусировкой электронного пучка.

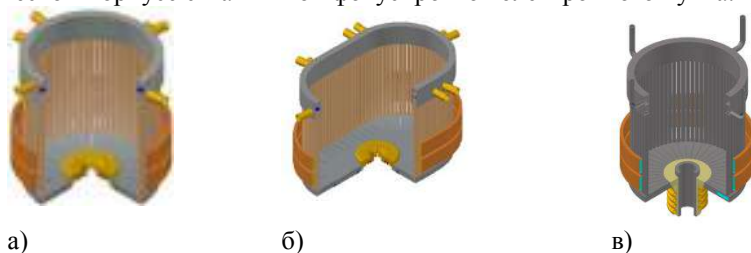


Рисунок 3 – Индукционные печи с донным сливом расплава:  
а), б) – с «холодным» сливным устройством; в) – с «горячим»  
сливным устройством

Генератор выполняется в виде шкафа, в котором в отдельном экранированном отсеке размещается блок генератора с генераторной лампой типа ГК-12А (рисунок 4). Вокруг лампы в непосредственной близости монтируются элементы высокочастотной части источника питания. Вблизи лампы устанавливается накальный трансформатор. Такое расположение накального трансформатора необходимо, чтобы предотвратить возникновение падения напряжения на длинной линии токоведущих кабелей между лампой и трансформатором. Помимо высокочастотных элементов в блоке генератора с генераторной лампой располагается анодно-блокировочный дроссель и анодно-разделительный конденсатор, которые разделяют пути следования постоянной и переменной составляющей анодного тока; блокировочный конденсатор, не пропускающий высокочастотную составляющую тока.



а)



б)



в)

Рисунок 4 – Конструктивное исполнение лампового генератора:

- а) – внешний вид источника питания; б) – генераторная лампа;  
в) – конденсаторная батарея

Колебательный контур, состоящий из конденсатора и индуктивности – один из ключевых элементов генератора, с его помощью создаются высокочастотные колебания, которые необходимы для технологического процесса. Индуктивность и емкость располагаются как можно дальше от стенок шкафа генератора. Это объясняется тем, что в процессе эксплуатации стенки шкафа сильно нагреваются в магнитном поле, размагничивая индуктивность колебательного контура. Оптимальным расстоянием между реактивными элементами контура принято считать расстояние, примерно равное диаметру индуктивности.

В связи с тем, что с ростом частоты глубина проникновения электромагнитной волны в деталь значительно уменьшается, при конструи-

ровании генератора используются трансформаторы без сердечников. Для обеспечения напряжений, находящихся в противофазе, на сетке и аноде лампы в конструкции генератора предусматриваются цепи обратной связи, для создания постоянного отрицательного смещения – цепь гридлика.

Особое внимание при создании высокочастотных источников питания стоит уделять системам защиты и водяного охлаждения. Для защиты питающей сети от высокочастотных составляющих тока в генераторе устанавливаются проходные конденсаторы. Предусматриваемая в разрабатываемом генераторе система водяного охлаждения должна иметь несколько отдельных ветвей: на тигель или сливное устройство, на индуктор, конденсаторную батарею и лампу.

Для реализации защиты элементов источника питания и индукционной системы от перегрева используются современные средства защиты, к которым относятся контроллеры и первичные датчики температуры, давления и расхода воды. Это необходимо для своевременного отключения источника питания в случае несоответствия значения параметров установкам или в случае возникновения аварийных ситуаций [2].

К настоящему времени в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» на кафедре ЭТПТ ведутся работы по сборке и монтажу такого нового источника питания. На данный момент собран шкаф генератора, изготовлен и смонтирован алюминиевый корпус для размещения в нем высокочастотных элементов, а также выполнен монтаж генераторной лампы типа ГК-12А с принудительным охлаждением анода и монтаж системы накала лампы). Осуществлено изготовление индуктора и конденсаторной батареи в алюминиевом корпусе, в котором выполнена установка шин фидера и вакуумных конденсаторов. Проводимая разработка является инновационной.

#### Литература:

1. Лопух Д. Б. Разработка технологии и оборудования для отверждения имитаторов радиоактивных отходов методом индукционной плавки в холодных тиглях. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. - ЛЭТИ. – Ленинград, 1987, 294 с.
2. Лопух Д. Б. Современные направления и новые результаты исследований индукционной плавки в холодном тигле. Журнал «Индукционный нагрев». - № 6. – 2008. - С. 27-37.
3. Лопух Д. Б. Обоснование новой российской концепции построения установки остекловывания радиоактивных отходов методом индук-

ционной плавки в холодных тиглях. Журнал «Вопросы радиационной безопасности», №2, 2009 с. 26-32.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАГРЕВА СТАРТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКИ СТЕКЛА В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ**

**В.А. Госкунов, И.Н. Скриган, Д.А. Петров, Д.Б. Лопух**  
**Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)**  
**г. Санкт-Петербург, [toskunov\\_vyacheslav@mail.ru](mailto:toskunov_vyacheslav@mail.ru)**

*В статье представлены результаты расчетных и экспериментальных исследований по индукционному нагреву стартовых колец нескольких типов с целью определения наиболее оптимальной формы кольца для осуществления более эффективного стартового нагрева.*

*The article presents the results of computational and experimental studies on induction heating of several types of starting rings in order to determine the most optimal ring shape for more efficient starting heating.*

Развитие атомной энергетики привело к тому, что на сегодняшний день проблемы утилизации радиоактивных отходов (РАО) имеют особое значение. Существует множество способов иммобилизации РАО, однако наиболее перспективным и эффективным является их остекловывание методом индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ). Для осуществления данного процесса необходимо проведение стартового нагрева шихты стекла сторонними источниками тепла [1, 2].

Широкое применение в качестве стартового материала для ИПХТ стекла получили металлические стартовые кольца. Подобный выбор в пользу колец из металла обусловлен возможностью их неоднократного использования для осуществления стартового нагрева, а также незначительным влиянием на химический состав стекла.

Существенное влияние на характеристики стартового нагрева оказывают геометрические параметры кольца, неправильный выбор которых может привести к значительному увеличению времени стартового нагрева или к неудачному результату, что в условиях дистанционного управления установкой значительно увеличивает затраты на её эксплуатацию. В связи с этим вопрос выбора наиболее оптимальной формы и



размера кольца для проведения более эффективного стартового нагрева остается актуальным.

Исследование нагрева стартовых металлических колец для индукционной плавки стекла в холодном тигле проводились в лаборатории ИПХТ на кафедре ЭТПТ в СПбГЭТУ «ЛЭТИ».

В рамках исследования выполнено 3D-математическое моделирование процесса нагрева стартовых материалов, а также проведена серия экспериментов с использованием изготовленных колец нескольких типов: «цилиндр», «ромашка», «зигзаг» и «смешанное». Варианты стартовых колец представлены на рисунке 1.

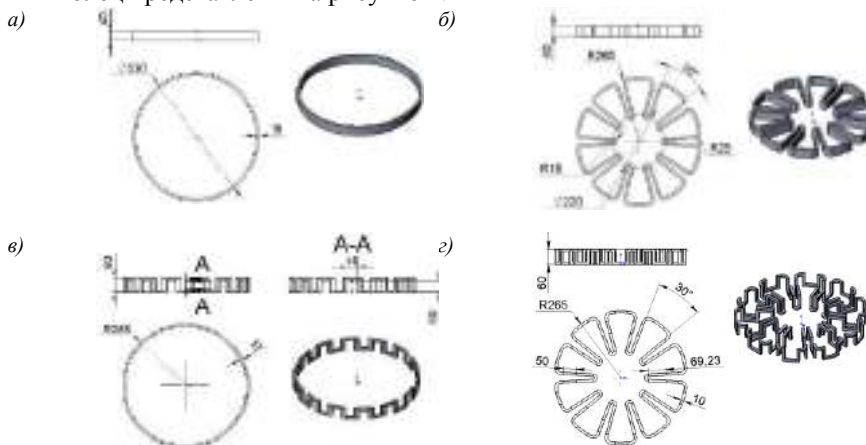


Рисунок 1 – Варианты стартовых колец: а) – цилиндр, б) – ромашка, в) – зигзаг, г) – смешанное

При выполнении математического моделирования использовалась электромагнитная 3D-модель нагрева колец из нержавеющей стали, геометрические параметры которых представлены на рисунке 1, в охватывающем двухвитковом индукторе с внутренним диаметром 400 мм на частоте тока 440 кГц и активной мощностью, подведенной к индуктору, равной 20 кВт. Распределение источников тепла представлено на рисунке 2.

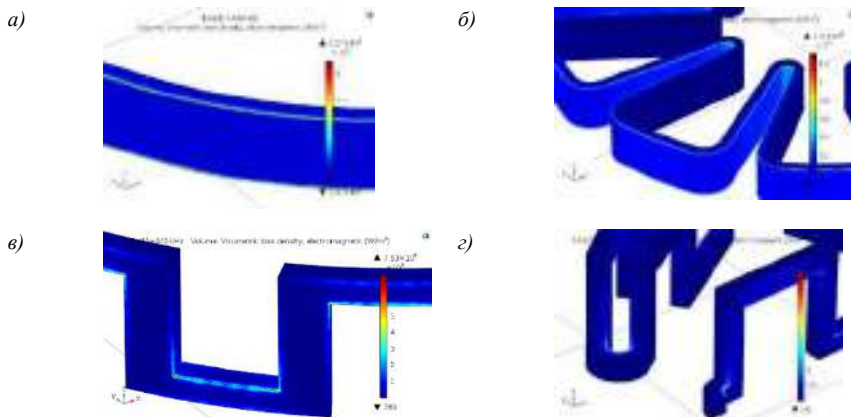


Рисунок 2 – Распределение источников тепла: а) – цилиндр, б) – ромашка, в) – зигзаг, г) – смешанное

Исследуемые варианты стартовых колец имеют разную площадь поверхности, длину и магнитную связь с индуктором, в связи с чем невозможно заранее установить совокупное влияние всех факторов на температуру колец.

Стартовые кольца типов «цилиндр» и «ромашка» наиболее просты в изготовлении. Однако, данные варианты колец имеют наименьшие значения площади теплоотдающей поверхности и обладают меньшим активным сопротивлением по сравнению с кольцами двух других типов.

Кольца типов «зигзаг» и «смешанное» обладают большим активным сопротивлением за счет увеличения длины провода кольца. Кроме того, нагрев стекла в глубину и по высоте стартовой ванны расплава при использовании стартовых колец данного типа должен осуществляться значительно лучше, однако, площадь теплоотдающей поверхности этих колец значительно выше.

В таблице 1 представлено сравнение электрических параметров рассчитанных вариантов индукционных систем с различными стартовыми кольцами. Из результатов 3D-математического моделирования видно, что стартовое кольцо типа «цилиндр» нагревается значительно лучше трёх других вариантов, поскольку индукционная система с кольцом данного типа обладает наименьшим значением индуктивности, что свидетельствует о наилучшей магнитной связи кольца данного типа с индуктором.

Таблица 1 – Сравнение электрических параметров индукционных систем

Вариант стартового кольца	Цилиндр	Ромашка	Зигзаг	Смешанное
Индуктивность системы $L_1$ , мГн	3,13	3,29	3,18	3,62
Активная мощность в индукторе $P_{\text{инд}}$ , кВт	4,20	4,40	3,40	3,72
Активная мощность в кольце $P_{\text{кольца}}$ , кВт	15,80	15,60	16,60	16,28
Электрический КПД индуктора $\eta$ , %	79,0	78,0	83,0	81,4
cosφ индуктора	0,0046	0,0047	0,0061	0,0042
Напряжение на индукторе $U_1$ , кВ	6,11	6,22	5,37	6,91
Действующее значение тока индуктора $I_1$ , А	706,54	684,31	610,42	691,00
Среднее значение удельной поверхностной мощности, выделяемой в кольце $P_{\text{кольца}}/S_{\text{кольца}}$ , Вт/см <sup>2</sup>	24,31	3,78	11,50	4,87

Стартовое кольцо типа «зигзаг» является вторым по эффективности. Кольцо данного типа имеет большее активное сопротивление, большую индуктивность и худшую магнитную связь по сравнению с предыдущим вариантом. Значительно хуже проявили себя стартовые кольца типов «ромашка» и «смешанное».

Сравнивая два наилучших варианта стартовых колец типа «зигзаг» и «цилиндр» можно отметить, что при одинаковом поперечном сечении колец лучшая магнитная связь с индуктором и большее среднее значение удельной поверхностной мощности, выделяемой в кольце, определяют наилучший нагрев кольца типа «цилиндр».

Для экспериментального исследования в качестве источника питания использовался высокочастотный ламповый генератор ВЧИ 11 – 60/1.76, медный двухвитковый индуктор с внутренним диаметром 400 мм и яркостной пирометр с установленным коэффициентом черноты 0.78.

При выполнении эксперимента рассмотрению подвергался процесс индукционного нагрева стартовых колец из проволоки углеродистой стали

диаметром 5 мм в трёх исполнениях: «цилиндр», «ромашка» и «зигзаг». С целью определения влияния на характеристики нагрева стартовое кольцо типа «цилиндр» было изготовлено в двух исполнениях: с диаметром поперечного сечения 5 мм и 16 мм. Внешний вид изготовленных стартовых колец в процессе нагрева представлен на рисунке 3.

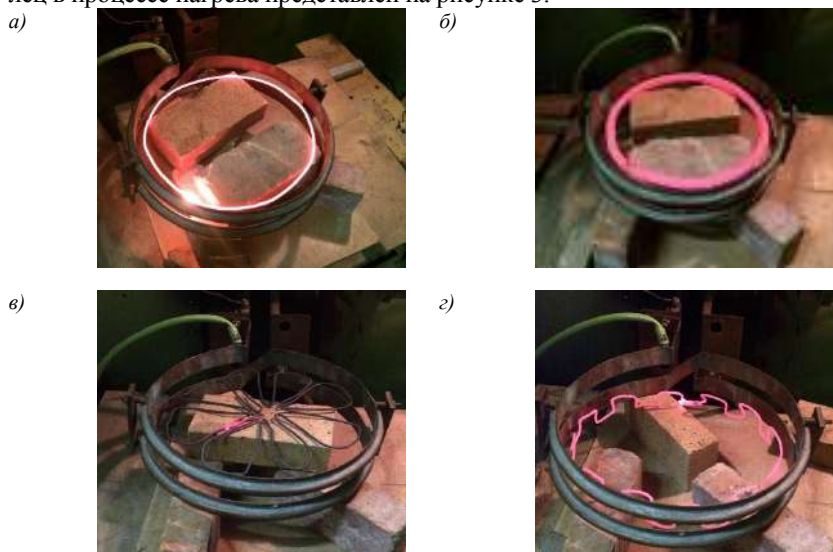


Рисунок 3 – Внешний вид стартовых колец в процессе нагрева: а) – цилиндр с диаметром поперечного сечения 5 мм, б) – цилиндр с диаметром поперечного сечения 16 мм, в) – ромашка, г) – зигзаг

Результаты измерений и расчетов, полученные в ходе выполнения экспериментальной части исследования отражены в таблице 2. Критерий оценки под номером 7 характеризует объем расплава стекла вокруг кольца и рассчитан при условии образования расплава по толщине от наружных размеров кольца, равной 1 см. Приведенная мощность излучения от кольца характеризует отношение мощности излучения кольца того или иного типа к мощности излучения кольца типа «цилиндр» с диаметром поперечного сечения 5 мм.

Результаты математического моделирования и данные, полученные в ходе выполнения физических экспериментов отлично согласуются между собой, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Таблица 2 – Результаты измерений

Наименование параметра	Цилиндр D = 5 мм	Цилиндр D = 16 мм	Ромашка	Зигзаг
Напряжение на аноде генераторной лампы, кВ	9,52	9,53	9,55	9,53
Ток анода генераторной лампы, А	0,98	1,29	1,08	1,09
Напряжение на индукторе, кВ	4,50	4,03	5,54	5,29
Ток индуктора, А	275	272	274	277
Коэф. мощности индуктора, приведенный к наименьшему значению	1,1004	1,1639	1	1,0286
Максимальная температура кольца, °С	1100	950	> 900	911
Объем расплава вокруг кольца, см <sup>3</sup>	2287	7318	5207	2940
Приведенная мощность излучения	1	2,02	> 0,53	0,55

В результате проведенного исследования установлено, что:

✓ Наименее предпочтительным является использование стартового кольца типа «ромашка» и «смешанное», поскольку для обеспечения необходимой температуры колец данного типа требуется наибольшее напряжение на индукторе.

✓ Значительного улучшения характеристик стартового нагрева удалось достигнуть при использовании кольца типа «зигзаг» благодаря лучшей магнитной связи с индуктором.

✓ Наиболее предпочтительным оказалось использование стартового кольца в виде простого круга (типа «цилиндр»). «Цилиндр» обладает

наилучшей магнитной связью с индуктором и наибольшим средним значением удельной поверхностной мощности, выделяемой в кольце, не смотря на наименьшее электрическое сопротивление, обусловленное малой длиной пути протекания тока.

✓ Увеличение диаметра поперечного сечения кольца типа «цилиндр» привело к уменьшению температуры кольца, однако, при этом, значительно увеличился объем стартовой ванны расплава стекла.

✓ Сложная конфигурация колец «ромашка», «зигзаг» и «смешанное» в процессе нагрева может привести к тому, что, деформируясь под воздействием высоких температур, «лепестки ромашки» или «зубья зигзага» могут касаться друг друга с образованием дуговых разрядов, вызывающая локальный перегрев и, как следствие, разрушение конструкции, отдельные части которой способны замкнуть донные секции тигля, что, в свою очередь, приведет к существенному снижению эффективности нагрева стекломассы и нарушению технологического процесса в целом.

#### Литература:

1. Петров Ю.Б. Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1983. 104 с.

2. Лопух Д. Б. Разработка технологии и оборудования для отверждения имитаторов радиоактивных отходов методом индукционной плавки в холодных тиглях. Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. - ЛЭТИ. – Ленинград, 1987, 294 с.

3. Лопух Д.Б., Вавилов А. В., Мартынов А.П., Роуч Д.А., Ричардсон Д.Г. Исследование электрических характеристик параметров индукционной плавки в холодном тигле / Д.Б. Лопух и др. // Индукционный нагрев. –2010. –№2, СПб, с. 20-31.

4. D. Lopukh, I. Skrigan, A. Vavilov, A. Martynov. “The Research and Development of Innovative Cold Crucible Induction Melter for Vitrification of High-Level Waste Containing Noble Metals”, in Proc. of the 2018 IEEE, ElConRusNW 2018. Saint Petersburg, 2018, pp. 481–488. ISBN 978-1-5386-4339-6.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПРОШИВКИ ОТВЕРСТИЙ МАЛОГО ДИАМЕТРА В ДЕТАЛЯХ, ВЫПОЛНЕННЫХ ИЗ ТВЁРДОГО СПЛАВА

**А.А. Украинцева, С.И. Василевская, Х.М. Рахимьянов**  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [ukrainceva.2014@stud.nstu.ru](mailto:ukrainceva.2014@stud.nstu.ru)

*В работе представлены расчёты предельно достижимых глубин отверстий малых диаметров в деталях, выполненных из твёрдого сплава в условиях электрохимической обработки.*

*In work calculations of maximum permissible depths of openings of small diameters in the details made of solid alloy in the conditions of electrochemical processing are presented.*

Твёрдые сплавы широко используются в современном производстве. Они эффективно применяются в инструментальной промышленности для производства износостойких подшипников, а также для изготовления фильер, форсунок. Наиболее важным элементом этих деталей являются отверстия малых диаметров ( $\approx 1$  мм), которые сложно получить механическим путём. Исходя из этого, наилучшим методом получения малых отверстий является электрохимическая прошивка.

При электрохимической обработке значимую роль представляют: электролит, значения технологического напряжения и межэлектродного зазора [1].

*Электролит.* В настоящих исследованиях использовался электролит  $Na_2SO_4$  – водный раствор сульфата натрия. Данный раствор широко используется в практике электрохимической обработки. Концентрация электролита составляла 15%.

*Напряжение.* Значения напряжения ( $U$ ) составляли - 5В, 10В, 15В, 20В. Напряжение  $U=5$ В является минимальным, так как при ещё более меньшем напряжении обработка происходит очень медленно, либо вообще не происходит. Выше 20В возможен электрический пробой электродов в зазоре, что нежелательно [1].

*Межэлектродный торцевой зазор.* Для прошивки малых отверстий следует использовать небольшие зазоры, (до  $\Delta_T=0,1$  мм). Минимальный торцевой зазор равен  $\Delta_T=0,025$  мм, при уменьшении зазора происходит облитерация.

Скорость электрохимического растворения металлических материалов при электрохимической размерной обработке можно определить по формуле [2]:

$$V_{\text{эx}} = \frac{\chi \cdot U \cdot \gamma \cdot \eta}{\Delta_r \cdot \rho \cdot 60}, \text{ [мм/мин]} \quad (1)$$

где,  $\chi$  - электрохимический эквивалент ( $\chi_{\text{Вкв}} = 1,11 \text{ Г/а} \cdot \text{ч}$ );  $U$  - напряжение;  $\gamma$  - удельная электропроводность ( $\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,0886 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ );  $\eta$  - выход по току ( $\eta = 45\%$ );  $\Delta_r$  - торцевой зазор;  $\rho$  - плотность материала ( $\rho_{\text{Вкв}} = 14,35 \text{ Г/см}^3$ ).

На рисунке 1 представлена область режимных параметров (график зависимости скорости от межэлектродного торцевого зазора для напряжений 5В, 10В, 15В, 20В):

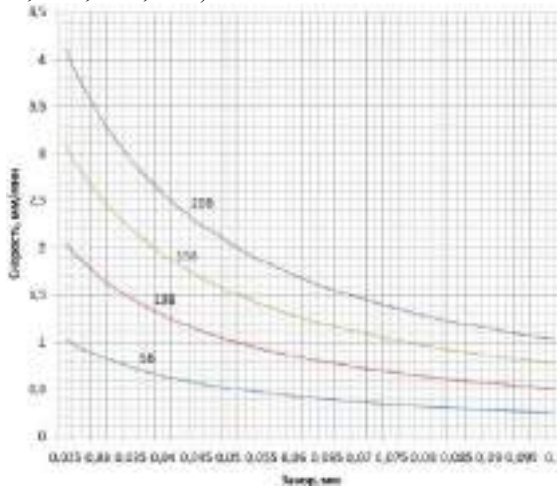


Рисунок 1 – График зависимости скорости электрохимического растворения от межэлектродного торцевого зазора

В условиях самоустанавливающегося характера электрохимической размерной обработки скорость анодного растворения будет равна подаче относительного движения электродов. Для стабильного протекания процесса электрохимической обработки необходимо удалять продукты электрохимических реакций из зоны обработки. Это возможно в условиях движущего потока электролита, оптимальную скорость которого можно определить по зависимости [3]:

$$V_{\text{опт}} = 4 + 0,6 \cdot S^2, \quad (2)$$

где  $S$  - подача катода-инструмента.



Для определения возможности электрохимической прошивки отверстий малого диаметра в деталях из твердого сплава, а именно ВК8, далее приведен пример расчёта.

Для получения малых диаметров отверстий, требуется малый диаметр катода-инструмента. Прошивка отверстия происходит с внутренним подводом электролита. В качестве катода-инструмента использовалась игла с наружным диаметром  $D = 0,46$  мм и внутренним диаметром  $d = 0,26$  мм.

Следует отметить, что при течении по межэлектродному зазору жидкости происходят потери давления. На рисунке 2 представлена схема электрохимической обработки с обозначением сечений, скоростей и диаметров:

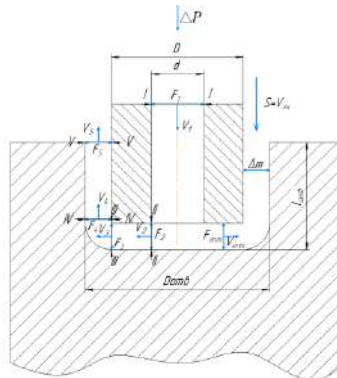


Рисунок 2 – Схема электрохимической обработки

По условиям неразрывности потока можно определить скорость движения электролита  $V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_{\text{опт}}$  в каждом сечении гидравлического тракта  $F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_{\text{опт}}$  по формуле:

$$V_{\text{опт}} \cdot F_{\text{опт}} = F_1 \cdot V_1 = F_2 \cdot V_2 = F_3 \cdot V_3 = F_4 \cdot V_4. \quad (3)$$

Для нахождения  $V_{\text{опт}}$  применяется зависимость (2).

Для определения предельно достижимых глубин прошивки отверстия при определенных значениях режимных параметров в качестве исходных данных выбраны значения:  $U = 20$  В,  $\Delta_t = 0,1$  мм – максимальный межэлектродный торцевой зазор,  $\Delta_t = 0,025$  мм – минимальный межэлектродный торцевой зазор,  $S_{\Delta_{t\max}} = 1,028$  м/с,  $S_{\Delta_{t\min}} = 4,112$  м/с,  $D = 0,46$  мм,  $d = 0,26$  мм, избыточное давление  $P = 1$  МПа.

На боковую поверхность катода-инструмента нанесён электроизоляционный слой, предполагается, что его толщина несоизмеримо мала по

сравнению с величиной бокового межэлектродного зазора, а электроизоляционные свойства обеспечены [4].

Движение потока электролита вдоль гидравлического тракта при электрохимической прошивке отверстий сопровождается общей потерей избыточного давления из-за наличия местных сопротивлений, обусловленных изменением сечения потока электролита, его поворотов, а так же трения жидкости по ходу движения. Расчёт потерь давления на местных сопротивлениях гидравлического тракта в общем случае определяется зависимостью Вейсбаха :

$$\Delta P_i = \epsilon_i \cdot \frac{\rho \cdot V_i^2}{2}, \quad (5)$$

где  $\epsilon_i$  - коэффициент местного сопротивления;  $\rho$  - плотность жидкости;  $V$  - скорость движения потока электролита.

Сумма гидравлических потерь равна избыточному давлению электролита на входе в гидравлический тракт и при дальнейшем движении катода-инструмента создаются условия нарушения стабильности электрохимического процесса, за счёт не соблюдения скоростного режима прокачки электролита в зоне анодного растворения ( $V_{эл} < V_{опт}$ ). Сумма потерь определяется по формуле :

$$\sum \Delta P = \Delta P_{i_1} + \Delta P_{i_2} + \Delta P_{i_3} + \Delta P_{i_4} + \Delta P_{i_5} + \Delta P_{i_6}. \quad (6)$$

По результатам расчётов найдена длина используемого катода-инструмента  $l_{кат}=106,2$  мм (при этом его длина составляла  $l_{отв}+5$ мм), получена максимальная глубина обработки отверстия  $l_{отв}=101,2$  мм на торцевом межэлектродном зазоре  $\Delta_T=0,1$  мм и соответственно минимальная глубина отверстия  $l_{отв}=27,4$  мм на зазоре  $\Delta_T=0,025$  мм.

В результате расчётов выявлено, что на определенной стадии электрохимической прошивки отверстий в материалах из твердого сплава достигается предельная глубина обработки.

#### Литература:

1. *И.И. Мороз* Электрохимическая размерная обработка металлов. – М.: Машиностроение, 2009. – 279 с.
2. *Артамонов Б.А., Вишицкий А.Л., Волков Ю.С., Глазков А.В.* Размерная электрическая обработка металлов – М.: Высшая школа, 1978. – 336 с.
3. *Черепанов Ю.П., Самецкий Б.И.* Электрохимическая обработка в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1972. – 117 с.
4. *Рахимьянов Х. М., Василевская С. И., Рахимьянов К. Х.* Особенности электрохимической прошивки малых отверстий изолированным

катодом-инструментом = Providing the Forming Accuracy During the Electrochemical Deep Hole Drilling of a Small Diameter by the Cathode – Tool with a Complete Electro – Isolating Coating // Актуальные проблемы электронного приборостроения (АПЭП–2018) = Actual problems of electronic instrument engineering (APEIE–2018) : тр. 14 междунар. науч.-техн. конф., Новосибирск, 2–6 окт. 2018 г. : в 8 т. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2018. – Т. 2. – С. 118-121. - 45 экз. - ISBN (NSTU) 978-5-7782-3614-1.

## **ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ПАРАМЕТРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА**

**А.А. Харитонов, А.С. Верещагина**

**Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, andrey.hharitonov@yandex.ru**

*Рассмотрены вопросы повышения эффективности технологического процесса, связанные с инструментальным обеспечением, а также производительностью механической обработки.*

*The issues of improving the efficiency of the technological process, related to the tool, as well as the productivity of mechanical processing are considered.*

Технологический процесс является частью производственного процесса изготовления деталей, поэтому его характеристики напрямую влияют на экономическую прибыль предприятия. Большое количество показателей могут влиять на сам технологический процесс, как положительно, так и отрицательно. Но показатели можно контролировать и корректировать.

Проведенный анализ методов получения заготовки для детали «Корпус» [1,2], позволяет производить заготовки литьем под давлением, что даст минимальные припуски на механическую обработку. Также, анализ технологического процесса, позволил провести оптимизацию станочного и инструментального обеспечения.

Это в свою очередь, дает возможность не только использовать более производительный инструмент и оборудование, но и корректировать некоторые показатели, которые оказывают влияние на весь технологический процесс в целом. К таким показателям относятся: скорость реза-

ния, подача инструмента, стойкость инструмента, жесткость оборудования и т.д.

Использование инструмента ведущих производителей, позволяет увеличить скорость резания в 2 раза, что способствует сокращению времени на обработку.

Была разработана программа для обработки фрагмента детали «Корпус» и последующее изготовление этого фрагмента с использованием альтернативного инструмента и скорректированных режимов, а именно: отверстия диаметром 9 мм и 8,5 мм на скорости 100 м/мин, канавка и сквозной карман 350-400 м/мин. Результат обработки представлен на рисунке 1.

Корректировка инструментального обеспечения позволила назначить новые режимы на фрезеровании и сверлении. Инструмент способствует увеличению скорости более чем в 2 раза. В результате обработки, время на изготовление фрагмента уменьшилось с 35 минут до 20 минут.



Рисунок 1- Фрагмент детали «Корпус»

В последствие, был проведен контроль шероховатости обработанных поверхностей, с помощью профилографа-профилометра 252, представленного на рисунке 2. Значение шероховатости обработанной поверхности уменьшилась для канавки и отверстий по сравнению с существующей в настоящее время технологией обработки более чем в 4 раза, а для сквозного кармана не изменилась.



Рисунок 2-Профилограф-профилометр 252

Таким образом, замена режущего инструмента, способствует повышению производительности механической обработки, а также снижению шероховатости обработанной поверхности за счет улучшения режущих характеристик инструмента.

Литература:

1. Верещагина А.С., Иванова М.В., Харитонов А.А. Обоснование выбора метода получения заготовки детали «корпус» // Актуальные проблемы в машиностроении- 2018. - Том 5 №3-4- с. 15-19.

2. Верещагина А.С., Иванова М.В., Харитонов А.А. Повышение эффективности технологического процесса путем оптимизации заготовок/ А.А. Харитонов, М.В. Иванова // НАУКА И ИННОВАЦИИ XXI ВЕКА.- 2017-Том 1- с. 116-118.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДОГО СПЛАВА T15K6 В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 10% NaCl**

**Н.А. Шеремет, Г.А. Зотов, Д.А. Погребняк, Р.М. Кадырбаев  
Новосибирский государственный технический университет,  
г. Новосибирск, [nikolai-sheremet98@mail.ru](mailto:nikolai-sheremet98@mail.ru)**

*Рассматриваются особенности электрохимического растворения твердого сплава T15K6 в водном растворе NaCl. Приведен график поляризационных ис-*

*следований растворения материала. Установлены области пассивации и активации поверхности образца при потенциодинамическом методе.*

*The features of the electrochemical dissolution of the solid alloy T15K6 in an aqueous solution of NaCl are considered. A graph of polarization studies of the dissolution of the material. The areas of passivation and activation of the sample surface were determined using the potentiodynamic method.*

В настоящее время для производства режущего инструмента широко применяют твердые сплавы. Одним из таких материалов является титановольфрамовый сплав Т15К6, состоящий из карбидов вольфрама и титана, цементированных кобальтом. Сплав нашел широкое применение при изготовлении токарных резцов, резьбонарезного инструмента и фрез.

Для достижения заданной точности размеров и формы режущего инструмента требуется их финишная обработка. Одним из возможных методов обработки высокопрочных материалов является электроалмазное шлифование, которое хорошо зарекомендовало себя при обработке твердых сплавов и быстрорежущих сталей, благодаря совмещению процессов электрохимического растворения обрабатываемого материала с процессами механического резания [1, 2]. Производительность шлифования и качество обработанной поверхности значительно зависят от особенностей электрохимического растворения материала в выбранных составах электролитов. В связи с этим для эффективного применения электроалмазного шлифования при обработке твердого сплава Т15К6 необходимо изучить характер электрохимического растворения сплава в различных составах электролита.

Для определения характера электрохимического растворения твердого сплава Т15К6 использовался потенциодинамический метод исследования, позволяющий установить зависимость плотности тока от потенциала анода. Поляризационные исследования проводились на потенциостате П-5827М. Развертка потенциала в исследованиях осуществлялась от 0 до 8 В со скоростью 0,1 В/с. В качестве материала электрода сравнения использовалась платина, а вспомогательного электрода – медь. Образцы, площадью поперечного сечения 1 мм<sup>2</sup>, устанавливались в эбонитовые оправки и заливались эпоксидной смолой ЭДП-8 ГОСТ 10587-84 [3]. Для процесса электроалмазного шлифования наибольшее распространение получили растворы нейтральных солей. В связи с этим для проведения поляризационных исследований был выбран водный раствор нейтральной соли NaCl 10% концентрации.

На рисунке 1 представлены результаты поляризационных исследований электрохимического растворения твердого сплава Т15К6 в растворе 10% NaCl. Полученные данные свидетельствуют о том, что в диапазоне потенциалов от  $\varphi=0$  до  $\varphi=1$  В растворение не происходит. При дальнейшем увеличении потенциала от  $\varphi=1$  до  $\varphi=6,5$  В наблюдается интенсивный рост плотности тока, что свидетельствует об активном растворении материала. В области от  $\varphi=6,5$  до  $\varphi=8$  В наблюдается пассивация поверхности, при максимальной плотности тока  $i=13$  А/см<sup>2</sup>. Вероятно, это связано с образованием окисной пленки, препятствующей дальнейшему растворению металла [4].

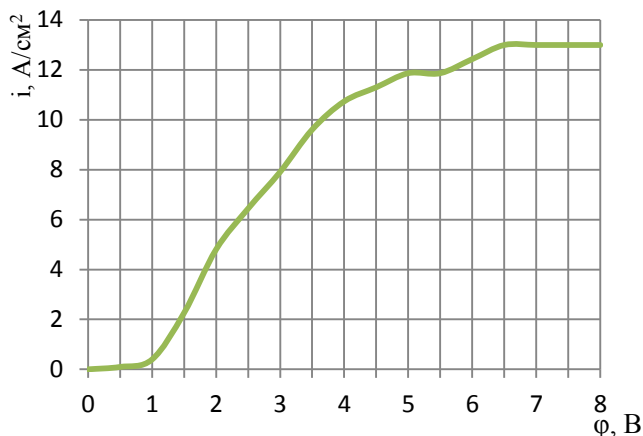


Рисунок 1 – Поляризационная кривая электрохимического растворения сплава Т15К6 в 10% растворе NaCl

Для электроалмазного шлифования предпочтительны пассивирующие электролиты, способствующие образованию окисной пленки, которая препятствует растворению материала вне зоны обработки [2]. Таким образом, 10% водный раствор хлорида натрия рекомендуется для электроалмазного шлифования сплава Т15К6.

#### Литература:

1. Рахимьянов Х.М. Современные электрофизические технологии в машиностроении // Инновации в машиностроении (ИнМаш – 2017): сборник трудов VIII Международной научно-практической конференции, 28-30 сент. 2017 г. – Новосибирск, 2017. – С. 266-276.

2. Электроалмазное шлифование твердого сплава ВК8 / Б.А. Красильников, М.И. Никитенко, К.Х. Рахимьянов, Х.М. Рахимьянов // Обработка металлов. – 2010. – № 3(48). – С. 8-13

3. Электрохимическое растворение покрытий из порошковых материалов / Рахимьянов Х.М., Красильников Б.А., Янпольский В.В., Никитенко М.И., Моисеенко А.Н. // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты), 2011. - №2. – С. 3 -5.

4. Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики. Монография / О.И. Невский, В.М. Бурков, Е.П. Гришина, Е.Л. Гаврилова, А.В. Балмасов, А.В. Носков, М.Г. Донцов. - ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново. - 2006. - 282 с.



## СОДЕРЖАНИЕ

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

#### Секция ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ, БИОЛОГИЧЕСКИХ И ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ; ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Азарьева А.А., Жуков В.И.	Новосибирск	3
Алексеев Д.В., Матейшина Ю.Г.	Новосибирск	7
Баженова Р.А., Жуков В.И.	Новосибирск	9
Бащенко С.С., Крутский Ю.Л.	Новосибирск	12
Брестер Ю.С., Смирнова М.Ю., Брестер А.Е.	Новосибирск	15
Бутько А.С., Жуков В.И., Рахиянов Х. М.	Новосибирск	19
Васильева Е.С., Абизяева А.В., Синицын Д.А., Пыжов А.М.	Самара	23
Виноградова Т.С., Апарнев А.И., Логинов А.В., Афонина Л. И.	Новосибирск	26
Гайдамака А.А., Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н.	Новосибирск	29
Дубровская М.В., Крутский Ю.Л.	Новосибирск	31
Евдокименко И.А., Кончакова В.О., Лобанов П.Д.	Новосибирск	35
Какаулин С.В., Езендеева Д.П., Гордиенко М.Р., Кабардин И.К.	Новосибирск	37
Карасева С.А., Ботвин В.В., Филимошкин А.Г.	Томск	40
Кисорец Е.Л., Крутский Ю.Л.	Новосибирск	44
Комаров В.В., Меженкова Т.В.	Новосибирск	47
Кудряшова А.Н., Мацейчик И.В., Корпачева С.М.	Новосибирск	49
Кузнецова В.Р., Лобяк Е.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.	Новосибирск	54
Левин Т.А., Семушев К.В., Турло Е.М.	Новосибирск	56

Логинов А.В., Апарнев А.И., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	58
Ложкина Е.А., Барабанов А.А.	Новосибирск	60
Мальбахова И.А., Улихин А.С., Титков А.И.	Новосибирск	62
Михайловская А.В., Мызь С.А., Кузнецова С.А., Шахтшнейдер Т.П.	Новосибирск, Красноярск	65
Мозгунова Е.А., Светлов Ф.В., Турло Е.М., Бушуева Е.Г.	Новосибирск	69
Наливайко К.А., Титова С.М., Скрипченко С.Ю.	Екатеринбург	73
Насырбаев А.Р., Погорелова С.О., Сивков А.А.	Томск	76
Никитёнок О.В., Баннов А.Г.	Новосибирск	80
Нуруллина П.В., Перминова Л.В.	Новосибирск	82
Пасынкова А.В., Попов М.В.	Новосибирск	87
Писаренко В.В., Афонина Л.И.	Новосибирск	90
Потапенко В.В., Бессуднова Е.Л., Микенас Т.Б.	Новосибирск	93
Светлов Ф.В., Мозгунова Е.А., Бушуева Е.Г., Турло Е.М.	Новосибирск	97
Сви́рский И.А., Смирнов А.Л., Рычков В.Н.	Екатеринбург	100
Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф.	Новосибирск	102
Спиридонова И.В., Крутский Ю.Л.	Новосибирск	103
Сурмина М.А., Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В.	Новосибирск	108
Суханова П.В., Титова С.М., Скрипченко С.Ю.	Екатеринбург	114
Тошеви́кова М.С., Попов М.В.	Новосибирск	116
Укиметханкызы А., Лоева Я.А., Солдатов А.Н.	Томск	120
Фазылбекова Д.Э., Тимакова Е.В.	Новосибирск	125
Хроменок М.А., Жуков В.И.	Новосибирск	129
Широбокова М.С., Попов М.В.	Новосибирск	132
Шляхтун А.С., Шаповалова Е., Сюсюкина В.А., Курзина И.А.	Томск	134

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

Букина О.С., Кукушкин И.М., Бакланова Ю.Ю., Ситников А.А.	Барнаул	138
Буренкова Т.А., Никулина А.А.	Новосибирск	142
Вайгель Л.А., Аракчеев А.С.	Новосибирск	144
Видюк Т.М., Ряшин Н.С., Косарев В.Ф.	Новосибирск	149
Витошкин И.Е., Маликов А.Г., Никулина А.А.	Новосибирск	152
Вымпина Ю.Н., Нанзанов Д.А., Сивков А.А.	Томск	155
Гирш А.В., Карманова А.Е., Огнева Т.С.	Новосибирск	160
Горбунова П.А., Бушуева Е.Г., Овдина Д.С.	Новосибирск	163
Койшыманова С.С., Гринько Д.А., Чистоедова И.А.	Томск	165
Егорова А.С., Зимоглядова Т.А., Гусева В.С., Дробяз Е.А.	Новосибирск	168
Жойдик А.А., Тютюнькова М.К., Корниенко Е.Е.	Новосибирск	172
Зыкова Е.Д., Лаптев И.С., Квашнин В.И., Лазуренко Д.В.	Новосибирск	175
Иванов И.В., Батаев А.А.	Новосибирск	178
Иванчик И.С., Самойленко В.В., Батаев А.А.	Новосибирск	182
Иорх А.Е., Скороход К.А., Никулина А.А.	Новосибирск	185
Кальнеус В.А., Немущенко Д.А., Ерёменко Д.Ю., Ларичкин В.В.	Новосибирск	189
Карманова А.Е., Гирш А.В., Огнева Т.С.	Новосибирск	191
Каспарян С.О., Шадрин В.С., Кульков С.Н.	Томск	194
Квашнин В.И., Зыкова Е.Д., Карпович З.А., Веселов С.В.	Новосибирск	198
Курносова К.М., Галай М.С.	Новосибирск	200
Курт Е.К., Зайнуллин Л.А., Епишин А.Ю.	Екатеринбург	203

Кучумова И.Д., Миллер В.С., Дудина Д.В.	Новосибирск	207
Лыгденова Т.З., Калыгина В.М.	Томск	210
Максимов Р.А., Фелюфьянова А.В., Хабиров Р.Р., Веселов С.В.	Новосибирск	214
Малофеева П.А., Шаненков И.И., Сивков А.А.	Томск	217
Мязина С.А., Орлова Е.Г.	Томск	221
Немолочнов Д.А., Шевцова Л.И.	Новосибирск	225
Петрюк А.Е., Чистоедова А.А., Смирнов С.В.	Томск	229
Пилипенко Ю.В., Ажажа И.Н., Чистоедова И.А.	Томск	234
Погорелова С.О., Насырбаев А.Р., Сивков А.А.	Томск	238
Поздняков С.В., Скороход К.А., Солодовникова Д.Б., Никулина А.А.	Новосибирск	242
Почтарь А.А., Чистоедова И.А.	Томск	246
Рубанникова Ю.А., Громов В.Е., Кормышев В.Е.	Новокузнецк	250
Руденя Е.А., Иванов И.В.	Новосибирск	254
Рябинкина П.А., Бушуева Е.Г., Матц О.Э., Никулина А.А.	Новосибирск	257
Стручевская А.Ю., Мосягина С.А., Жерикова К.В.	Новосибирск	261
Тёммес А., Батаев И.А.	Новосибирск	265
Терехина Е.В., Бушуева Е.Г., Овдина Д.С.	Новосибирск	269
Ткаченко Е.И., Иванов И.В.	Новосибирск	272
Фелюфьянова А.В., Черкасова Н.Ю., Кузьмин Р.И., Батаев А.А.	Новосибирск	275
Филяков А.Д., Романов Д.А., Соснин К.В.	Новокузнецк	279
Хабиров Р.Р., Черкасова Н.Ю., Максимов Р.А., Веселов С.В.	Новосибирск	282
Чистоедова А.А., Петрюк А.Е., Жидик Ю.С., Смирнов С.В.	Томск	285
Шадрин В.В., Ишуткин С.В.	Томск	289
Эмурлаев К.И., Батаев И.А.	Новосибирск	293
Эмурлаева Ю.Ю., Батаев И.А.	Новосибирск	296

**Секция ТЕХНОЛОГИЯ ХУДОЖЕСТЕННОЙ ОБРАБОТКИ  
МАТЕРИАЛОВ**

Базанова Ю.С., Веселова Ю.В.	Новосибирск	300
Балабанов С.К., Игнатова А.М., Игнатов М.Н.	Пермь	302
Беляева А.С., Веселова Ю.В.	Новосибирск	306
Боброва О.В., Веселова Ю.В.	Новосибирск.....	308
Вовкудан А.В., Веселова Ю.В.	Новосибирск...	310
Ивойлова Н.Ю., Веселова Ю.В.	Новосибирск...	311
Кениг Р.Э., Веселова Ю.В.	Новосибирск.....	314
Колтакова В.А., Веселова Ю.В.	Новосибирск.....	317
Котова М.Е., Ложкина Е.А.	Новосибирск...	319
Лапшина Н.А., Веселова Ю.В.	Новосибирск.....	321
Новикова Е.С., Веселова Ю.В.	Новосибирск.....	323
Смирнова С.В., Ложкина Е.А.	Новосибирск.....	325
Ткачева Л.Ю., Готина А.Н., Утьев О.М.	Томск.....	328
Утина В.А., Веселова Ю.В.	Новосибирск...	332
Чупина Ю.Я., Веселова Ю.В.	Новосибирск...	334
Шатрова В.В., Веселова Ю.В.	Новосибирск...	336
Юдин М.В., Игнатова А.М., Игнатов М.Н.	Пермь.....	338

**Секция АВТОМАТИЗАЦИЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ  
ПРОИЗВОДСТВ**

Качесов Е.Е., Фарафонов С.Ю., Тузовский А.Е., Забелин Л.Ю.	Новосибирск	343
Добрынин В.Ю., Кузнецов М.Д., Сырецкий Г.А.	Новосибирск	346
Лежнина К.О., Новикова Е.А.	Владимир	349
Филиппов В.В., Семенова Ю.С., Гаар Н.П.	Новосибирск	353

**Секция ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ**

Барышева Е.С., Мураткозиев П.Е., Иванова М.В., Гаар Н.П.	Новосибирск	358
---	-------------	-----

Беляев Н.Е., Лопатин Н.А., Лукьянов А.А., Гаар Н.П.	Новосибирск	361
Васильева Ю.З., Пак А.Я.	Томск	364
Григорьев Е.О., Красильников Б.А.	Новосибирск	368
Дорошенко А.О., Пономаренко А.Ю., Семенова Ю.С., Верещагина А.С.	Новосибирск	371
Захарьяшев И.А., Гарбузов В.В., Гилета В.П.	Новосибирск	374
Шеремет Н.А., Зотов Г.А., Погребняк Д.А., Кадырбаев Р.М.	Новосибирск	377
Зубарева А.В., Василевская С.И., Верещагина А.С.	Новосибирск	381
Картунова Н.О., Семёнова Ю.С.	Новосибирск	384
Личманюк М.А., Василевская С.И., Кадырбаев Р.М., Гаар Н.П.	Новосибирск	388
Митрофанов И.А., Долгих А.В.	Новосибирск	391
Мураткозиев П.Е., Иванова М.В., Барышева Е.С., Гаар Н.П.	Новосибирск	395
Насонов А.И., Иванова М.В., Гилета В.П.	Новосибирск	398
Пономаренко А.Ю., Дорошенко А.О., Верещагина А.С.	Новосибирск	402
Пысин Р.А., Крюков В.В., Кадырбаев Р.М., Красильников Б.А.	Новосибирск	405
Ситников И.В., Бельский В.Я., Варушкин С.В., Бельский В.Я.	Пермь	408
Смирнов А.Б., Кадырбаев Р.М., Рахмянов К.Х.	Новосибирск	415
Соколы Е.В., Верещагина А.С.	Новосибирск	417
Тоскунов В.А., Скриган И.Н., Петров Д.А., Мартынов А.П.	Санкт-Петербург	420
Тоскунов В.А., Скриган И.Н., Петров Д.А., Лопух Д.Б.	Санкт-Петербург	424
Украинцева А.А., Василевская С.И., Рахмянов Х.М.	Новосибирск	431
Харитонов А.А., Верещагина А.С.	Новосибирск	435
Шеремет Н.А., Зотов Г.А., Погребняк Д.А., Кадырбаев Р.М.	Новосибирск	437

**НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ**  
**Сборник научных трудов в 9 частях**

**г. Новосибирск, 03-07 декабря 2018 г.**

**Часть 3**

**Под ред. Гадюкиной А.В.**

Подписано в печать 03.12.2018. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.

Уч.-изд. л. 26,04. Печ. л. 28,0. Тираж 100 экз. Заказ № 3

Отпечатано в типографии

Новосибирского государственного технического университета  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20