

**СОВРЕМЕННЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ: ТЕОРИЯ, ПРАКТИКА
И ИННОВАЦИОННЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ**



*XIII Международная
научно-практическая
молодежная конференция
11-12 ноября 2021 г.*

Тамбов 2021

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А. Г. Мержанова РАН
Научно-образовательный центр ТамбГТУ-ИСМАН
«Твердофазные технологии»

СОВРЕМЕННЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: ТЕОРИЯ, ПРАКТИКА И ИННОВАЦИОННЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ

Материалы XIII Международной научно-инновационной
молодежной конференции
(Тамбов, 11–12 ноября 2021 г.)

Научное электронное издание



Тамбов
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
2021

УДК 620.1
ББК 34.4 + 65.291.5
С56

С56 **Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент** [Электронный ресурс]: материалы XIII Международной научно-инновационной молодежной конференции ; под общ. ред. оргкомитета ; ФГБОУ ВО «ТГТУ», 11–12 ноября 2021 г. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2021. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Системные требования : ПК не ниже класса Pentium II ; CD-ROM-дисковод ; 6,75 Mb ; RAM ; Windows 95/98/XP ; мышь. – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-8265-2418-3

Содержат научные статьи и тезисы докладов студентов, аспирантов и молодых научных работников ВУЗов, НИИ и предприятий Российской Федерации и зарубежных стран, вошедших в программу XIII Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент».

Могут быть полезны преподавателям вузов, научным работникам, руководителям и специалистам предприятий, а также аспирантам, магистрантам и студентам.

УДК 620.1
ББК 34.4 + 65.291.5

Материалы статей предоставлены в электронном виде и сохраняют авторскую редакцию.

*Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.
Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.*

ISBN 978-5-8265-2418-3

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2021
© Авторы статей, 2021

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ
XIII Международной научно-инновационной молодежной конференции
СОВРЕМЕННЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ:
ТЕОРИЯ, ПРАКТИКА И ИННОВАЦИОННЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ

Сопредседатели:

- Бузник Вячеслав Михайлович - академик РАН, д.х.н., профессор, начальник лаборатории «Материалы для арктического климата» ВИАМ, г.Москва, Россия;
- Краснянский Михаил Николаевич - профессор РАН, д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия.

Программный комитет:

- Ассовский Игорь Георгиевич - д.ф.-м.н., зав.лабораторией «Физика горения твердых топлив» Института химической физики им.Н.Н.Семенова, Москва, Россия;
- Бажин Павел Михайлович - д.т.н., зам.директора Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г.Мержанова РАН, г.Черноголовка, Россия;
- Баронин Геннадий Сергеевич - д.т.н., профессор ФГБОУ ВО «ТГТУ», директор НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», г.Тамбов, Россия – зам.председателя Программного комитета;
- Буяновский Илья Александрович - д.т.н., зав.лабораторией «Методы смазки машин» Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия;
- Валитов Венер Анварович - д.т.н., ведущий научный сотрудник Института проблем сверхпластичности металлов РАН, г.Уфа, Республика Башкортостан.
- Дмитриев Олег Сергеевич - д.т.н., профессор, академик РАЕН, зав.кафедрой «Физика» ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
- Кербер Михаил Леонидович - д.х.н., профессор, РХТУ им.Д.И.Менделеева, г.Москва, Россия;
- Лазарев Сергей Иванович - д.т.н., профессор, зав.кафедрой «Механика и инженерная графика» ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
- Мищенко Сергей Владимирович - д.т.н., профессор ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
- Мордасов Денис Михайлович - д.т.н., профессор, зав.кафедрой «Материалы и технология» ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
- Муромцев Дмитрий Юрьевич - д.т.н., профессор, проректор по научно-инновационной деятельности ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;

Dimiter Stavrev	- dr. tech. sci., Professor of Engineering, Technical University, Varna, Bulgaria
Столин Александр Моисеевич	- д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией пластического деформирования материалов ИСМАН, руководитель НОЦ ИСМАН, г.Черноголовка, Россия;
Стельмах Любовь Семеновна	- д.т.н, вед.н.с. ИСМАН, г.Черноголовка, Россия;
Ткачев Алексей Григорьевич	- д.т.н., профессор, зав.кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Туголуков Евгений Николаевич	- д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Устинова Татьяна Петровна	- д.т.н., профессор, Энгельский технологический институт (филиал) СГТУ им.Ю.А.Гагарина, г.Энгельс, Россия;
Утяшев Фарид Зайнуллаевич	- д.ф.-м.н., чл.-корр. АН РБ, гл.н.с. Института проблем сверхпластичности металлов РАН, г.Уфа, Россия;
Ушаков Николай Владимирович	- ген.директор ООО «Полинит», г.Москва, Россия;
Хина Борис Борисович	- д.ф.-м.н., гл.н.с. Физико-технического института НАН Беларуси, г.Минск, Беларусь.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Краснянский Михаил Николаевич	- профессор РАН, д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия – председатель;
Завражин Дмитрий Олегович	- к.т.н., начальник отдела научно-технических программ ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия – заместитель председателя Оргкомитета;
Баронин Геннадий Сергеевич	- д.т.н., профессор ФГБОУ ВО «ТГТУ», директор НОЦ ТамбГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии», г.Тамбов, Россия;
Молоткова Наталия Вячеславовна	- д.п.н., профессор, первый проректор ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Майстренко Александр Владимирович	- к.т.н., доцент, проректор по развитию имущественного комплекса ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Муромцев Дмитрий Юрьевич	- д.т.н., профессор, проректор по научно-инновационной деятельности ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия;
Столин Александр Моисеевич	- д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией пластического деформирования материалов ИСМАН, руководитель НОЦ ИСМАН, г.Черноголовка, Россия;
Завражина Кристина Владимировна	- к.э.н., научный сотрудник НОЦ ТГТУ-ИСМАН «Твердофазные технологии» ФГБОУ ВО «ТГТУ», г.Тамбов, Россия – ученый секретарь Конференции.

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады	10
<i>Баронин Г.С., Шелохвостов В.П., Дмитриев О.С., Дунаев А.П., Кузнецов Г.П., Полуэктов В.Л., Воронин Н.В., Ставрев Д.</i>	
Формирование структурных состояний углеводородных водотопливных композиций (физикохимический и феноменологический подходы).....	10
<i>Ляшенко Я.А.</i>	
Влияние химической неоднородности на адгезионный контакт между жестким индентором и мягким эластомером: эксперимент и моделирование.....	21
<i>Валитов В.А., Утяшев Ф.З.</i>	
Получение осесимметричных деталей ГТД с функционально-градиентными свойствами из сплавов на основе никеля посредством деформации в режиме сверхпластичности и последующей термической обработки.....	24
<i>Ельчищева Т.Ф., Ерофеев В.Т.</i>	
Способ повышения стойкости материалов на цементном вяжущем при воздействии микроорганизмов.....	31
<i>Дмитриев О.С., Баронин Г.С., Барсуков А.А.</i>	
Концепция разработки технологических режимов формования изделий из полимерных композитов.....	34
<i>Мухаметрахимов М.Х.</i>	
Получение слоистых материалов из титанового сплава ВТ6 в условиях низкотемпературной сверхпластичности.....	44
СЕКЦИЯ 1. Материаловедение и твердофазные технологии новых материалов	47
<i>Петренко Д.С., Клушин В.А., Ульянкина А.А.</i>	
Ненасыщенные сложные полиэфиры из биомассы как связующие для композитов на основе арамидных волокон.....	47
<i>Бажина А.Д., Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М., Антипов М.С.</i>	
Структурные особенности, фазовый состав и твердость слоистого композиционного материала $TiB_2/TiAl/Ti6Al4V$, синтезированного методом свободного СВС-сжатия.....	49
<i>Фунбаю М.А., Фижбах Т.В., Чуприкова А.А., Лутовинова Т.А.</i>	
Исследование режимов вулканизации каучука.....	52
<i>Семенчук И.Е., Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И.</i>	
Разработка и получение ультратугоплавкого композита на основе системы $TiC-ZrC$ методом электротеплового взрыва под давлением.....	55
<i>Воротников Ю.А., Коновалов Д.И., Гассан А.Д., Иванов А.А., Шестопалов М.А.</i>	
Новые октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения и молибдена..	58
<i>Чуприкова А.А., Лутовинова Т.А., Фунбаю М.А., Фижбах Т.В.</i>	
Влияние продолжительности свч-обработки на изменения физико-механических свойств наномодифицированного полимер-углеродного материала на основе фторопласта Ф-4.....	62
<i>Антипов М.С., Бажин П.М., Бажина А.Д., Константинов А.С.</i>	
Изучение температуры горения и относительной плотности металлокерамических материалов на основе карбида титана и нихрома (ПХ20Н80) в режиме СВС.....	65

<i>Ануфриев И.О., Румянцева Т.С., Баранова А.Р., Шашков И.В.</i> Исследование процесса производства клеевых композиций по непрерывной технологии.....	68
<i>Новиков В.П., Алиев В.А., Омаров Н.В.</i> О возможности электрохимической модификации ионпроводящих фотопроводников группы $A^3B^3C^6_2$	71
<i>Фижбах Т.В., Фунбаю М.А., Чуприкова А.А., Лутовинова Т.А.</i> Автоматизация регулирования основных показателей в процессе изготовления резиновых изделий.....	74
<i>Мордасов М.Д., Мордасов Д.М.</i> Физико-механические свойства полимерминерального защитно-декоративного материала.....	78
<i>Семенчук И.Е., Щербаков В.А., Грядунов А.Н.</i> Ультратугоплавкий композит Ta_4HfC_5 полученный методом электротеплового взрыва под давлением.....	80
<i>Алексенцев Д.С., Скоморохова А.И.</i> Проблема создания безотходных производств изделий из полимеров.....	82
<i>Харлаева Т.А., Зубова Н.Г.</i> Исследование водопоглощения и хемостойкости эпоксипластов, наполненных модифицированным карбонатом кальция.....	85
<i>Беляев В.П., Беляев М.П., Павлинов В.В., Беляев П.С.</i> Анализ метода неразрушающего контроля коэффициента диффузии в массивных изделиях из анизотропных пористых материалов.....	88
<i>Мордасов М.Д., Мордасов Д.М.</i> Исследование водопоглощения и морозостойкости полимерминерального защитно-декоративного материала.....	91
<i>Макаров В.С., Королева А.П.</i> Получение композиционного материала железо – карбид кремния для изготовления полупроводниковых приборов.....	94
<i>Чижигов А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.</i> Самораспространяющийся высокотемпературный синтез новых огнеупорных материалов на основе оксида алюминия.....	96
<i>Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М.</i> Эволюция структуры материала системы Ti-B, полученного в условиях сочетания СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования.....	98
<i>Беляев П.С., Малин П.М., Фролов В.А., Беляев В.П.</i> Кинетика совмещения нефтяных битумов с полимерными модификаторами.....	100
<i>Жидович А.О., Столин А.М., Константинов А.С., Чижигов А.П.</i> Исследование защитных покрытий, наплавленных СВС-электродами системы Ti-B-Fe.....	103
<i>Кабаргина М.В.</i> Сравнительный анализ магнитномягких материалов с высоким и низким содержанием никеля.....	106
<i>Кубанова А.Н., Икорников Д.М., Санин В.Н., Мартынов Д.А.</i> Получение композитных материалов методами центробежной СВС-металлургии.....	109
<i>Буравлев Н.А., Румянцева Т.С., Баранова А.Р., Шашков И.В.</i> Изучение процесса производства подарочной упаковки из комбинированных материалов и исследование ее свойств.....	112

СЕКЦИЯ 2. Технологии наносистем и материалов	115
<i>Васильева А.А., Лейбо Д.В.</i>	
Влияние механической активации гексагонального нитрида бора на фотокаталитическую активность в реакции окисления фенола в водных растворах	115
<i>Цибузгин В.О.</i>	
Влияние двойного электрического слоя на оптические свойства наножидкости	118
<i>Фомин Н.Е., Буракова И.В., Бураков А.Е., Мкртчян Э.С., Ананьевна О.А.</i>	
Влияние температуры отжига на кристаллическую структуру катализаторов роста углеродных нанотрубок	121
<i>Мкртчян Э.С., Курносое Д.А., Бураков А.Е., Буракова И.В., Ананьева О.А., Сухарева Я.И., Кузнецова Т.С.</i>	
Углеродные материалы для удаления органических красителей из водных сред	124
<i>Воротникова Н.А., Бардин В.А.</i>	
Изучение синергии фотофизических свойств наноразмерного диоксида титана и кластерных комплексов молибдена	127
<i>Гаврилин И.М., Захаров А.Н.</i>	
Электрохимическое формирование наноструктур германия с использованием наночастиц олова	129
<i>Лутовинова Т.А., Чуприкова А.А., Фунбаю М.А., Фижбах Т.В.</i>	
Структура и свойства ПЭВП-нанокмозитов после СВЧ-обработки	132
<i>Татаринцев Е.Ю., Буракова Е.А.</i>	
Особенности получения катализатора для синтеза углеродных наноструктурных материалов	135
<i>Захиват М.М.А., Земцова Н.В.</i>	
Аспекты механоактивации и диспергирования присадок для моторного топлива и масла	138
СЕКЦИЯ 3. Химико-технологические процессы и системы	141
<i>Мукталы Д., Мылтыкбаева Ж.К., Смайыл М.Б.</i>	
Обессеривание прямогонной бензиновой фракции газового конденсата	141
<i>Зейналов Н.А., Мамедова У.А., Гасанова М.Х., Кулиева А.Р., Рахимли Н.Т., Гасанова К.Д., Кулибекова Л.Н.</i>	
Синтез привитых сополимеров хитозана с 4-винилпиридином и N-винилпирролидоном	142
<i>Гордеева Д.А., Макеев П.В.</i>	
Биоразлагаемые полимеры	144
<i>Цибузгин В.О., Маслеева Н.В.</i>	
Влияние фотохимического поверхностного легирования серой на спектры фототока P-N-переходов на основе арсенида галлия	147
<i>Сухорукова Т.А., Борцев В.Я.</i>	
Гравитационный смеситель сыпучих материалов	150
<i>Пончевая Л.М., Борисова Н.В., Устинова Т.П.</i>	
Выбор способа меднения ПАН-волоконистых материалов электротехнического назначения	153
<i>Аппоротова Ю.А., Борцев В.Я.</i>	
Повышение плотности упаковки частиц высокодисперсных пигментов	157
<i>Хромова Т.А., Лазарев С.И., Головин Ю.М.</i>	
Деструктивные изменения в активном слое политетрафторэтиленовой мембраны	159

<i>Хохлов П.А., Шестаков К.В., Лазарев С.И., Игнатов Н.Н.</i>	
Исследование влияния водонасыщения на структуру ионообменных мембран рентгеноструктурным методом.....	162
<i>Абызов М.А., Вязовов С.А.</i>	
Влияние пульсации давления раствора на процесс обратноосмотического концентрирования промышленных растворов белофоров	165
<i>Родионов Д.А., Лазарев С.И., Родионова Л.В.</i>	
Трехкамерная электродиффузионная установка.....	168
<i>Михайлин М.И., Хорохорина И.В., Лазарев С.И.</i>	
Исследование вольт-амперных характеристик процесса электродеионизации промывочных вод.....	171
<i>Рыбина А.А., Чеботарев П.А., Осетров А.Ю., Зарапина И.В.</i>	
Определение оптимальной величины плотности тока при нанесении никелевых покрытий.....	175
<i>Гордеева Д.А., Макеев П.В.</i>	
Получение полистирола и испытание полученных материалов на изменение показателя текучести расплава.....	178
<i>СЕКЦИЯ 4. Механика и математическое моделирование новых материалов и технологий</i>	181
<i>Сафина Л.Р., Баимова Ю.А.</i>	
Зависимость прочности композита Ni-грфен от количественного соотношения атомов никеля и углерода: атомистическое моделирование	181
<i>Богуш И.Ю., Плуготаренко Н. К.</i>	
Прогнозирование разрядных характеристик электродов суперконденсаторов на основе металлсодержащих кремний-углеродных пленок.....	184
<i>Полякова П.В., Баимова Ю.А.</i>	
Атомистическое моделирование взаимной диффузии атомов на границе металлов Ti, Al.....	188
<i>Кожарина Т.В., Карпов С.В.</i>	
Анализ абразивного износа бионических структур.....	192
<i>Котенев С.И., Абоносимов О.А., Лазарев Д.С., Левин А.А.</i>	
Математическое описание явлений переноса веществ в электрохимических мембранных процессах.....	195
<i>СЕКЦИЯ 5. Инновационный менеджмент в сфере высоких технологий</i>	200
<i>Андрющенко А.В., Ахмед Фарес М. И., Королькова Е.М.</i>	
Цифровое партнерство как инструмент инновационного менеджмента.....	200
<i>Назаева П.Х., Тайсумова Х.В.</i>	
Инновационный менеджмент как фактор развития бизнеса.....	203

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ВОДОТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ (ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЙ И ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ)

*Баронин Г.С.¹, Шелохвостов В.П.¹, Дмитриев О.С.¹, Дунаев А.П.²,
Кузнецов Г.П.³, Полуэктов В.Л.¹, Воронин Н.В.¹, Ставрев Д.⁴*

*¹- ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический
университет», г. Тамбов, Российская Федерация,
e-mail: baronin-gs@yandex.ru*

*²- ФГБНУ НАЦ ВИМ – Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ»,
г. Москва, Российская Федерация,
e-mail: dunaev135@mail.ru*

*³- ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Российская Федерация,
⁴Technical University of Varna, Bulgaria, e-mail: d_stavrev@abv.bg*

ВВЕДЕНИЕ

Водотопливные эмульсии (ВТЭ) активно изучаются и применяются со второй половины прошлого века [1-3]. Проведены многочисленные экспериментальные исследования, в ходе которых установлены оптимальные компонентные составы и влияние водной составляющей. Результаты исследований в ведущих НИИ начали внедряться в середине 80х годов после разработки установок УКДГ-85, УКДГ-89 по приготовлению ВТЭ для главных судовых дизелей мощностью до 10 600 э.л.с. Здесь ВТЭ обеспечивали снижение расхода топлива на 12 %, температуру ОГ на 8-10 °С, значительно - вредных газов в ОГ и теплонапряженность ЦПГ. В установках УКДГ комплект устройств осуществляет многоступенчатое диспергирование, гомогенизацию смеси интенсивным кавитационным воздействием от высокочастотного ультразвука [3].

Установлена зависимость эффективности ВТЭ для дизелей, котлоагрегатов от дисперсности и содержания воды, степени модификации топлив, от способа применения ВТЭ [3]. Поэтому установками УКДГ Одесского «ЦЭТ Гидротопливо» [3] обеспечена эффективная работа дизелей и котлоагрегатов на ВТЭ с водосодержанием 5-30 %. Дисперсность 98 % капель воды 1-5 мкм, максимум их - 20 мкм, а дисперсность капель топлива 3-5 мкм. При этом топливная аппаратура на всех режимах работает без отказов.

Вместе с тем, достигнутые результаты в отношении характеристик ВТЭ мало менялись за последние десятки лет. В первую очередь это относится к стабильности компонентного состава и свойств как непосредственно после приготовления, так и после длительного хранения.

Одной из причин такой ситуации является распространенный в этот период подход к исследованиям, который можно назвать классическим: система описывается линейными функциями, которые дают достаточно предсказуемый результат при линейном изменении аргументов. Рассматриваемые же системы в большей степени следует отнести к системам квантовым, поскольку входящие в них компоненты (углеродные ассоциации или кластеры) имеют основные признаки, характерные для квантовых систем. В первую очередь это закономерно построенные и малые по размеру составляющие, которые можно отнести к диапазону 10 – 100 нм. Материальные образования именно этого диапазона являются объектами исследований области, которую сейчас называют – нанотехнологии.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью работы является развитие физических представлений преобразования компонентного состава дизельных топлив механическими активаторами, предложенными в патентах РФ [4-10]. В основе методов и устройств лежит воздействие на компонентный состав топлива при пропускании его потока через спиральную систему, зону кавитации и стабилизации. Указанные патенты определяют приоритет на устройства, обеспечивающие преобразование тяжелых фракций топлива в более легкие. Вместе с тем, физика процесса такого преобразования не достаточно понятна, хотя безусловно актуальна.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ (ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД) ПРОЦЕССОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Дизельные топлива имеют достаточно сложную структуру с группой легких и тяжелых фракций, причем основной объем следует отнести к более тяжелым. Структура каждого из компонентов представляет собой углеводородные плоские и объемные цепочки (рис. 1). Центральные части 1 имеют сильные однородные межмолекулярные связи и минимальную дефектность. Поверхностные слои 2 оказываются более дефектными за счет поверхностного натяжения, кроме того они постоянно испытывают внешнее воздействие.

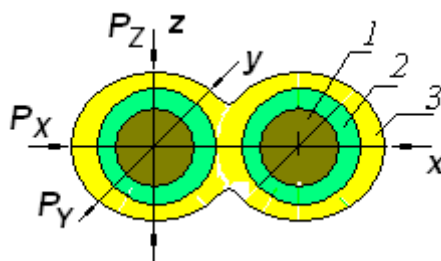


Рисунок 1. Схема структуры (модель) топливного компонента: 1 – компонент; 2 – поверхностный слой; 3 – межкомпонентная прослойка (присадки).

Отдельные компоненты топлива контактируют через слой 3, включающий эмульгаторы и др. примеси. Именно из-за этого слоя большинство компонентов легко перемещаются относительно друг друга,

избегают ситуации с неблагоприятными напряженными состояниями. Разделение любого из компонентов в условиях статического воздействия затруднительно в силу ряда причин.

В частности, основное тело 1 компонента и его поверхностный слой испытывают только воздействие всестороннего сжатия.

$$P_X = P_Y = P_Z = Const \quad (1)$$

Удельные характеристики в этом случае определяются величиной давления P_i отнесенной к площади S_i тела компонента

$$\sigma_i = P_i / S_i \quad (2)$$

Соотношение (1) тогда приобретает вид

$$\sigma_X = \sigma_Y = \sigma_Z = Const, \quad (3)$$

а численно это состояние может описываться средним гидростатическим напряжением σ_n по соотношению

$$\sigma_n = (\sigma_X + \sigma_Y + \sigma_Z)/3 \quad (4)$$

Состояние с равенством нормальных напряжений по принятым осям соответствует объемному напряженному состоянию. Полная характеристика напряженного состояния включает дополнительно соотношение для касательных напряжений τ_i , определяемых как

$$\tau_i = \tau_{max} = (\sigma_{max} - \sigma_{min})/2 = 0 \quad (5)$$

и приобретающих максимальные значения в направлениях под 45° между главными нормальными напряжениями.

Выполнение в этом случае условий межмолекулярного разделения в цепочке тела компонента, т.е.

$$-\sigma_X = -\sigma_Y = -\sigma_Z \ll +\sigma_{отр},$$

практически оказывается труднодостижимым из-за противоположных знаков и больших значений $\sigma_{отр}$.

Сопротивление отрыву $\sigma_{отр}$ характеризует только величину внутримолекулярных связей, определяется родом материала, мало изменяется от температуры и даже при смене агрегатного состояния, для большинства материалов оно находится в пределах единиц и десятков МН. Межмолекулярные связи зависят существенно от внешних условий (температуры, скорости нагружения и др).

Реализация оптимального процесса разделения компонента возможна в случае создания таких условий его нагружения, при которых обеспечивалось благоприятное напряженное состояние в отношении трансформации поверхностных слоев.

Основными условиями надо поставить неравенство давлений P_i или нормальных напряжений σ_i по принятым осям

$$P_X \neq P_Y \neq P_Z; \quad \sigma_X \neq \sigma_Y \neq \sigma_Z,$$

а также наличие максимально возможных касательных напряжений τ_{max} при

$$[\sigma_X > \sigma_Y > \sigma_Z] \sim [\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3],$$

определяемых как

$$\tau_{max} = (\sigma_1 - \sigma_3)/2 \gg 0$$

Достижение в этих условиях τ_{max} сопротивления сдвигу $\tau_{сдв}$, будет обеспечивать деформацию поверхностного слоя компонента 2 и создаст

условия его смещения в объем среды. Для описания возможных процессов (механизмов) можно привлечь ряд моделей, созданных для объяснения различных типов разрушения (хрупкое-вязкое) твердофазных материалов (преимущественно сталей) [11]. Несколько таких схем показано на рисунке 2.

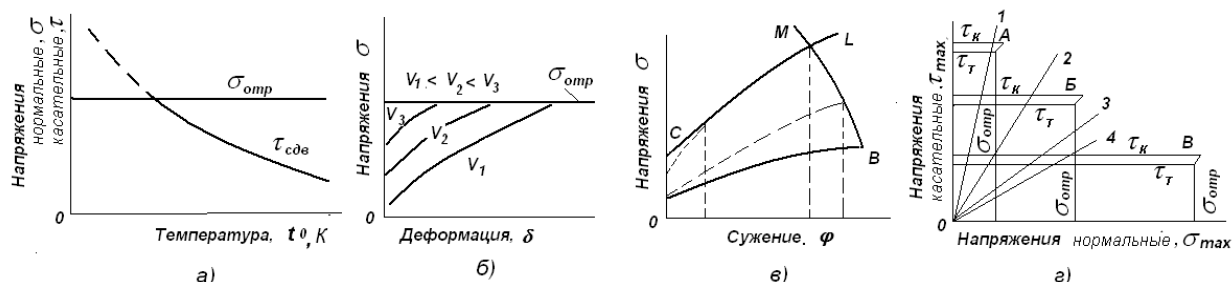


Рисунок 2. Схемы механического состояния твердых тел в зависимости от различных факторов: а) схема А.Ф.Иоффе; б) схема П.Людвика; в) схема Н.Н.Давиденкова; г) схема Я.Б.Фридмана.

Наиболее часто используемая схема А.Ф.Иоффе (рис. 2а) показывает изменение соотношений сопротивления материалов отрыву ($\sigma_{отр}$) и сдвигу ($\tau_{сдв}$) в зависимости от температуры. При неизменной практически величине $\sigma_{отр}$ с уменьшением температуры происходит в большинстве материалов увеличение $\tau_{сдв}$. При условии $\tau_{сдв} \ll \sigma_{отр}$ происходит практически непрерывное пластическое деформирование, в последний момент заканчивающееся отрывом (вязкое разрушение). В случае $\tau_{сдв} > \sigma_{отр}$ реализуется разрушение отрывом без предварительной деформации (хрупкое разрушение). С этих позиций применительно к топливным системам для работы с поверхностными слоями (их деформация) компонентов желательны более высокие температуры.

Описание кинетических процессов и их влияние на характер поведения системы представляется схемой П.Людвика (рис. 2б). Отсюда следует, что увеличение скорости нагружения $V_1 < V_2 < V_3$ увеличивает опасность разрушения отрывом. Так что с поверхностными слоями компонентов предпочтительней работать при меньших скоростях нагружения.

В схему Н.Н.Давиденкова (рис. 2в) введены две различные ветви разрушения, положившие начало разграничению разрушения на хрупкое и вязкое. Кривая *CL* характеризует сопротивление хрупкому разрушению, а кривая *MB* – вязкому. Пользуясь этой схемой можно определить по параметрам деформации без разрушения компенсационных слоев наноконструкций в пространстве «напряжения-деформации» как площади под кривыми *CLMB*.

Попытки создания схем, учитывающих изменение свойств материала, скорости деформации и напряженное состояние, не дали положительного результата. Наиболее продвинутой в этом плане следует считать схему Я.Б.Фридмана (рис. 2г), в которой учтено напряженное состояние и способ нагружения. Дальнейшего развития это направление не получило.

В отношении топливных систем ни одна из приведенных схем не может быть использована, поскольку эти системы являются еще более сложными.

Например, в топливных системах неоднозначно сопротивление сдвигу, величина которого будет на порядки различаться для межмолекулярных и внутримолекулярных объемов топливных компонентов. Однако, наибольшая трудность заключается в создании благоприятного и воспроизводимого напряженного состояния, необходимого для деформации поверхности компонента. Попыток продвинуться в этом направлении не обнаружено.

Одним из выходов в этом случае может быть использование изменяющихся напряженных состояний и различных скоростей нагружения вокруг топливного компонента, что может реализовываться при встрече потока топлива с рассматриваемыми компонентами по сложным лабиринтным каналам или траекториям с меняющимися скоростями движения, препятствиями, в случае кавитационных процессов, при дросселировании и др. Возможно использование статических электромагнитных полей в сочетании с механическими и электромеханическими воздействиями. Первые попытки создания моделей для сред различного назначения приведены в работах [11, 12]

Феноменология трансформации поверхностного слоя топливного компонента приведена на рисунке 3

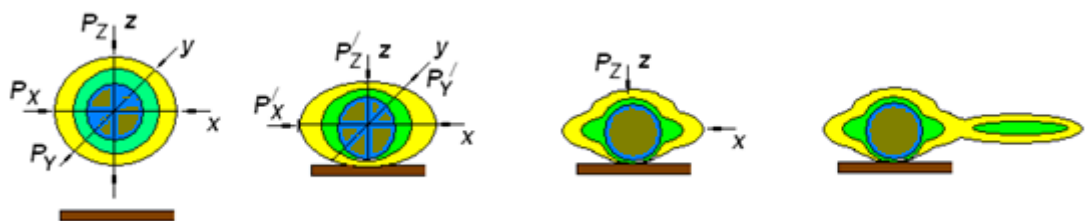


Рисунок 3. Стадии деформирования поверхностного слоя топливного компонента.

Развитие этих представлений о диспергировании межкомпонентных слоев, включая добавки воды, и отделения поверхностного слоя компонента показано рисунком 4.

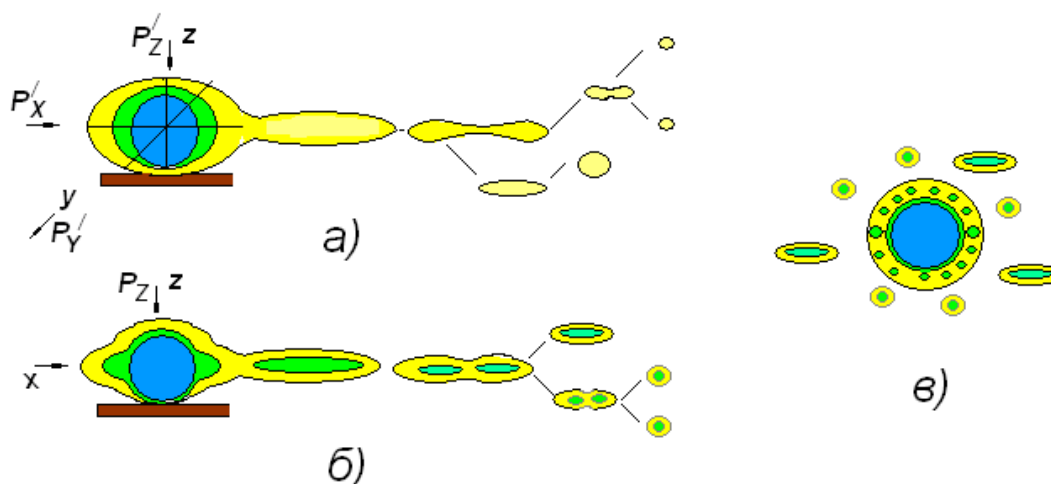


Рисунок 4. Схема формирования топологии дизельного топлива при механической активации: а – механизм переноса структурных состояний в объем и формирование кластеров водно-эмульсионных добавок; б – механизм создания нового структурного состояния при механической активации топлива; в – схема объемной кластерной структуры после активации.

Даже при чрезвычайно малом уровне касательных напряжений (движение по лабиринтным каналам) происходит отделение и диспергирование водной составляющей. а также деформация поверхностного слоя топливного компонента (рисунок 4а). По-видимому, связь этой водно-эмульсионной прослойки с поверхностью компонентов находится на уровне вандерваальсовых сил. Время жизни и конфигурация этих дисперсных образований определяется окружающими топливными элементами, время жизни в газовой среде оценивается по некоторым данным в диапазоне $10^{-6} - 10^{-5}$ секунды (Слесарев и др.).

Дальнейшая деформация поверхностных слоев связана с формированием плоского напряженного состояния, поскольку

$$P_x = P_y \ll P_z; \quad \sigma_x = \sigma_y \ll \sigma_z,$$

При таком соотношении величина касательных напряжений определяется уровнем $\sigma_x = \sigma_y$ по отношению к σ_z или разницей $\sigma_2 = \sigma_3 \ll \sigma_1$. Вместе с тем, уровень $\sigma_2 = \sigma_3$ определяется сопротивлением среды в плоскости XY. Величина сопротивления будет зависеть от скорости приложения нагрузки по оси Z. Можно предполагать неоднозначное изменение этого уровня с увеличением скорости. Соответственно, требуется анализ в этом плане.

В случае возникновения плоского напряженного состояния происходит существенное увеличение уровня касательных напряжений и создаются условия одновременного отделения водно-эмульсионной прослойки и части поверхностного слоя компонента (рисунок 4б). При такой деформации происходит уменьшение размера исходного компонента с сохранением исходной малодефектной структуры и увеличение количества вновь созданных деформацией кластеров с искаженной структурой. Следует предполагать, что в структуре водно-топливной системы произойдет увеличение доли легкой фракции и уменьшение доли наиболее тяжелых компонентов. При этом не следует ожидать равномерного распределения всего спектра кластеров по объему, поскольку новые малые кластеры будут тяготеть к исходному компоненту, как показано на рисунке 4в. Но следует ожидать более дисперсное состояние водной составляющей именно вблизи исходных компонентов, именно в облаке малых кластеров. С увеличением объема образовавшейся легкой фракции можно связывать и большую устойчивость ВТЭ. Следует ожидать также еще одну особенность: при удалении из среды крупных (исходных) компонентов создаются условия равномерного распределения малых кластеров в объеме, формирования из них закономерных построений, называемых «сверхрешетки». В такой системе водные нанокластеры будут органически связаны со сверхрешеткой, что придаст системе совершенно новые свойства, по сути, новый вид топлива.

ПУТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пригодность предложенной схемы диспергирования компонентов в топливе косвенно подтверждается при механической очистке углеродных нанотрубок после пиролитического синтеза (кварцевый реактор, температура 650°C , пропан-бутановая смесь, катализатор оксид никеля) путем

ультразвукового воздействия и кавитации. Объекты, подготовленные по методике [13] просматривали непосредственно в микроскопе ЭМВ100А при ускоряющем 75 КэВ. Как показано на рисунке 5, поверхность нанотрубок покрыта слоем аморфного углерода (левый) и вторичных продуктов с различной величиной связи с поверхностью (включая хемосорбцию), на этом же рисунке показаны нанотрубки (справа), поверхность которых механически очищена. Существенна разница компонентов до и после очистки.

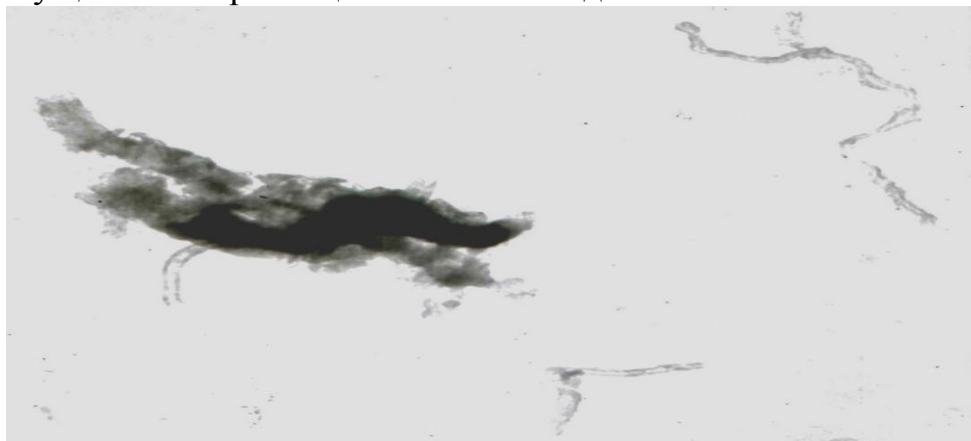


Рисунок 5. Электронные структуры нанотрубок в процессе очистки.

Таким образом, косвенно показана эффективность работы по предложенной методике и возможность объяснения результатов экспериментальных исследований по механоактивации моторных топлив.

Исследователи ТамбГТУ совместно с ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН и ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» уже несколько лет работают над разработкой технологии получения экологически чистого «белого топлива».

В экспериментах использовались высокостабилизированные ВТЭ приведенных ниже составов:

- компонент 1 - анионные ПАВ (алкилсульфаты общей формулы), 0,48 %; неионные ПАВ (сорбитанолеат), 0,15 %;
- компонент 2 - полиолефины (поли-альфа-олефины), 0,64 %;
- компонент 3 – бетаин, 0,22 %;
- компонент 4 - нитрированное масло, 0,44 %;
- моторные масла или их промоторы, 0,072 %;

Компонент 1 вводили и перемешивали в 3,3 л воды, а остальные вводили и перемешивали в 7,5 л дизельного топлива. Полученные композиции воды, топлива сливали в общую емкость, из которой смесь в течение 3 мин прокачивали через активатор по патенту № 2550203.

Полученные параметры:

- состав: воды - 33 %, дизельного топлив Л-0,2 по ГОСТ 305 - 65 %, эмульгаторов, стабилизаторов 2 %;
- свойства: плотность 897 кг/м³, температура вспышки не ниже 67 °С, предельная температура фильтруемости в соответствии с ГОСТ 305 не выше - 5 °С, коррозию на медной пластинке по классу I не проявляет, содержание серы, определяемой по методу ГОСТ 32511-2013, соответствует норме.

Химмотологический и хроматографический анализы исходных образцов и полученных ВТЭ показали параметры, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Результаты хроматографического анализа состава по компонентам для неактивированных и механоактивированных дизельных топлив и ВТЭ.

№	Компонент	Концентрация компонентов в веществах, % объемн.								
		ВТЭ 2018 г.		Дизтопливо не активированное				ДТ активированное		
		1-я	2-я	ДТ ФГБНУ ВНИИТиН	ДТ Рос-нефти	ДТ Евро исходное	Евро	ВНИИ-ТиН	через 57 дней	
1	Комп-лекс			-	-	-	-	18,7	-	31,239
2		2.06	8.9733	-	-	-	-	-	12,46	0,1744
3	Октан	2,41	1,4548	0,791	0,616	0,4710	0,7914	0,76	0,572	0,4770
4	Нонан	5,38	3,969	1,077	2,012	1,94	1,0773	0,86	1,917	1,4916
5	Декан	10,6	8,2844	1,692	4,836	4,17	1,6927	1,28	4,332	1,6204
6	C11	14,7	11,56	3,794	9,561	7,87	3,7948	2,82	7,002	7,5722
7	C12	13,6	11,10	7,995	8,222	8,859	7,9954	5,21	7,422	5,6975
8	C13	14,8	11,725	10,19	9,805	13,05	10,191	8,54	8,812	6,7065
9	C14	13,4	10,207	10,91	10,63	13,556	10,912	9,11	9,476	7,6143
1	C15	9,68	9,318	9,257	8,904	10,981	9,2575	7,90	7,779	6,4032
1	C16	5,96	6,696	9,808	9,151	10,15	9,8080	7,35	8,272	6,3928
1	C17	2,59	3,76	7,872	6,658	6,627	7,8725	6,79	5,563	3,2984
1	Фитан	0,91	1,68	7,301	3,590	2,764	7,3010	6,23	3,182	1,3887
1	C18	1,41	2,629	6,036	5,562	5,1	6,0368	5,12	4,962	3,3817
1	Приста	0,65	1,463	4,055	3,806	3,0861	4,0559	3,26	3,455	2,5273
1	C19	0,78	2,139	5,122	4,659	4,169	5,1226	4,42	4,233	3,4803
1	C20	0,41	1,659	4,323	3,886	2,965	4,3236	3,63	3,258	3,0611
1	C21	0,19	1,201	3,188	2,918	2,000	3,1886	2,80	2,621	2,3501
1	C22	0,10	0,95	2,350	2,242	1,248	2,2509	2,15	2,015	2,0816
2	C23	0,04	0,617	1,606	1,419	0,61	1,6067	1,40	1,315	1,4797
2	C24	0,02	0,400	1,140	0,967	0,273	1,1408	0,96	0,862	0,9402
2	C25	0,01	0,214	0,700	0,547	0,11	0,7005	0,58	0,475	0,6216
Сумма		100,0000		99,22	100,0000					

Анализ экспериментальных данных по приведенным в таблице видам топлива показывает, что доля легких углеводородов в ВТЭ (без их учета в комплексе активированного ДТ Евро и ДТ ВНИИТиН) вплоть до C15H32 больше, чем в активированном ДТ Евро и заметно больше, чем в неактивированном ДТ.

Доля тяжелых углеводородов в ВТЭ начиная с C16H34 заметно меньше, чем в неактивированном и в активированном ДТ Евро.

Превалирование легких и меньшее содержание тяжелых компонентов в ВТЭ, в активированном дизельном топливе, выдержанном 57 дней, имеет чрезвычайный характер и обуславливает значительное (на 20-27 %)

уменьшение расхода топлив, свидетельствует о высоком качестве ВТЭ, что подтверждено стендовыми испытаниями двигателей КамАЗ-740, ЯМЗ-236 и ЗМЗ-406 в ВУНЦ ВВА ВВС МО (г. Воронеж).

Полученную 17.12.2017 г. ВТЭ выдержали до апреля 2018 г. и снова подвергли химмотологическому и хроматографическому контролю, который, как и у активированного дизельного топлива, показал неизменность свойств ВТЭ. А сравнение свойств по спектрограммам ДТ и ВТЭ показывает превосходство ВТЭ перед ДТ по разнообразию фракционного состава. Закончен также определенный этап работ оформлением технических условий «Топливная эмульсия» «ЭКО-ТопЭм стандарт 1Б зимний» ТУ 19.20.20-001-02567780-2017. Экспериментальные исследования о повышении теплотворности активированных моторных топлив подтверждены в НВ НВМТ РАН академиком Р.Ф.Ганиевым.

Таким образом, механохимия в активаторе имеет особенности в том, что под влиянием структурных состояний модифицированных топлив продолжается и за активатором. Это выражается в том, что ввод доли активированного топлива в неактивированное заметно повышает в смеси долю активированного:

- в исходном топливе после ввода в него 10 % активированного топлива через 15 мин появились новые, более легкие углеводороды (гептан, гексан, 3-н-пентан (комплекс) в количестве 23,8%;

- в исходном топливе после ввода в него 20 % активированного топлива через 15 мин образовалось 12% комплекса вместо 5,6%;

- в исходном топливе после ввода в него 30 % активированного топлива через 15 мин образовалось 39% этого же комплекса;

Кроме того, при механохимическом действии активатора по патенту № 2550203 снижается температура воспламенения топлива, повышается скорость и полнота его сгорания. Это подтверждается более мягкой работой ДВС с меньшими динамическими нагрузками, возможностью их работы с увеличенным углом опережения зажигания, т.к. новые компоненты топлива воспламеняются уже при меньшей температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрена проблема повышения энергетической эффективности функционирования стационарного и автомобильного транспорта с двигателями внутреннего сгорания при снижении содержания вредных компонент в выхлопных газах. Показано, что решение данной проблемы возможно с помощью применения водных композиций углеводородных топлив (водотопливных эмульсий (ВТЭ)).

2. Апробирована усовершенствуемая технология высокостабильных ВТЭ дизельного топлива, использующая комбинированный универсальный статический смеситель-активатор (Патент РФ № 2550203), а также малые добавки стабилизаторов эмульгаторов.

3. Экспериментально установлено, что получаемое ВТЭ сохраняют свою структуру и физико-химические свойства в течении достаточно продолжительного времени хранения (с выше 3 месяцев).

4. Установлен механизм существенного повышения теплоты сгорания, уменьшения расхода активированного топлива и ВТЭ, снижения температуры воспламенения топлива, повышения скорости и полноты его сгорания, что подтверждается более мягкой работой с меньшими динамическими нагрузками ДВС.

5. Механохимические процессы в активаторе имеют особенности в том, что под влиянием долгоживущих радикалов модификация топлив продолжается из-за активатора. А ввод доли активированного топлива в неактивированное заметно повышает долю активированного.

6. Выполнен сравнительный теоретический анализ физико-химических и других аналитических подходов изучения механизма повышения теплотворной способности и активированных топлив и ВТЭ по результатам исследований ведущих отечественных специалистов в данной области (акад. Р.Ф.Ганеева, проф. Ф.М. Конарева, проф. Ю.В. Воробьева, проф. В.Т. Громондза и др.).

7. Основной вывод. Механохимическое диспергирование УВТ в активаторе с образованием активных радикалов повышает теплотворную способность и уменьшает расход топлива в ДВС. Под влиянием долгоживущих радикалов модификация топлив продолжается и после выхода из активатора. Все указанные эффекты обусловлены как их преобразованиями в активаторе, так и процессами в камерах сгорания ДВС.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Государственных заданий Минобрнауки: для ИХФ РАН 49.23 тема 0082-2018-0004 номер госрегистрации темы - АААА А18-118031590088-8, а также для ТГТУ № 9.7746.2017/БЧ на 2017-2019 гг.*

Список используемых источников.

1. Иванов В.М. Топливные эмульсии, М.:, 1962.
2. Корягин В.А. Сжигание водотопливных эмульсий и снижение вредных выбросов. С-Пб.:, 1995.
3. Завгородний Б.В. www.energy-saving-technology.com; www.energy-saving-technology.com/page-ru/ship/vmeshing-f2.html.
4. Воробьев Ю.В., Тетерюков В.Б. Патент РФ № 2294448 Способ для получения и подачи топливно-водной эмульсии в ДВС с впрыском топлива.
5. Воробьев Ю.В., Тетерюков В.Б. Патент РФ № 2300658 Способ и система получения и подачи топливно-водной эмульсии в двигатели внутреннего сгорания и удаления из штатной топливной системы неиспользованной топливно-водной эмульсии.
6. Воробьев Ю.В., Тетерюков В.Б. Патент РФ № 2306447 Способ и устройство для дозирования и приготовления топливно-водной эмульсии, подаваемой в карбюраторные ДВС.

7. Ломовских А.Е., Воробьев Ю.В., Дупляк В.П. Патент РФ № 352805 Струйно-кавитационный эжектор для приготовления водотопливной эмульсии.
8. Воробьев Ю.В., Тетерюков В.Б. Патент РФ № 2365618 Водно-топливная эмульсия.
9. Воробьев Ю.В., Тетерюков В.Б. Патент РФ № 2367683 Топливно-водная эмульсия.
10. Воробьев Ю.В., Ломовских А.Е., Басарев М.В, Дунаев А.В. Устройство для механохимической обработки и снижения расхода углеводородного топлива // Тракторы и сельхозмашины, 2015. - №1- С. 21-23
11. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. Ч.1 Деформация и разрушение / М.: Машиностроение, 1974.- 472 с.
12. Шелохвостов, В.П. Методы и системы диагностики наномодифицированных конденсированных сред / В.П. Шелохвостов, В.Н. Чернышов. – М. : Спектр», 2013. –144 с.
13. Шелохвостов, В.П. Методы и системы диагностики наноструктурированных сред и материалов / В.П. Шелохвостов, В.Н. Чернышов. – СПб.: Экспертные решения, 2017. – 208 с.
14. Дунаев А.В., Воробьев Ю.В., Баронин Г.С. Патент РФ № 2703600 Способ уменьшения расхода жидкого углеводородного топлива в устройствах для получения тепловой и механической энергии.
15. Y.V.Vorobyov, G.S. Baronin, A.V.Dunaev; I.G.Assovskiy / Unique and Stable Water- Fuel Emulsions / Adwanced Materials & Technologies. No. 2, 2019.
16. Баронин Г.С., Милованов А.В., Завражин Д.О., Воробьев Ю.В. <https://www.tstu.ru/book/book/elib1/exe/2020/Vorobiev.exe>.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА АДГЕЗИОННЫЙ КОНТАКТ МЕЖДУ ЖЕСТКИМ ИНДЕНТОРОМ И МЯГКИМ ЭЛАСТОМЕРОМ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ*

Ляшенко Я.А.^{1,2}

¹*Берлинский технический университет, 10623 Берлин, Германия*

²*Сумский государственный университет, 40007 Сумы, Украина*

i.liashenko@tu-berlin.de

Первая строгая теория, описывающая адгезию между сферическим телом и полупространством, была опубликована в 1971 году [1]. С тех пор появилось много работ, посвященных эксперименту, а также компьютерному моделированию и теории адгезионного контакта. В этих работах изучается влияние шероховатости контактирующих тел, вязкоупругих эффектов, наличия жидкости в области контакта и многое другое. Однако, несмотря на это, в указанной области до сих пор остается много нерешенных вопросов. Одно из развивающихся в последнее время направлений связано с изучением влияния частиц износа и химической неоднородности контактирующих тел на адгезионную прочность контакта. В [2,3] было показано, что нормальный контакт между упругим слоем мягкой резины фиксированной толщины и жестким индентором может быть рассчитан с помощью метода граничных элементов с учетом толщины резиновой подкладки. В [2] была проведена серия из нескольких экспериментов, в которых поверхность индентора имела неоднородно распределенную поверхностную энергию, а в зоне контакта присутствовали твердые частицы. Для всех рассмотренных в [2] экспериментальных ситуаций было проведено моделирование методом граничных элементов, показывающее удовлетворительное как качественное, так и количественное согласование с экспериментом.

В предлагаемой работе мы провели моделирование нормального контакта, обладающего химической неоднородностью, соответствующее эксперименту, результаты которого опубликованы в [4]. Эксперимент заключался в индентировании стальной сферы радиусом $R = 100$ мкм в лист оптически прозрачной резины TARNAC CRG N3005 с толщиной $h = 5$ мм на глубину $d = 0.35$ мм и последующем ее вытягивании в обратном индентированию направлении до момента полного разрушения контакта. Скорость движения индентора выбиралась достаточно малой ($v = 1$ мкм/с) для того, чтобы контакт можно было считать квазистатическим. Данный эксперимент был проведен на оборудовании и по методике, которые подробно описаны в предыдущих работах [2, 4]. На рис. 1 показаны результаты эксперимента (см. подробное описание в [4]). В эксперименте на поверхности стального индентора создавалось неоднородное распределение поверхностной

энергии путем кратковременного травления выбранных участков поверхности хлорным железом с последующей их очисткой.

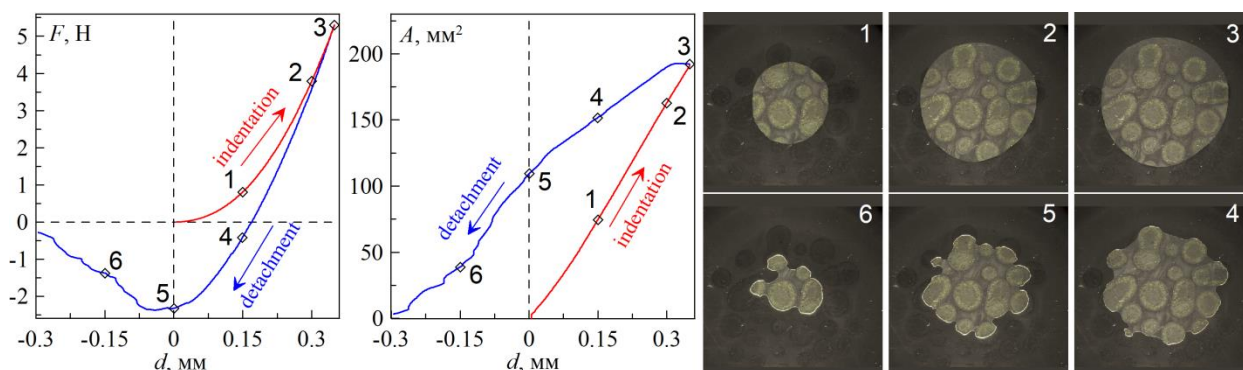


Рисунок 1. Зависимости нормальной силы F и площади контакта A от глубины индентирования d , измеренные в эксперименте по индентированию стальной сферы с неоднородным распределением поверхностной энергии в лист оптически прозрачной резины. Для точек 1–6, обозначенных на зависимостях, приведены фотографии контактной области (цветной онлайн). Для эксперимента по ссылке [5] доступно видео.

Участки, подвергшиеся процедуре травления, показывали многократное увеличение адгезионной прочности при разрушении контакта. В эксперименте было выяснено, что в фазе индентирования (indentation) контакт распространяется приблизительно так же, как распространялся бы безадгезионный контакт. В фазе разрушения контакта (detachment) адгезионное взаимодействие проявляется гораздо сильнее. Это приводит к возникновению гистерезиса силы и площади контакта, который демонстрируют зависимости $F(d)$ и $A(d)$, показанные на рис. 1. Из рис. 1 следует, что контактные конфигурации, соответствующие фазе индентирования (1, 2 и 3) близки к круговому контакту, хотя энергия поверхности индентора неоднородна – просматривающиеся на фотографиях пятна соответствуют повышенному значению удельной работы адгезии. В фазе отрыва (точки и фотографии 4, 5 и 6) контакт отклоняется от круговой формы, поскольку в области пятен адгезионная прочность контакта значительно выше и контакт в этих областях разрушается позже. Для описанного эксперимента по ссылке [5] доступно видео, в котором показана эволюция площади контакта. Видео содержит 4 подряд проведенных цикла индентирования, в то время как на рис. 1 рассмотрен только первый цикл (описание всех циклов индентирования см. в [4]).

На рис. 2 показаны зависимости и конфигурации контакта, аналогичные приведенным на рис. 1. Однако, на рис. 1 показаны результаты эксперимента, в то время как на рис. 2 – результаты моделирования в рамках метода граничных элементов [2,3]. Из сравнения рис. 1 и рис. 2 следует, что между экспериментом и моделированием наблюдается как качественное, так и количественное согласие. Подробно процедура моделирования на примере другого случая распределения поверхностной энергии описана в работе [2]. На контактных конфигурациях на рис. 2 цветом показаны следующие области. Черный – отсутствие контакта; красный – также отсутствие контакта, но эти области индентора имеют повышенную удельную работу адгезии при условии наличия

контакта. Зеленым цветом показан прямой контакт между резиной и эластомером для необработанных участков индентора ($\gamma_{12} = 0.8 \text{ Дж/м}^2$). Синим – контакт эластомера с обработанными участками индентора ($\gamma_{12} = 5.6 \text{ Дж/м}^2$). Указанные значения γ_{12} реализуются только при разрушении контакта, на стадии индентирования для всех областей $\gamma_{12} = 0.0175 \text{ Дж/м}^2$. Толщина эластомера в моделировании $h = 5 \text{ мм}$, модуль упругости $E = 0.28 \text{ МПа}$, коэффициент Пуассона $\nu = 0.47$. Радиус индентора $R = 100 \text{ мм}$, его модуль упругости полагается бесконечным (жесткий индентор). Модуль упругости субстрата, на котором находится лист резины, также полагается бесконечным (в реальном эксперименте это стеклянная пластина). Используемые в моделировании геометрические и упругие параметры соответствуют экспериментальным (см. рис. 1 и описание к нему). Таким образом, нами было показано, что с помощью метода граничных элементов возможно проводить моделирование химически неоднородных контактов с произвольной геометрией (см. также [2]) с высокой точностью.

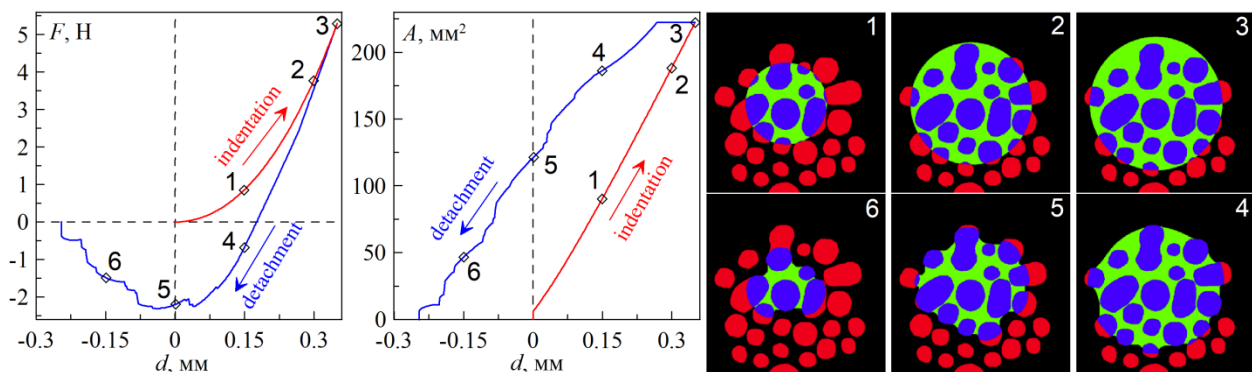


Рисунок 2. Зависимости (аналогичные рис. 1), соответствующие моделированию (цветной онлайн). По ссылке [6] доступно видео, показывающее эволюцию контакта.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского сообщества (DFG), проект PO 810-55-3.*

Список используемых источников.

1. K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts. Proc. Royal Soc. Lond. A 324, 301 (1971).
2. I.A. Lyashenko, Q. Li, V.L. Popov. Front. Mech. Eng. 7, 658858 (2021).
3. Q. Li, R. Pohrt, I.A. Lyashenko, V.L. Popov. Proc Inst. Mech. Eng., Part J J. eng. tribol. 234, 73 (2020).
4. Я.А. Ляшенко, В.Л. Попов. Физическая мезомеханика 23, 72 (2020). [I.A. Lyashenko, V.L. Popov. Physical Mesomechanics 24, 426 (2021).]
5. I.A. Lyashenko, V.L. Popov, “Influence of inhomogeneous distribution of surface energy on the contact adhesive properties (Fig. 8_10.avi”, supplementary video, <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20839.27041>
6. I.A. Lyashenko, “BEM simulation (indentation of hard indenter with chemically non-homogeneous surface in soft elastomer”, supplementary video, <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27967.43684>

ПОЛУЧЕНИЕ ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ДЕТАЛЕЙ ГТД С ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ПОСРЕДСТВОМ ДЕФОРМАЦИИ В РЕЖИМЕ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ*

Валитов В.А., Утяшев Ф.З.

*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
valitov_va@mail.ru*

В работе показана возможность использования локальной схемы деформации в режиме сверхпластичности для получения диска газотурбинного двигателя из деформируемого сплава ЭП962 с регламентированным изменением микроструктуры в радиальном направлении (мелкозернистая микродуплексная структура в ступице, смешанного типа «ожерелье» в полотно и крупнозернистая структура с извилистыми границами зерен в ободе диска). Установлено, что такое контролируемое изменение микроструктуры в радиальном направлении обеспечивает повышение механических свойств различных зон диска в интервале рабочих температур. Аналогичные результаты были получены при деформации гранульного сплава ЭП741НП методом штамповки.

1 Введение

Традиционно в ГТД используют диски из высоколегированных жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) с однородной макро- и микроструктурой, что обеспечивает в таких деталях получение изотропных механических свойств [1, 2]. Однако, диски при эксплуатации подвергаются сложному воздействию температуры и нагрузок [3]. Поэтому в дисках стремятся сформировать такую микроструктуру, которая бы соответствовала достижению оптимального комплекса прочностных и жаропрочных свойств с учетом реальных условий их эксплуатации. В научной литературе имеются сведения о способах производства изделий с регламентированной структурой и свойствами, например, за счет проведения градиентной термической обработки [4]. Кроме того, требуемый комплекс свойств может быть получен, например, путем соединения методами порошковой металлургии отдельных зон диска гранулами переменного состава сплавов, либо за счет применения гранул разных фракций [5, 6].

Вышеуказанные методы получения градиентных структур в дисках ГТД не обеспечивают достижение повышенного комплекса свойств, который может быть получен после термомеханической обработки (ТМО). Например, после ТМО по режимам, проведенным в работах [7, 8], в дисках из ЖНС может быть сформирована структура типа «ожерелье», представляющая собой теплодеформированные зерна с субструктурой, окаймленные цепочкой мелких

рекристаллизованных зерен. Такая структура обеспечивает наилучшее сочетание скоростей зарождения и роста трещин по сравнению с обычной крупнозернистой структурой. При этом снижения жаропрочности не происходит. При высокотемпературной ТМО, как отмечено в работе [9], формируется крупнозернистая структура с извилистыми границами зерен. Такая структура обеспечивает достижение максимальных жаропрочных свойств, что особенно важно для самой нагретой зоны диска – обода.

Цель работы - исследование влияния штамповки и/или раскатки в температурно-скоростном режиме сверхпластичности и последующей термической обработки в двухфазной $\gamma'+\gamma$ -области на формирование в заготовках типа диск ГТД из гетерофазных никелевых сплавах градиентной микроструктуры, изменяющейся в радиальном направлении, и, как следствие, на получение оптимального комплекса функционально-градиентных свойств с учетом реальных условий эксплуатации таких деталей.

2 Материалы и методики исследований

Для получения крупногабаритной заготовки диаметром 410мм и толщиной 70мм с мелкозернистой структурой типа микродуплекс из деформируемого сплава ЭП962 использовали гидравлический пресс усилием 1600тс, оснащенный изотермическим штамповым блоком УИШБ-510. Изготовление из указанной заготовки диска с градиентной структурой осуществляли методом локального формообразования в температурно-скоростных условиях СП на стане для раскатки дисков СРД-800 [10]. Изготовление модельного диска с градиентной структурой из гранульного сплава ЭП741НП проводили на гидравлическом прессе усилием 630тс, оснащенный изотермически штамповым блоком с диаметром бойков 280мм из сплава ЖС6У и рабочей температурой 630°C [11]. Микроструктурные исследования проводили методами оптической («Неофот-32», «Эпиквант»), просвечивающей (JEM-2000EX), а также растровой электронной микроскопии (Mira-3 Tescan) в режиме вторичных (SE) или обратно-рассеянных (BSE) электронов.

3 Результаты исследования и их обсуждение

Авторами разработан методологический подход по формированию регламентировано изменяющейся по радиусу диска микроструктуры, осуществляемый посредством предварительной термической обработки заготовки с исходной УМЗ структурой в условиях градиентного температурного поля, последующей раскатки в температурно-скоростном режиме СП и окончательной термической обработки в двухфазной $\gamma'+\gamma$ -области. Научная новизна методологического подхода защищена рядом патентов в России (Патент РФ. - №2119842) и за рубежом (European Patent EP 0912270 B1, US No 6939419 B1).

Впервые методологический подход по изготовлению дисков с градиентной структурой и функционально-градиентными свойствами реализован на примере деформируемого никелевого сплава ЭП962 (45%

упрочняющей фазы) с использованием метода локального формообразования – раскатки – на специализированном стане СРД-800 [10].

Благодаря регулированию параметрами исходной микроструктуры заготовки и раскатки в режиме СП был изготовлен диск с градиентным изменением микроструктуры по сечению (рис. 1а). После раскатки, диск с регламентированной микроструктурой подвергали неполной закалке с температуры деформации, которая была ниже температуры полного растворения упрочняющей γ' -фазы.

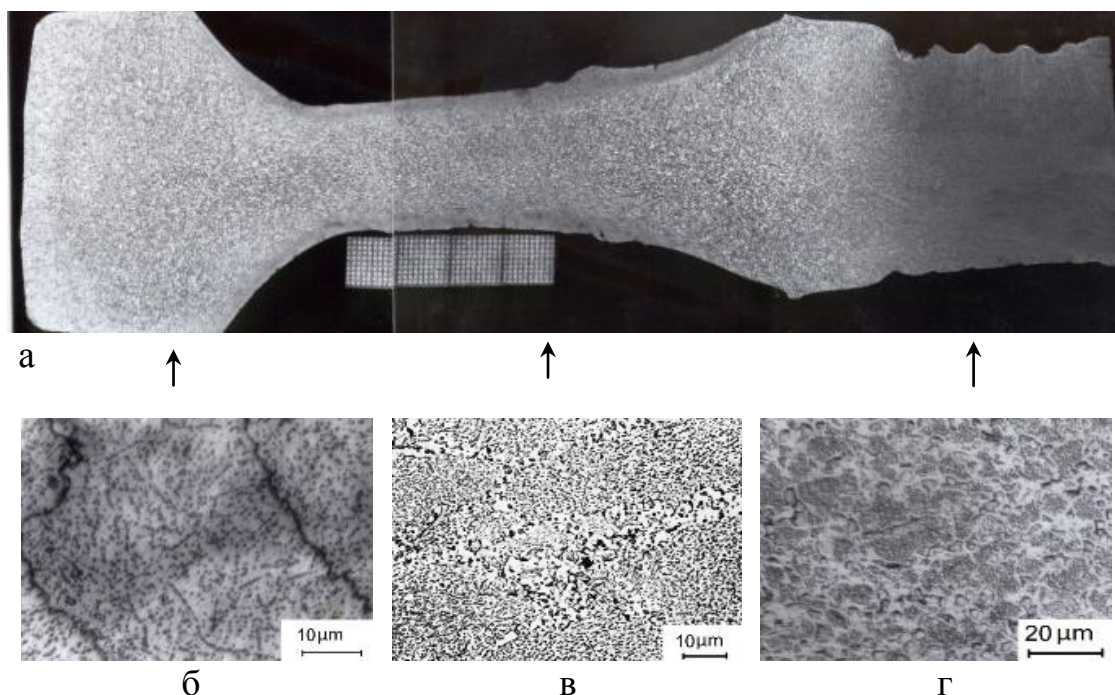


Рисунок 1. Макро (а) и микроструктура (б, в, г) раскатанного диска с градиентной структурой из сплава ЭП962.

Это позволило в определенной мере сохранить в каждой из его зон соответствующий характер микроструктуры, полученной в результате деформации, а при последующем старении за счет распада твердого раствора и выделения части γ' -фазы обеспечить упрочнение сплава.

Микроструктура обода диска после термообработки претерпела незначительные изменения. Средний размер и форма зерен сохранились, в тоже время большая часть межзеренных границ стали извилистыми, что связано, по-видимому, с образованием субзерен (см. рис. 1.б), а также локальной миграцией высокоугловых границ. При этом выделения γ' -фазы присутствовали только в виде 2 групп: средних и дисперсных, форма, размеры и характер распределения которых во многом аналогична тонкой - микроструктуре полотна.

В полотне диска более четко выявилась микроструктура типа "ожерелье", в которой после старения наблюдали три группы частиц γ' -фазы (Рис. 1в). Крупные округлой формы частицы γ' -фазы размером 1,5 мкм, как составляющие микрокомплекса, располагались в основном по границам зерен. Средние кубоидные частицы (0,55 мкм), расположенные в объеме деформированных зерен и чаще всего в виде цепочек, декорирующих границы

субзерен, а также дисперсные, гомогенно распределенные по всему объему материала. Электронно-микроскопический анализ микроструктуры полотна подтвердил наличие в теплодеформированных зернах повышенной плотности дислокации, ее субзеренное строение.

В ступице диска сформирована равноосная микроструктура с большим размером зерен (31 мкм), чем непосредственно после раскатки (Рис. 1г). В то же время значительная часть крупных выделений γ' -фазы растворилась и выделилась вновь равномерно в теле зерен γ' -фазы в виде дисперсных частиц размером $0,1 \div 0,15$ мкм. Наблюдается также незначительное количество крупных частиц γ' -фазы размером 0,6 мкм

Для оценки механических свойств были проведены испытания образцов, вырезанных из различных зон диска. Наиболее высокие значения прочностных и пластических свойств наблюдали в ступице. Поскольку наибольшие силовые нагрузки испытывает ступица, то в ней сохранили мелкозернистую микродуплексную структуру. Это объясняется с тем, что при эксплуатации ступица диска нагревается до сравнительно небольшой температуры $\leq 500^\circ\text{C}$, при которой микродуплексная структура демонстрирует рекордные прочностные свойства ($\sigma_b \approx 1650$ МПа).

В полотне и ободе эти свойства были несколько ниже, чем в ступице, однако в комплексе они удовлетворяли требованиям технических условий, а по прочностным даже значительно их превосходили на $10 \div 25\%$).

Жаропрочные свойства наоборот достигали максимального значения в ободе, где $\sigma_{100}^{650} = 1080$ МПа, а время до разрушения при стандартной нагрузке (1000 МПа) в 4...5 раз превышало норму. В полотне длительная жаропрочность образцов хотя и несколько уступала образцам из обода, но оставалась высокой $\sigma_{100}^{650} = 1050$ МПа. В ступице был достигнут умеренный уровень длительной жаропрочности: время до разрушения при нагрузке 1000 МПа в среднем в $1,5 \div 2$ раза превышало норму. В переходных частях диска от ступицы к полотну и от полотна к ободу диска значения кратковременных механических свойств были близки к средним значениям свойств, наблюдаемым в соседствующих зонах и полностью удовлетворяли требованиям технических условий.

Эффективность разработанного авторами методологического подхода по получению градиентной структуры в заготовках типа диск ГТД была показана также на примере высоколегированного гранульного сплава ЭП741НП с использованием другой схемы деформации – штамповки в квазиизотермических условиях [11].

Анализ микроструктуры модельного диска из гранульного сплава ЭП741НП показал, что в нем сформирована градиентная структура (рис. 2а).

На макроструктуре диаметрального сечения модельного диска выделяются 2 основные зоны: первая зона мелкозернистая типа микродуплекс (рис. 2б), которая распространяется от оси диска до половины радиуса $0,5R$, далее имеет место узкая переходная зона, в которой наблюдается преобразование микродуплексной структуры в структуру типа «ожерелье» (рис. 2в). Важно отметить, что на периферии, т.е. на расстоянии L от оси $L \approx 0,93R$,

наблюдается тенденция преобразования структуры «ожерелье» в крупнозернистую с извилистыми границами (рис.2г), аналогичную той, которую наблюдали на сплаве ЭП962 в ободной части диска.

Исследование механических свойств модельного диска из сплава ЭП741НП с градиентной структурой показало следующее. При комнатной температуре прочностные свойства и пластичность максимальны в мелкозернистой зоне и монотонно снижаются с увеличением расстояния от оси симметрии заготовки диска (рис. 3). Далее при переходе от мелкозернистой зоны к зоне «ожерелье» значения прочности снижаются примерно на 100 МПа, а пластичность - на 3-4%.

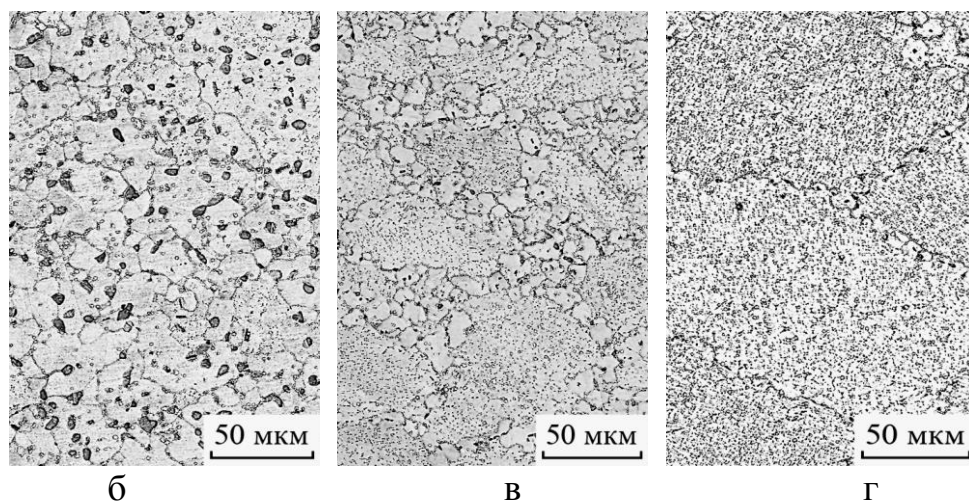
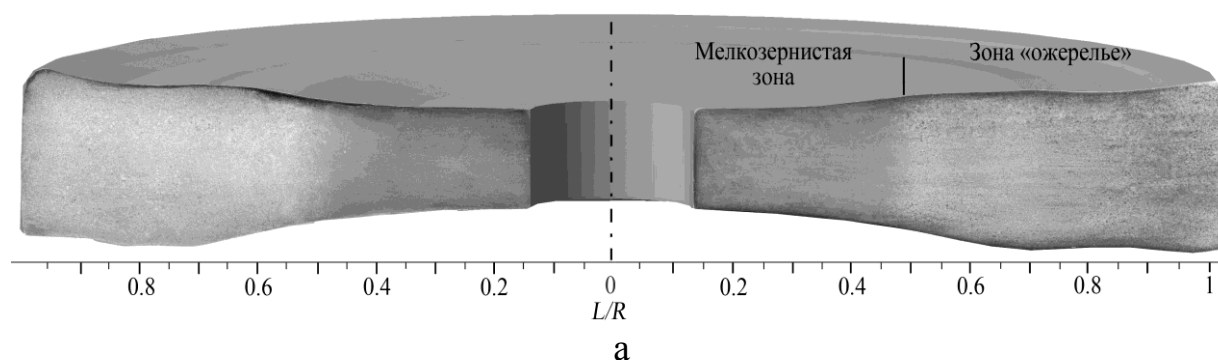


Рисунок 2. Макро (а) и микроструктура модельного диска в мелкозернистой зоне, соответствующей расстоянию от оси заготовки $L \approx 0.29R$ (б), зоне «ожерелье», соответствующей $L \approx 0.67R$ (в) и $L \approx 0.93R$ (г).

На рис. 4 представлены кривые ползучести для образцов, вырезанных из различных областей заготовки диска и испытанных при $T=650^\circ\text{C}$. Видно, что скорость ползучести заметно меньше в зоне «ожерелье». Остаточная деформация образцов, вырезанных из мелкозернистой зоны и разрушившихся после 66 часов, составила около 4%. Образцы, вырезанные из зоны «ожерелье», разрушились после 254 часов, при этом остаточная деформация составила около 10%.

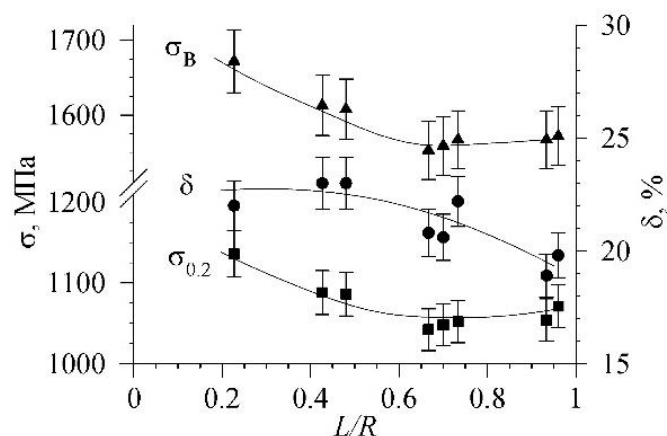


Рисунок 3. Изменение механических свойств модельного диска из гранульного сплава ЭП741НП в радиальном направлении от оси симметрии.

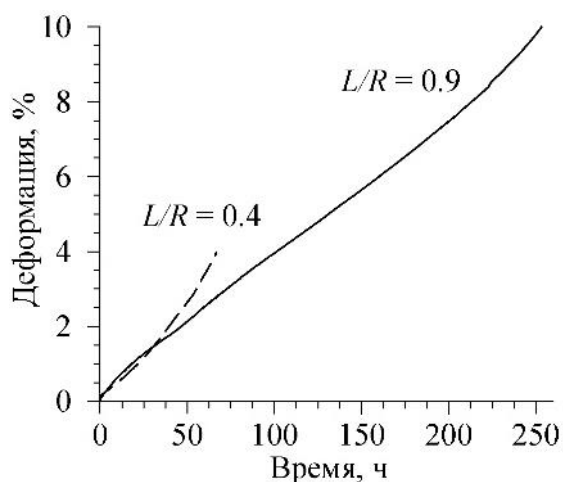


Рисунок 4. Кривые ползучести, полученные для образцов, вырезанных из мелкозернистой зоны ($L=0.4R$) и зоны «ожерелье» ($L=0.9R$) заготовки диска, испытанных до разрушения при $T=650^{\circ}\text{C}$ и нагрузке $\sigma=1050$ МПа.

Заключение

Таким образом, показано, что деформация (раскатка и/или штамповка) в режиме СП в сочетании с термообработкой в двухфазной $\gamma'+\gamma$ -области является эффективным методом изготовления деталей типа диск ГТД из деформируемых и гранульных жаропрочных никелевых сплавов с градиентной структурой, что обеспечивает получение функционально-градиентных свойств, которые оптимизированы с учетом реальных условий их эксплуатации.

**Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований РАН (№ АААА-А17-117041310215-4).*

Список использованных источников.

1. Ф.Ф. Химушин. Жаропрочные стали и сплавы. - М.: Металлургия, 1969. - 749 с.
2. Ч. Симс, Т. Столофф, В. Хагель. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. / В 2-х кн. - Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1995. - 568с.

3. Г.В. Горобец. К расчету распределения температуры на дисках осевых компрессоров газотурбинных двигателей // Промышленная теплотехника. 2004. Т. 26. №5. С. 37-40.
4. R.J. Mitchell, J.A. Lemsky, R. Ramanathan et al. Process development & microstructure & mechanical property evaluation of a dual microstructure heat treated advanced nickel disc alloy // TMS. 2008. P. 347-356.
5. Д.А. Егоров, Г.С. Гарибов, Н.М. Гриц и др. Исследование материала заготовок дисков с переменной структурой из гранул жаропрочных никелевых сплавов, изготовленных по технологии прямого ГИП // Технология легких сплавов. 2014. №3. С. 67-77.
6. Г.С. Гарибов, Н.М. Гриц, Е.А. Федоренко и др. Исследование возможности изготовления заготовок дисков ГТД с переменной структурой и функционально-градиентными свойствами из гранул разных фракций // Технология легких сплавов. 2011. №4. С. 41-49.
7. С.Е. Shamblen, Р.Е. Allen, Р.Е. Walker. Effect of Processing and Microstructure on Rene 95 // Met. Trans. A. 1975. V. 6 A. P. 2072 - 2083.
8. А.С. Клещев, Н.Н. Корнеева, А.Б. Ноткин и др. Изменение структуры жаропрочных никелевых сплавов типа ЭП742 при термомеханической обработке // Физика металлов и металловедение. 1979. Т. 47. (3). С. 548-557.
9. Н.Е. Зоров. Термомеханическая обработка жаропрочных сплавов // Технология легких сплавов. 1981. № 7. С. 61-73.
10. В.А. Валитов, Ф.З. Утяшев, Р.Г. Баймурзин. Влияние условий раскатки на структуру и свойства дисков из жаропрочного никелевого сплава ЭП962 // Авиационная промышленность.- 1994.-№ 11/12.-С. 19-24.
11. А. А. Ганеев, В. А. Валитов, Ф. З. Утяшев, В. М. Имаев. Влияние деформационно-термической обработки на формирование градиентной структуры и механических свойств в диске из гранульного никелевого сплава// Физика металлов и металловедение.- 2019, Т. 120, №. 4, С. 442–448.

СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ЦЕМЕНТНОМ ВЯЖУЩЕМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МИКРООРГАНИЗМОВ

Ельчищева Т.Ф.¹, Ерофеев В.Т.²

¹*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,
elschevat@mail.ru*

²*Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск,
fac-build@adm.mrsu.ru*

Композиционные строительные материалы на цементном вяжущем на основе сухих строительных смесей применяются для возведения наружных ограждающих конструкций, внутренних конструкций зданий, а также в качестве отделочных материалов. Такие материалы имеют капиллярно-пористую структуру с открытыми или замкнутыми порами, что характерно для кладочных и штукатурных растворов, монолитного бетона, различных крупноформатных и мелкоштучных изделий из бетона [1]. Пористая структура материала позволяет заселяться на поверхности и проникать в толщу материала различным микроорганизмам, что нарушает баланс влагообмена конструкции с окружающей средой и приводит к переувлажнению конструкции. Интенсивное размножение микроорганизмов во влажной среде вызывает усиленное продуцирование ими продуктов метаболизма, представляющих собой смесь кислот различной концентрации. Взаимодействие данных веществ с твердой компонентой (скелетом) материала происходит с протеканием химических реакций замещения, что нарушает исходную структуру материала, снижает прочностные свойства, как отдельных конструктивных элементов здания, так и прочность, надежность и долговечность здания или сооружения в целом. Поэтому при производстве строительных материалов большое внимание должно быть направлено на создание эффективных материалов, имеющих стойкость к воздействию метаболитов. Одной из таких групп материалов являются сухие строительные смеси, свойства которых, в том числе, сопротивление воздействию микроорганизмов, можно регулировать путем введения различных технологических добавок [2]. В частности, с целью предупреждения заражения изделий и конструкций микроорганизмами используют биоцидные добавки, которые вводят непосредственно в состав сухой строительной смеси, либо добавляют в цементное тесто при затворении его водой.

Для изучения добавок, оптимальных для введения в состав сухих строительных смесей, в работе исследовалось влияние добавок на биоцидные свойства модельного материала на цементном вяжущем. Вводимые добавки: сульфат натрия Na_2SO_4 , стеарат цинка $\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ и наночастицы серебра – препарат AgБион-1. Модельный материал представлял собой цементно-

песчаный раствор 1:3 (1 часть по массе цемента и 3 части по массе песка). При его изготовлении использовался кварцевый песок фракций 0,16–0,315 мм, портландцемент марки ПЦ 400-Д0 и вода. Образцы с исследуемыми добавками, а также контрольный состав №1 без добавок, изготавливались размером 10×10×30 мм. Было получено девять различных составов, представленных в таблице, по три опытных образца каждого состава. Твердение образцов происходило в нормальных условиях в течение 28 суток.

Биостойкость составов исследовалась по ГОСТ 9.049-91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов», в соответствии с приведенными в стандарте условиями для испытаний, по 1-му и 3-му методам (соответственно, при отсутствии дополнительной питательной среды для роста и развития микроорганизмов и при наличии указанной среды).

Таблица 1. Биостойкость экспериментальных составов модельного раствора с биоцидными добавками.

№ состава	Наименование биоцидной добавки, % от массы цемента			Грибостойкость, баллы	
	Na ₂ SO ₄	AgБион-1	Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	метод 1	метод 2
1	–	–	–	3 / НГ	5 / НФ
2	2,5	–	–	1 / Г	2 / НФ
3	5,0	–	–	0 / ГФС	0 / Ф
4	7,5	–	–	0 / ГФС	0 / Ф
5	–	1,0	–	2 / Г	3 / НФ
6	–	2,0	–	1 / Г	2 / НФ
7	–	–	2,0	2 / Г	4 / НФ
8	–	–	4,0	2 / Г	3 / НФ
9	–	–	8,0	3 / НГ	4 / НФ

Примечание:
 НГ – негрибостойкий;
 НФ – нефунгицидный;
 Г – грибостойкий;
 ГФС – грибостойкий, фунгистатичный;
 Ф – фунгицидный

Испытания образцов материалов позволили выявить, что тип и количество добавки, вводимой при изготовлении в цементно-песчаный раствор, оказывает различное влияние на формирование структуры композита и

вызывает изменение его свойств. Выявлено, что грибостойкими свойствами обладают все составы с введенными добавками, кроме состава №9.

Вокруг образцов с добавкой сульфата натрия, изготовленных из составов №3 и №4 с содержанием Na_2SO_4 в количестве 5,0 и 7,5% от массы цемента без питательной среды у материала образцов наблюдались фунгистатичные свойства (при испытании по 1-му методу). При добавке сульфата натрия в количестве 5,0 и 7,5% от массы цемента в состав №3 и №4 и проведении испытаний на питательной среде наблюдалась зона подавления роста грибов (зона ингибирования), составлявшая 18–20 мм, что свидетельствовало о наличии у материала образцов фунгицидных свойств (при испытании по 3-му методу).

При добавлении в цементно-песчаный раствор препарата AgБион-1 в количестве 1,0 и 2,0% от массы цемента композиты приобретают грибостойкие свойства при испытании по методу 1. Фунгицидный эффект при испытании образцов по методу 3 отсутствует.

Добавка стеарата цинка при изготовлении цементного композита в количестве 2,0 и 4,0% от массы цемента (составы №7 и №8) придает грибостойкость материалу при испытании по методу 1. Повышение количества добавки до 8% от массы цемента вызывает отсутствие эффекта грибостойкости. При испытании по методу 3 на питательной среде фунгицидный эффект также отсутствует.

Установлено, что цементно-песчаный раствор, модифицированный сульфатом натрия в количестве от 2,5 до 7,5% от массы цемента наиболее эффективно повышает грибостойкость материала, его фунгистатичность и фунгицидность. Однако выводы о количестве вводимой добавки для повышения биоцидных свойств материала следует сделать после проведения цикла дополнительных исследований прочности образцов с добавкой. Предположительно, некоторое ее количество может вызывать образование микротрещин и деструкцию материала вследствие кристаллизации соли Na_2SO_4 в порах материала в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и возникновении кристаллизационного давления на стенки пор, вызывающего их разрушение. Таким образом, можно прогнозировать снижение прочностных свойств материала при избыточном количестве вводимой добавки

Список используемых источников.

1. Сураева Е.Н., Ерофеев В.Т., Королев Е.В. Исследование биостойких сухих строительных смесей, модифицированных нанотрубками углерода // Вестник МГСУ. – 2015. – №4. – С. 104-114. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_23278649_69023721.pdf.
2. Erofeev V., Smirnov V., Dergunova A., Bogatov A., Letkina N. Development and research of methods to improve the biosustainability of building materials. – Materials Science Forum. – 2020. – 974 MSF. – Pp. 305-311. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.974.305.

КОНЦЕПЦИЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Дмитриев О.С., Баронин Г.С., Барсуков А.А.

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

Россия, 392000, Тамбов, ул. Советская, 106, e-mail: phys@tstu.ru

Существующие темпы увеличения ассортимента новых полимерных композитов (ПК), определяют необходимость значительного повышения эффективности организации научно-исследовательских и проектных работ по разработке технологических процессов, производству и применению создаваемых материалов, которые часто превосходят по своим свойствам традиционные аналоги. Основными компонентами ПК являются полимерная матрица на основе термореактивных смол и армирующие наполнители: стеклянные, органические и углеродные волокна, ткани, маты. В результате получают стеклопластики, органопластики и углепластики, широко применяемые в современной электро- и радиотехнике, машиностроении и других отраслях народного хозяйства. Особое место композиты занимают в авиастроении и космонавтике, уменьшая массу летательных аппаратов и снижая затраты на их производство. Поэтому в современных пассажирских авиалайнерах количество ПК, применяемых в конструкции самолета, составляет 22÷39% в Airbus A-380, A-350 и до 50 % в Боинг 787 Dreamliner. Основные классы ПК, используемые в этих летательных аппаратах, это стеклопластики, органопластики и углепластики [1].

Физико-механические свойства ПК в значительной степени задаются при их производстве и определяются режимами технологических процессов, что приводит к необходимости расчета, поиска и выбора оптимальных технологических режимов проведения процесса формования изделия, включая операцию термического отверждения. Отверждение термореактивной матрицы начинается с момента приготовления связующего, протекает во время пропитки им армирующего наполнителя и заканчивается в готовом изделии при термической обработке. На заключительном этапе отверждения необратимо фиксируется форма изготавливаемого изделия и образуется структура композита. В случае применения неоптимальных режимных параметров термического отверждения в изделиях большой толщины может возникать перегрев слоев ПК, термическое разложение связующего и внутренние напряжения, снижающие прочность материала и искажающие геометрическую форму и размеры изделия. Чтобы избежать вышеуказанных проблем и получить изделие высокого качества необходимо при производстве ПК применять строго определенный для данного материала и толщины изделия температурно-временной режим, т.е. разработать оптимальный режим $U(t)$ воспроизводимый на поверхности изделия [2].

Основные цели, которые должны достигаться при разработке и реализации оптимального режима отверждения ПК, являются:

- снижение температурно-конверсионных неоднородностей и как следствие обеспечение максимальной однородной структуры и монолитности материала;

- снижение продолжительности режима отверждения и энергозатрат;

- полное и равномерное по изделию отверждение связующего.

Разработка оптимальных режимных параметров процесса отверждения изделий из ПК является нетривиальной задачей, вследствие отсутствия теоретических наработок в области моделирования процесса отверждения ПК приемлемого для промышленного применения. Основными этапами разработки оптимального технологического режима отверждения являются постановка и решение задачи минимизации некоторого критерия оптимальности с использованием математической модели и ограничений технологического характера, налагаемых на решение. Математическая модель строится в соответствии с применяемой технологией изготовления изделий из ПК [2, 3]. Свойства материала, являющиеся параметрами математической модели, которые нужны для решения уравнений модели определяются экспериментально с использованием специальных методов и созданной информационно-измерительной системы (ИИС) исследования процесса отверждения композитов [4, 5]. ИИС, кроме того, позволяет многократно при разных технологических условиях численно моделировать температурно-конверсионные поля в процессе отверждения ПК, а также визуализировать их в виде 3D поверхностей, что позволяет наблюдать и выявлять различные особенности и неравномерности процесса отверждения.

Разработанная объединенная, проблемно-ориентированная в области технологических процессов молекулярного тепло- и массопереноса ИИС, реализует комплексный подход в исследовании характеристик ПК, позволяющая осуществлять идентификацию параметров математических моделей, а также расчет оптимальных режимных параметров и выбор соответствующего оборудования для изучаемых технологических процессов молекулярного тепло- и массопереноса. При этом позволяет, с одной стороны, максимально использовать проектные решения, разработанные в рамках различных систем, а с другой стороны вести разработки с максимальной унификацией и типизацией новых проектных решений.

Одним из конкретных применений ИИС является идентификация параметров математической модели и оптимизация технологического температурно-временного режима отверждения изделий из ПК.

Типовыми технологиями производства изделий из ПК является горячее прессование, вакуумное формование в термокамере и намотка с последующей термообработкой в автоклаве. Математическая модель для каждой конкретной технологии имеет свои особенности, но и, в то же время, единую основу [3]. Поэтому рассмотрим метод расчета оптимальных режимов отверждения применительно к крупногабаритным толстостенным изделиям или панелям, получаемых методом вакуумного формования в термокамере.

Математическая модель процесса вакуумного формования и отверждения в термокамере изделий из термореактивных полимерных композитов в

многослойном технологическом пакете с учетом течения связующего представляет собой систему следующих дифференциальных уравнений:

- теплопереноса

$$C_i \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \gamma_i w_{x_i} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_i \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \gamma_i Q_{n_i} \frac{\partial \beta_i}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} T &\equiv T(x,t), \quad L_{i-1} \leq x < L_i, \quad L_0 = 0, \quad 0 < t \leq t_k, \quad i=1, \dots, 5, \\ C_i &\equiv C_i(T), \quad \lambda_i \equiv \lambda_i(T), \quad w_{x_i}, Q_{n_i} = 0, \quad L_i \equiv \text{const}, \quad \text{при } i=1, 4, 5, \\ C_2 &\equiv C_2(T, \beta_2, \gamma_2), \quad \lambda_2 \equiv \lambda_2(T, \beta_2, \gamma_2), \quad w_{x_2}, Q_{n_2} \neq 0, \quad L_1 \leq x < L_2(t), \\ C_3 &\equiv C_3(T, \beta_3, \gamma_3), \quad \lambda_3 \equiv \lambda_3(T, \beta_3, \gamma_3), \quad w_{x_3}, Q_{n_3} \neq 0, \quad L_2(t) \leq x < l_{bc}(t), \\ C_3 &\equiv C_3(T), \quad \lambda_3 \equiv \lambda_3(T), \quad w_{x_3}, Q_{n_3} = 0, \quad l_{bc}(t) \leq x < L_3, \\ T(x,0) &= f(x), \quad 0 \leq x \leq L_5, \end{aligned} \quad (2)$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \alpha [T_e(t) - T(0,t)], \quad 0 < t \leq t_k, \quad (3)$$

$$-\lambda_5 \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L_5} = \alpha [T_e(t) - T(L_5,t)], \quad 0 < t \leq t_k, \quad (4)$$

$$\lambda_i \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L_i-0} = \lambda_{i+1} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L_i+0}, \quad 0 < t \leq t_k, \quad i=1, \dots, 4,$$

$$T(x,t) \Big|_{x=L_i-0} = T(x,t) \Big|_{x=L_i+0}, \quad 0 < t \leq t_k, \quad i=1, \dots, 4,$$

управление $U(t)=T(L_1,t)$ или $U(t)=T_B(t)$,

- кинетики отверждения

$$\frac{\partial \beta_i}{\partial t} = \begin{cases} \varphi_i(\beta) \exp[-E_i(\beta)/RT], & \beta < 1, \\ 0, & \beta = 1, \end{cases} \quad (5)$$

$$\beta_i \equiv \beta_i(x,t), \quad L_{i-1} \leq x < L_i, \quad 0 < t \leq t_k, \quad \beta_i(x,0) = \beta_{0i}(x) \geq 0, \quad i=2, 3,$$

- течения связующего и уплотнения изделия

$$w_{x_2}(t) = \begin{cases} \frac{dL_{cs}(t)}{dt}, & L_2(t) - l_{mk}(t) \leq x \leq L_2(t), \\ 0, & 0 < x < L_2(t) - l_{mk}(t), \end{cases} \quad (6)$$

$$w_{x_3}(t) = \begin{cases} \frac{dl_{cs}(t)}{dt}, & L_2(t) \leq x \leq L_2(t) + l_{sc}(t), \\ 0, & L_2(t) + l_{sc}(t) < x < L_3, \end{cases} \quad (7)$$

$$L_2(t) = L_2(0) \frac{1-\gamma_H}{1-\gamma_K} + L_{cs}(t), \quad L_2(0) = L_{np.min} \frac{1-\gamma_K}{1-\gamma_H}, \quad 0 < t \leq t_k,$$

$$\frac{dL_{cs}(t)}{dt} = \frac{P_s + P_0 - \rho_{cs} g \cdot [l_{mk}(t) + l_{sc}(t)]}{\frac{1}{k_{mk}} \int_{L_2(t)-l_{mk}(t)}^{L_2(t)} \mu(x,t) dx + \frac{1}{k_{sc}} \int_{L_2(t)}^{L_2(t)+l_{sc}(t)} \mu(x,t) dx}, \quad (8)$$

$$L_{cв}(0) = L_2(0) \frac{\gamma_n - \gamma_k}{1 - \gamma_k}, \quad (9)$$

$$\mu(x,t) = \tilde{\mu}(\beta) \exp\left(\frac{E_\mu}{RT}\right), \quad \gamma(t) = \frac{L_2(t) - L_2(0)(1 - \gamma_n)}{L_2(t)}, \quad (10)$$

$$\ell_{mk}(t) = \frac{L_2(0)(1 - \gamma_n)}{n} \left[1 + \frac{(n-1)(\gamma_n - \gamma(t))}{\gamma_n - \gamma_k} \right],$$

$$\ell_{вс}(t) = \frac{L_2(0)\gamma_n - L_{св}(t)}{\chi}, \quad \chi = V_{пор}/V_{вс},$$

$$\gamma(t) = \frac{L(t) - L(0)(1 - \gamma_n)}{L(t)}, \quad \gamma_n = \frac{\rho_{пр}(0)M_{св}(0)}{\rho_{св}M_{пр}(0)}, \quad \gamma_k = \frac{\rho_{пр.min}M_{св.min}}{\rho_{св}M_{пр.min}},$$

где C - объемная теплоемкость, Дж/(м³·К); E - энергия активации отверждения, Дж/моль; E_μ - энергия активации вязкого течения, Дж/моль; f - начальное распределение температуры, К; Q_p - полный тепловой эффект, Дж/м³; k - коэффициент проницаемости, м²; L - толщина изделия, м; $\ell_{вс}$ - глубина проникновения связующего во впитывающий слой, м; $\ell_{тк}$ - толщина плотно сжатых слоев, м; M - масса, кг; n - количество слоев препрега в изделии; P - давление, Па; R - универсальная газовая постоянная; T - температура, К; T_b - температура греющего воздуха, К; t - время, с; x - пространственная координата, м; V - объем, м³; w - скорость течения связующего, м/с; α - коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); χ - пористость впитывающего слоя; β - степень отверждения; γ - содержание связующего в препреге; φ - кинетическая функция, 1/с; λ - теплопроводность, Вт/(м·К); μ - динамическая вязкость связующего, Па·с; ρ - плотность, кг/м³; индексы: св - связующее; тк - ткань (наполнитель); вс - впитывающий слой; в.св - вытекшее связующее; н - начальный; к - конечный.

При вакуумном формования в термокамере температуры греющего воздуха $T_b(t)$ и формообразующей оснастка $T(L_1, t)$ являются управлениями U .

Для идентификации параметров математической модели процесса отверждения разработаны методы и алгоритмы обработки экспериментальных данных, входящие в состав ПО ИИС [5]. Для определения теплофизических характеристик (ТФХ) полимерных композитов $C(T, \beta, \gamma)$, $\lambda(T, \beta, \gamma)$ в зависимости от температуры T , степени отверждения β и содержания связующего γ , а также мощности тепловыделений $W(t)$ и полного теплового эффекта Q_p использованы метод интегральных характеристик и метод оптимальной фильтрации Калмана. В результате получены четыре алгоритма расчета ТФХ в зависимости от времени и среднеинтегральной температуры, в зависимости от температуры и помехоустойчивый алгоритм для обработки сильно зашумленных данных.

Вследствие того, что указанные величины определяются на основе некоторых расчетных формул и не являются результатом прямых измерений,

выбор соответствующего алгоритма расчета теплофизических характеристик, обеспечивающего минимальную методическую погрешность ТФХ при конкретных условиях проведения эксперимента, проводили с помощью подсистемы поддержки принятия решений, построенной на основе модификации метода анализа иерархий и включенной в состав ИИС [5]. Анализируемая проблема представляется в виде иерархической структуры: цель, состав критериев, множество альтернатив. Суть метода заключается в использовании матрицы парных сравнений, построенной на основе экспертных данных об относительной важности критериев.

Кинетические параметры, т.е. энергия активации процесса отверждения $E(\beta)$ и кинетическая функция $\varphi(\beta)$, входящие в уравнение кинетики, определяются методом равных конверсий по мощности тепловыделений $W(t)$, измеренной при отверждении двух или более образцов, нагреваемых по различным температурно-временным режимам $T_{cp}(t)$. Однако полученные экспериментальные функции $E(\beta)$ и $\varphi(\beta)$ имеют хорошую устойчивость только в пределах степени отверждения $0,2 < \beta < 0,8$, а за пределами этого диапазона определяются с достаточно большой погрешностью, имеют неустойчивость и пригодны для расчетов не для всех материалов. Поэтому для моделирования кинетики отверждения и определение кинетических характеристик применили нейронную сеть, для построения которой использовался программный комплекс MATLAB с подключенным плагином NEURON FITTING TOOLS. Задавался целевой вектор, которым являлись значения кинетической функции, определенные известными моделями, построенными на основе изучения химических процессов протекающих при отверждении [6].

Экспериментальные исследования характеристик ПК проводятся на специальных образцах в форме квадрата размером $100 \times 100 \times 5 \pm 20$ мм, сложенных из слоев препрега ПК, подвергаемых нагреву и отверждению в термокамере измерительной ячейки ИИС, позволяющей проводить измерения при температуре от 20 до 250°C под давлением до 2 МПа. Результаты экспериментальных исследований теплофизических и кинетических характеристик образцов из углепластика КМУ-7 в процессе отверждения представлены на рис. 1-3.

Полученные в результате эксперимента и обработки данных теплофизические и кинетические характеристики ПК автоматически заносятся в базу данных ИИС и в дальнейшем используются для расчета оптимальных режимов отверждения изделий из ПК различной толщины.

Расчет и выбор режимов отверждения тонкостенных изделий рассмотрен многими авторами и до недавнего времени осуществлялся в основном эмпирическим подбором [7]. При переходе к толстостенным изделиям эмпирический подбор становится чрезмерно продолжительным и не всегда приводит к успеху. Предложенная нами методика выбора режимов отверждения базируется на математическом моделировании и позволяет за сравнительно короткий срок (время полного исследования ПК и расчета не превышает 2-х суток) рассчитать оптимальные режимы отверждения любых по

толщине и конфигурации изделий. Декомпозируем поставленную задачу на задачу выбора режимных параметров процесса отверждения и задачу выбора соответствующего оборудования, максимизирующего производительность при соблюдении заданных показателей качества и ограничений на режимные параметры.

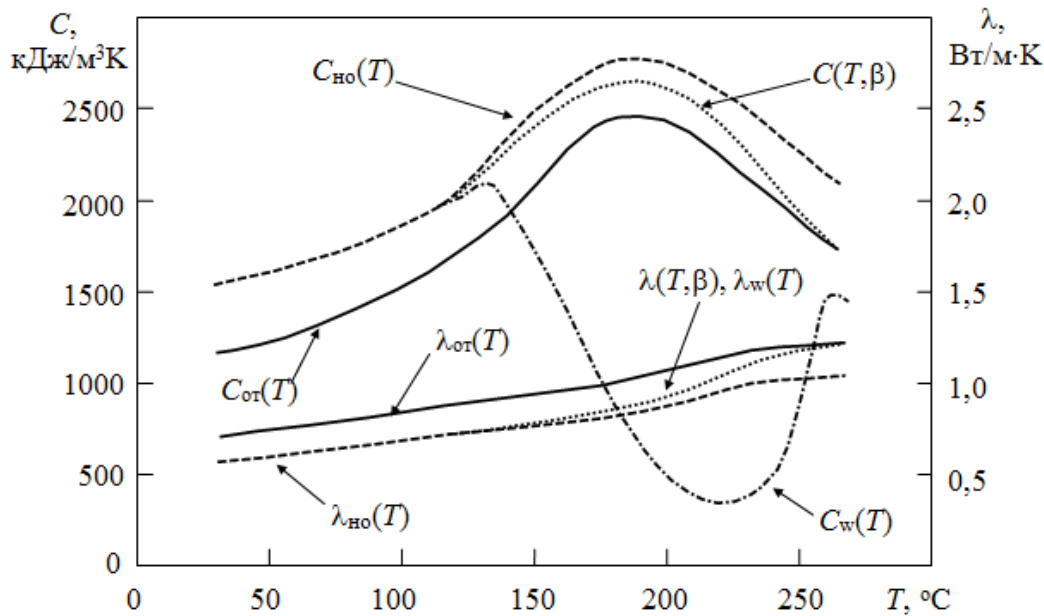


Рисунок 1. Теплофизические характеристики углепластика КМУ-7.

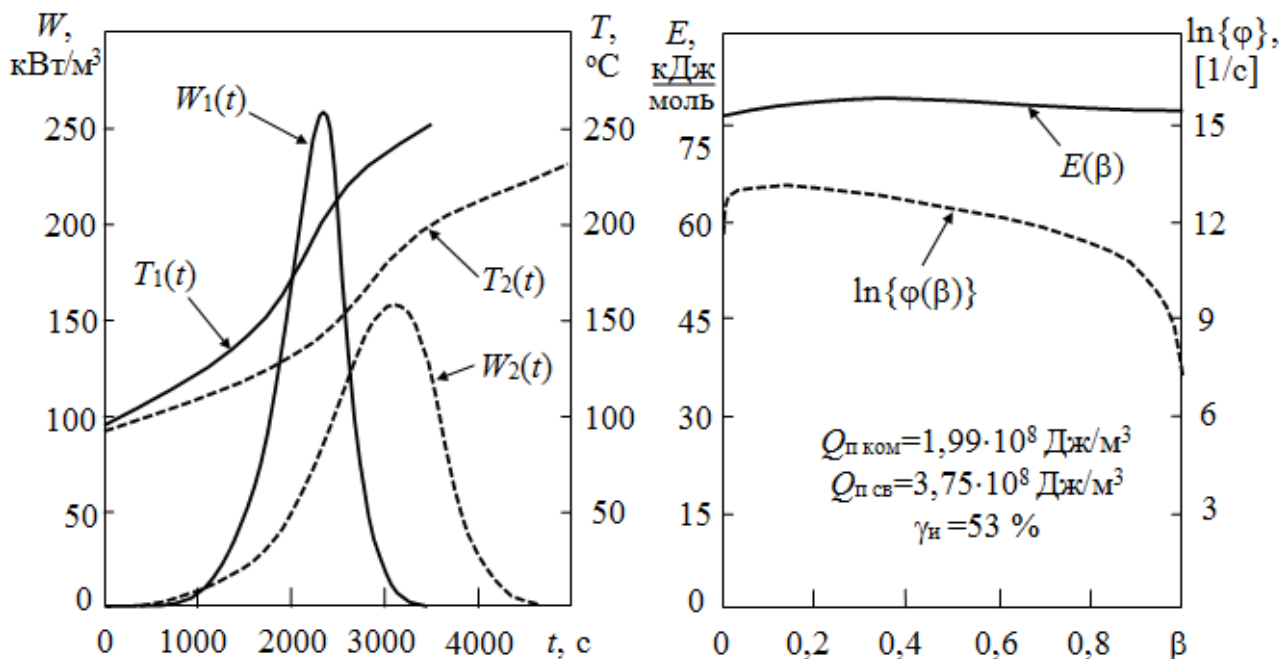


Рисунок 2. Мощность тепловыделений W при отверждении углепластика КМУ-7.

Рисунок 3. Кинетические характеристики отверждения углепластика КМУ-7.

На первом этапе решения задачи выбора режимных параметров и аппаратурного оформления технологического процесса отверждения выдается задание, в котором указывается тип материала, предельные условия

отверждения, размеры, конфигурация изделия, примерный (или желательный) перечень оборудования и имеющаяся в справочно-информационной подсистеме информация о характеристиках материала, если материал был исследован ранее. При отсутствии необходимой информации выдается задание подсистеме научных исследований на определение теплофизических и кинетических характеристик.

Математически задача выбора режимных параметров сформулирована следующим образом. Необходимо найти такое количество ступеней $k_{ст}$, такую температуру изотермической выдержки на каждой ступени $T_0(t)$, $T_L(t)$ на поверхностях изделия, являющейся управляющим воздействием

$$U(t; t_k), U(t; Q^*), U(t; \sigma) = \{T_0(t), T_L(t)\}, \quad i = 1, 2, \dots, k_{ст},$$

такой темп роста B граничной температуры и такую продолжительность изотермических выдержек t_k при которых минимизируются один или несколько критериев оптимальности обеспечивающий создание качественного готового изделия:

- с минимальной продолжительностью процесса;

$$I_{t_k} = \min_{U(t; t_k)} \int_0^{t_k} d\tau, \quad (11)$$

- с минимальными энергетическими затратами:

$$I_{Q^*} = \min_{U(t; Q^*)} \int_0^{t_k} T_{pk}(\tau) d\tau, \quad (12)$$

- или с минимальными остаточными напряжениями:

$$I_{\sigma} = \min_{U(t; \sigma)} \int_0^L \left(\int_{\beta_n}^{\beta_k} p(\beta) \frac{\partial T(x, t(\beta))}{\partial x} d\beta \right)^2 dx, \quad (13)$$

при выполнении связей в виде математической модели (1) - (10) или математических моделей, соответствующих рассматриваемому методу формования изделий

$$\mathcal{R}(C, \lambda, Q_{п}, E_{\beta}, \varphi, E_{\mu}, \tilde{\mu}, P, \rho, S, n) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k_{ст}, \quad (14)$$

а также ограничений в виде неравенств, налагаемых на процесс

$$\max_{\substack{0 \leq x \leq L \\ t_0 < t \leq t_k}} T(x, t) \leq T_{\max}, \quad \max_{\substack{0 \leq x \leq L \\ t_0 \leq t \leq t_k}} \left| \frac{\partial T}{\partial x} \right| \leq \bar{\chi}, \quad \max_{t_0 \leq t \leq t_k} \left\{ \max_{0 \leq x \leq L} T(x, t) - \min_{0 \leq x \leq L} T(x, t) \right\} \leq \bar{\theta} \quad (15)$$

с учетом допустимых оборудованием температурно-временных режимов

$$U_{i_{\min}}(t) \leq U_i(t) \leq U_{i_{\max}}(t), \quad i = 1, 2, \dots, k_{ст}, \quad (16)$$

Искомое управляющее воздействие отыскивается в виде

$$U_i(t) = \begin{cases} \tilde{T}_{i-1} + \tilde{K}_i t, & t_{i-1} < t < t_{n_i} \\ \tilde{T}_i, & t_{n_i} \leq t \leq t_i \end{cases}, \quad i = 1, 2, \dots, k_{ст}, \quad (17)$$

где \tilde{K} - скорость нагрева поверхности изделия, К/с; $k_{ст}$ - количество ступеней нагрева; \tilde{T} - температура изотермической выдержки на i -ой ступени нагрева, К.

Условиями окончания i -ой ступени нагрева и перехода к $i+1$ ступени являются:

$$\max_{\substack{0 \leq x \leq L \\ t_{i-1} < t < t_i}} \frac{\partial \beta_i}{\partial t} - \max_{0 \leq x \leq L} \frac{\partial \beta_i}{\partial t} \geq \eta_i, \quad \max_{\substack{0 \leq x \leq L \\ t_{i-1} < t < t_i}} T_i(x, t) - \max_{0 \leq x \leq L} T_i(x, t) \geq \vartheta_i, \quad i=1,2,\dots,k_{\text{ст.}} \quad (18)$$

Условием окончания решения задачи (10) - (17) является достижения заданной степени отверждения β_k по всей толщине изделия:

$$\min_{\substack{0 \leq x \leq L \\ t_0 < t < t_k}} \beta(x, t) \geq \beta_k. \quad (19)$$

Численные значения ограничений (15) определяли на основе экспериментальных исследований различных механических свойств ПК, отвержденных с принудительно заданными градиентами и перепадами температур [8]. Использовали ступенчатые режимы отверждения как наиболее обоснованные в химико-технологической практике. Поэтому при решении задачи находили оптимальные темпы нагрева поверхностей изделия \tilde{K} , температуры изотермических выдержек \tilde{T} на ступенях i , моменты их переключения t_i и число ступеней нагрева $k_{\text{ст.}}$. В результате решения поставленной оптимизационной задачи определяются оптимальные граничные температурно-временные режимы отверждения изделий из ПК, при которых время отверждения t_k или энергозатраты Q^* или остаточные напряжения \square будут минимальны.

С помощью разработанной ИИС проведены расчеты оптимальных режимов отверждения плоских изделий толщиной от 3 до 50 мм из стеклопластиков, органопластиков на основе эпоксидных связующих ЭДТ-69Н, ЭДТ-10, углепластиков КМУ6-36, КМУ-7, КМУ-11, CFRP, асбопластика АНП-104 и многих других ПК, разрабатываемых в ВИАМ и AIRBUS. Как пример на рис. 4, 5 приведены температурно-временные режимы отверждения для двух исследованных типов ПК стеклопластика СТ-69Н и углепластика КМУ-7 разной толщины.

Проведенный анализ и сравнение рассчитанных режимов отверждения плоских изделий из ПК с существующими режимами для тонких ($L=5$ мм) изделий показали целесообразность использования разработанного метода и системы проектирования для отработки существующих и расчета режимов отверждения новых ПК, а также дальнейшего развития метода.

В результате предложены математические модели, разработаны методы, алгоритмы и информационно-измерительная система исследования и автоматизированного проектирования оптимальных режимов формования и отверждения изделий из ПК различной толщины, позволяющая получать качественные готовые изделия за минимальный время, с минимальными энергетическими затратами или с минимальными остаточными напряжениями, изготавливаемые по технологии горячего прессования, вакуумного формования и намотки на оправку. Исследованы характеристики и рассчитаны

температурно-временные режимы отверждения плоских изделий из полимерных композитов.

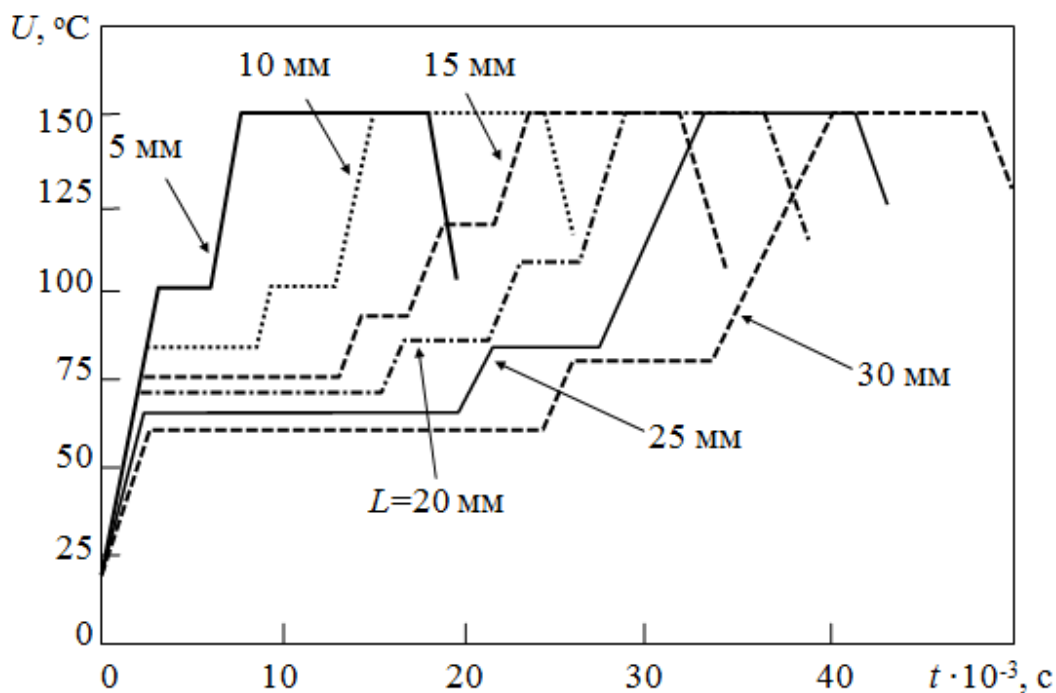


Рисунок 4. Оптимальные, минимальные по продолжительности режимы отверждения изделий из стеклопластика СТ-69Н.

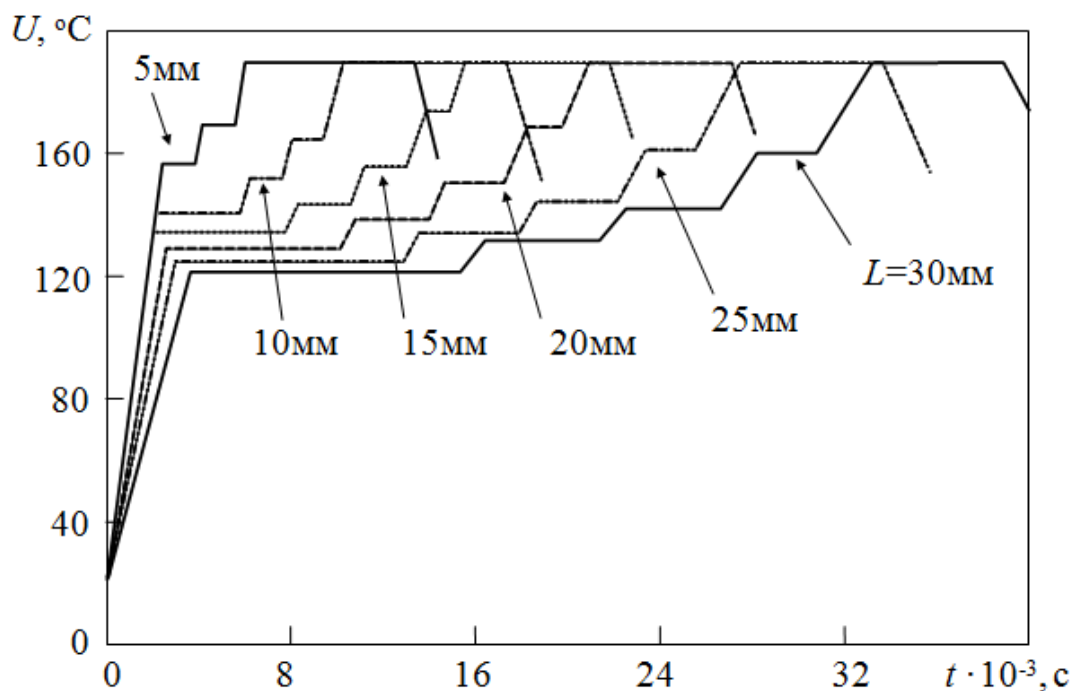


Рисунок 5. Оптимальные, минимальные по продолжительности режимы отверждения изделий из углепластика КМУ-7.

Завершающим этапом работы ИИС является выбор аппаратного оформления технологического процесса отверждения по найденным режимным

параметрам из имеющихся в библиотеке системы оборудования с выдачей заказной спецификации.

Список используемых источников.

1. Каблов, Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. – 2020. Т. 90. № 4. – С. 331-334.
2. Дмитриев, О.С. Определение оптимальных режимов отверждения толстостенных изделий из полимерных композитов / О.С. Дмитриев, В.Н. Кириллов, А.О. Дмитриев, А.В. Зуев // Тепловые процессы в технике. – 2013. Т. 5. № 10. – С. 467-475.
3. Дмитриев, О.С. Тепломассоперенос и кинетика отверждения полимерного композиционного материала при автоклавном вакуумном формовании изделий / О.С. Дмитриев, В.Н. Кириллов, С.В. Мищенко, А.О. Дмитриев // Инженерная физика. – 2010. №9. – С. 3-12.
4. Дмитриев, О.С. Измерительно-вычислительная система для исследования свойств клеевых препрегов и расчета режимов отверждения ПКМ на их основе / О.С. Дмитриев, В.Н. Кириллов, С.В. Мищенко, А.О. Дмитриев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. – № 6. – С. 22-28.
5. Дмитриев, О.С. Интеллектуальная информационно-измерительная система для определения теплофизических характеристик полимерных композитов / О.С. Дмитриев, А.А. Живенкова, А.О. Дмитриев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2013. Т. 19. № 1. – С. 73-83.
6. Vafayan M., Beheshty M. H., Abedini H., Ghreishy M. H. R. Effect of cure kinetic simulation model on optimized thermal cure cycle for thin-sectioned composite parts // Polymer Composites. – 2013. Vol. 34. No.7. – Pp. 1172-1179.
7. Мараховский, П.С. Отверждение многослойных полимерных композиционных материалов. Часть 2. Формование толстостенной плиты стеклопластика / П.С. Мараховский, Д.Я. Баринов, Е.Ю. Чуцкова, Д.А. Мельников // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2018. № 6. – С. 7-14.
8. Дмитриев, О.С. Влияние режимов термообработки на геометрические и механические характеристики углепластиковых трубчатых элементов / О.С. Дмитриев, И.В. Малков // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2016. Т. 22. № 3. – С. 427-438.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

Мухаметрахимов М.Х.

*ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, msia@mail.ru*

Развитие машиностроения и авиационного, в частности, требует создания новых ресурсосберегающих, экологически безопасных технологических процессов, использующих прогрессивные материалы с высокими эксплуатационными свойствами.

Титановые сплавы находят широкое применение в аэрокосмической промышленности и машиностроении из-за их высоких прочностных качеств. Повышенные прочностные свойства имеют титановые сплавы с нанокристаллической (НК) структурой по сравнению с микрокристаллической (МК) структурой [1]. Однако повышение уровня прочности приводит к снижению пластичности [2]. Одним из способов решения этой проблемы является создание слоистых материалов, позволяющих уменьшить массу конструкции при сохранении или улучшении ее физико-механических характеристик [3]. При этом актуальной научно-технической проблемой является разработка научно-обоснованных решений по снижению температуры обработки титановых сплавов, необходимой для существенного повышения экономической привлекательности технологий сверхпластического формообразования.

Целью представленной работы является изучение возможности создания слоистых материалов с различными структурами в условиях низкотемпературной сверхпластичности.

Материалом для исследования был выбран промышленный двухфазный титановый сплав ВТ6 с МК структурой со средним размером зерен 2 мкм. В качестве упрочняющего элемента взяли титановый сплав ВТ6 с НК структурой со средним размером зерен/субзерен около 0,1 мкм. Твердофазное соединение (ТФС) осуществляли в вакуумной печи при различных температурах от 900 до 700°С в течение 120 мин приложением постоянного давления ($P=5$ МПа). Металлографические исследования проводили на растровом электронном микроскопе «TESCAN MIRA3 LMU».

Металлографические исследования слоистых материалов показали, что после сварки давлением при температуре 900°С микроструктура упрочняющего элемента укрупнилась до МК размеров и размер зерен вырос примерно на 5 мкм и после сварки зона соединения МК и НК сплавах практически не выявляется. С понижением температуры сварки до 700°С наблюдается зерна с разными размерами в зоне ТФС (рис.1а), обусловленная большим различием размера зерен в соединяемых листовых заготовках и средний размер зерен в

упрочняющим элементе вырос в среднем до 1,2 мкм, а средний размер зерен МК структуры в целом не изменился, хотя его размер в α - фазе незначительно подрос по сравнению с исходным. Относительная протяженность пор в зоне ТФС составила 0,18.

На рисунке 1 представлена микроструктура слоистого материала из титанового сплава ВТ6.

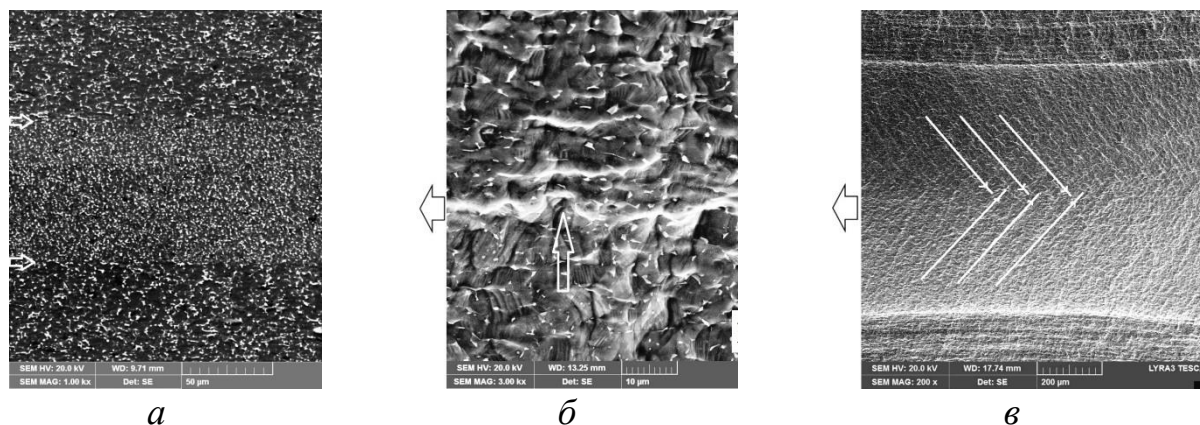


Рисунок 1. Микроструктура слоистого материала с применением упрочняющего элемента с НК структурой в процессе испытания на растяжение: а) после сварки давлением при 700°C, б) зона ТФС в процессе деформации между МК и НК слоями, в) зона локализации деформации в упрочняющем элементе из НК сплава

На рисунке 2 представлена схема слоистого материала в области разрушения в процессе испытания на растяжение при комнатной температуре.

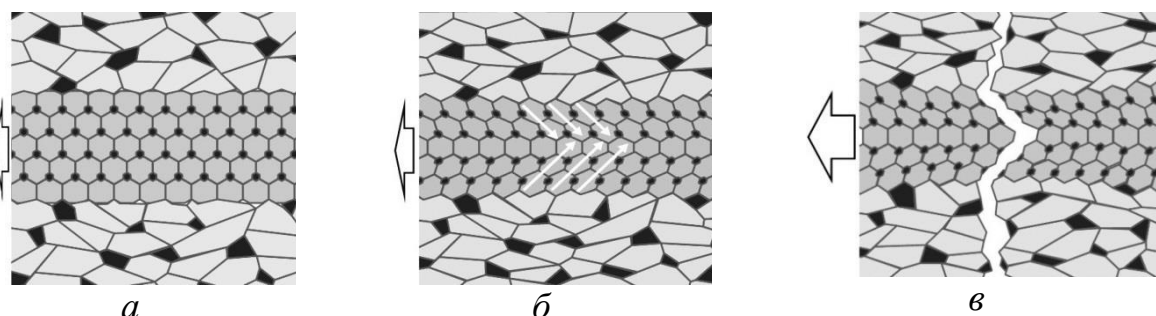


Рисунок 2. Схема разрушения слоистого материала: а) начальный этап деформации, б) появление полос локализованного пластического течения в процессе деформации в упрочняющем элементе с НК структурной, в) полное разрушения слоистого материала

В начальном этапе пластической деформации трансформируется плоскую границу раздела между МК и НК структурами, приводя ее в соответствие с состоянием произвольных границ зерен (рис. 2а).

Установлено, что размеры микропор в процессе деформации изменились. Так как образцы имели разную долю НК/МК составляющей, очевидно, из-за неравномерности деформации как разноструктурных слоев испытываемого материала, на что указывает ямочный вид зоны соединения (рис.1б обозначен стрелкой). Наряду с геометрическими изменениями микропор ТФС наблюдается интенсивное сближение зерен, а также разворот зерен.

При дальнейшей деформации наблюдается развитие двух расширяющихся полос локализованной деформации от поверхности раздела под углом 45° к оси растяжения и максимальное формоизменение развевается в центральной части упрочняющего элемента с НК структурной. Этой стадии на поверхности разрушения соответствуют две парные зоны пластичности от поверхности раздела с выраженными линиями фронта треугольной формы, указывающими направление движения зон от поверхности раздела в центр образца до их соединения (на рис. 1в и 2б обозначены стрелками). Видно, что, разрушение материала начинается в упрочняющем элементе в среднем НК слое и сдерживается внешними слоями титанового сплава с МК структурами. Трещины от поверхности раздела медленно прорастают навстречу друг другу и это приводит к полному разрушению (рис. 2в).

Анализируя характер и механизм разрушения слоистого материала, можно отметить, что разрушение начинается под действием главных напряжений, развиваясь по нормали к ним. В частности, было отмечено, что при достижении менее прочного, но более пластичного слоя, в таком слоистом материале наблюдается резкий рост пластических деформаций, что оказывает тормозящее действие на развитие трещины, которая при этом меняет траекторию распространения.

Следует отметить, что прочность полученного слоистого материала обуславливается свойствами упрочняющего элемента с НК структуры. Получение слоистого материала с повышенными прочностными свойствами может быть достигнуто путем уменьшением температуры сварки давлением для сохранения НК структуры.

Таким образом, прочность слоистого материала в значительной мере определяется спецификой строения переходных слоев, то есть зависит от структуры и свойств границ раздела материалов, используемых в соединении. При этом упрочняющие элементы из НК структурой воспринимают основную долю нагрузки. Создавая различное по структуре сочетание слоев, можно управлять характером разрушения материала и тем самым повышать конструкционную прочность по сравнению с монолитным материалом.

Список используемых источников.

1. Лутфуллин Р.Я., Кайбышев О.А., Валиахметов О.Р., Мухаметрахимов М.Х., Сафиуллин Р.В., Мулюков Р.Р. Соединение в твердом состоянии нанокристаллических титановых сплавов // 2003. Перспективные материалы. № 4. С. 21-25.
2. Кайбышев О.А., Салищев Г.А., Галеев Р.М., Лутфуллин Р.Я., Валиахметов О.Р., Патент РСТ/US97/18642, WO 9817836, 30.04.1998.
3. Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х. Твердофазное соединение образцов наноструктурированного титанового сплава ВТ6 при пониженных температурах // Перспективные материалы. 2009. № 7. С. 189-193.

НЕНАСЫЩЕННЫЕ СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ ИЗ БИОМАССЫ КАК СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН*

Петренко Д.С., Клушин В.А., Ульянкина А.А.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И.Платова, Новочеркасск, DmitryPetrenko1998@yandex.ru*

Композиционные материалы находят широкое применение в современной аэрокосмической, автомобильной, военно-морской промышленности, строительстве и других областях. Полимерные композиционные материалы (армированные пластики) получили наибольшую популярность в связи с их высокими прочностными характеристиками при низкой плотности, хорошей коррозионной стойкостью, простотой получения компонентов и относительно низкой стоимостью. К наиболее распространенным полимерным матрицам относят термореактивные смолы, полученные, главным образом, из углеводородного сырья, например фенол, стирол, акриловая кислота, бисфенол А [1,2].

В последние годы переход к экономике с нулевым углеродным следом, связанный с мировыми экологическими проблемами, вызвал значительный интерес к созданию компонентов композиционных материалов, в том числе полимерных матриц, на основе биомассы [1]. Однако прямое использование растительной биомассы практически нецелесообразно в связи с ее сложной структурой, поэтому необходима ее конверсия в более простые молекулы – «соединения-платформы» [2].

В настоящее время в качестве одного из важнейших соединений-платформ рассматривают 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ), который может быть получен из различных углеводов, таких как глюкоза, фруктоза, инулин, целлюлоза и другие. Окислением ГМФ можно получать перспективные мономеры, в том числе 2,5-фурандикарбоновую кислоту (ФДКК), широко используемую для синтеза полимерных связующих. Фурановые полимеры на основе растительного сырья привлекают большое внимание исследователей в связи с аналогичной жесткостью фуранового и бензольного колец, а также лучшими термическими и барьерными свойствами [3].

Разработка полимерных матриц - важная технологическая задача, поскольку многие свойства полимерных композитов определяются матрицей, связывающей волокна друг с другом в виде монолитного конструкционного материала.

В настоящей работе малеиновый ангидрид был синтезирован путем окисления ГМФ в мягких условиях без применения токсичных катализаторов и

растворителей. Ненасыщенная полиэфирная смола была получена по реакции поликонденсации ФДКК, малеинового ангидрида и диэтиленгликоля.

Арамидное волокно пропитывали смолой и укладывали слоями перпендикулярно друг другу. Прессование проводили при давлении 10 кг/см² при комнатной температуре в течении 24 ч. Испытание образцов на разрыв проводили согласно ASTM D3039 на испытательной машине РЭМ-20.

Установлено, что полученные образцы не уступают по своим механическим свойствам (прочность на разрыв 511 МПа и относительное удлинение 20 %) образцам, изготовленным с использованием ненасыщенной смолы марки ПН-1 (прочность на разрыв 505 МПа и относительное удлинение 22 %).

Таким образом, синтезированные ненасыщенные полиэфирные смолы на основе растительного сырья могут быть использованы для создания композиционных слоистых пластиков.

**Работа выполнена в рамках реализации национального проекта "Наука и университеты" при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-03-2021-016/4 "Разработка нового поколения композиционных и функциональных материалов со специальными свойствами" в лаборатории "Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами".*

Список используемых источников.

1. Ipakchi, H. Bioresourced furan resin as a sustainable alternative to petroleum-based phenolic resin for making GFR polymer composites / H. Ipakchi, A. Shegeft, A. M. Rezadoust, M. J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri, S. Sajjadi // *Iranian Polymer Journal*. – 2020. – Vol. 29. – P. 287 – 299.

2. Liu, J. Advances in sustainable thermosetting resins: From renewable feedstock to high performance and recyclability/ J. Liu, Sh. Wang, Yu. Peng, J. Zhu, W. Zhao, X.Liu // *Progress in Polymer Science*. – 2021. – Vol. 113. – P. 101353.

3. Kashparova, V.P. Furan monomers and polymers from renewable plant biomass / V.P. Kashparova, D.V.Chernysheva, V.A.Klushin, V.E.Andreeva, O.A.Kravchenko, N.V.Smirnova // *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – Vol. 90. – P. 750 – 784.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТВЁРДОСТЬ СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $TiB_2/TiAl/Ti6Al4V$, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

*Бажина А.Д., Чижиков А.П., Константинов А.С.,
Бажин П.М., Антипов М.С.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
структурной макрокинетики и проблем материаловедения им.
А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, arina@ism.ac.ru*

Сплавы TiAl привлекают все большее внимание для использования в конструкционных материалах для авиационно-космической и автомобильной промышленности из-за своих повышенных свойств, таких как низкая плотность, высокая ползучесть и стойкость к окислению, а также высокая прочность при повышенных температурах [1-3]. Однако, их низкая пластичность, низкая вязкость разрушения, повышенный износ при высоких температурах выше 600 °С, ограничивают широкое применение. Значительные исследования были выполнены по улучшению свойств сплава TiAl, включая добавление как металлических (Nb, Mo, Mn, V), так и неметаллических (B, Si) легирующих элементов для дальнейшего улучшения механических свойств. Некоторые жесткие и твердые соединения, такие как TiB_2 , Al_2O_3 , Ti_5Si_3 , и SiC, доказали свою пригодность в качестве добавок для упрочнения TiAl [4-5].

Инновационным и энергоэффективным методом для получения слоистых композиционных материалов в данной работе предлагается – метод свободного СВС-сжатия [6]. Данный метод представляет собой процесс получения материалов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, уплотнения и формования продуктов горения под действием постоянного давления порядка 10-50 МПа без использования специальных пресс-форм на гидравлическом прессе. Используя данный метод, возможно получать материалы за одну технологическую стадию с заданной структурой и с заданным набором физико-механических свойств [7-8].

В данной работе для улучшения физико-механических свойств композиционных материалов на основе алюминидов титана был синтезирован методом свободного СВС-сжатия слоистый композиционный материал $TiB_2/TiAl$ на титановом сплаве Ti6Al4V.

Полученный слоистый композиционный материал состоит из 4 основных слоев, соответствующих различным фазовым и структурным составляющим. Макротрещины и поры в материале не обнаружены.

В верхней области образуется основная фаза диборида титана TiB_2 (до 60 масс. %), расположенная в титановой матрице α -Ti.

В нижерасположенном слое наблюдаются интерметаллидные фазы TiAl и $Ti_{19}Al_6$, упрочненные частицами TiB_2 , а также в данной зоне есть небольшие

следы TiN. Эта область представляет собой диффузионную границу между керамическим композитом TiB₂/Ti (верхний слой) и интерметаллидом TiAl.

Третий слой состоит из основной фазы TiAl, с упрочняющими частицами Ti_{1.87}B₅₀. Условия проведения синтеза позволили впервые данным методом синтезировать фазу Ti_{1.87}B₅₀. Установлено, что по мере приближения к титановой подложке, происходит увеличение доли титана и снижение доли алюминия. Это связано с тем, что в процессе горения, под воздействием высоких температур синтеза (температура горения выше 1900 °С), происходит плавление исходных компонентов и поверхности титановой подложки. Продукты синтеза, находящиеся в жидком состоянии, под действием приложенного давления и силы гравитации стремятся к титановой подложке и со временем кристаллизуются.

Четвертый слой является диффузионной зоной между интерметаллидом TiAl и титановой подложкой Ti6Al4V. Этот слой состоит из матрицы титана, в которой расположены образовавшиеся в ходе синтеза вытянутые зерна МАХ-фазы состава Ti₂AlN длиной 30-100 мкм.

Полученный слоистый материал обладает повышенными значениями твердости по сравнению с исходной титановой подложкой. Поверхность материала обладает наибольшей твердостью (9,5 ГПа), за счет образования упрочняющей фазы TiB₂. По мере приближения к подложке значения твердости снижаются до твердости самой подложки (1,5 ГПа). За счет образования диффузионных переходных зон твердость в материале снижется плавно без резких перепадов, что подтверждает наиболее сбалансированный дизайн слоистого материала.

Методом свободного СВС-сжатия впервые был получен слоистый композиционный материал на основе TiB₂/TiAl/Ti6Al4V. Условия проведения эксперимента привели к образованию между слоями диффузионных зон. Наличие диффузионных зон повышает адгезионную прочность слоев относительно друг друга. Впервые в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного деформирования была синтезирована фаза Ti_{1.87}B₅₀ и МАХ-фаза состава Ti₂AlN. За счет образовавшихся в ходе синтеза упрочняющих фаз, твердость материала на поверхности повысилась в 6,3 раза. По мере приближения к титановой подложке твердость плавно и без скачков снижается, что подтверждает сбалансированный дизайн слоистого материала.

Список используемых источников.

1. С. Xiping, D. Hao, Z. Yuanyuan, Y. Yao, F. Guohua, H. Lujun, G. Lin, Z. Zhenzhu, C. Junfeng, Fabrication, microstructure characterization and fracture behavior of a unique micro-laminated TiB-TiAl composites, *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 1057–1067. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.178>.

2. D. Hao, C. Xiping, G. Naonao, S. Yuan, Z. Yuanyuan, H. Lujun, G. Lin, Fabrication of (TiB/Ti)-TiAl composites with a controlled laminated architecture and enhanced mechanical properties, *J. Mater. Sci. Technol.* 62 (2021) 221–233. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.06.011>.

3. L. Wei, Y. Yi, L. Jie, Z. Yan, L. Ming, W. Shifeng, W. Qingsong, Y. Chunze, S. Yusheng, Enhanced nanohardness and new insights into texture evolution and phase transformation of TiAl/TiB₂ in-situ metal matrix composites prepared via selective laser melting, *Acta Mater.* 136 (2017) 90–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.003>.
4. H. Jianchao, L. Zhidong, J. Yi, W. Tao, Z. Liping, G. Jibao, X. Shulong, C. Yuyong, Effect of TiB₂ addition on microstructure and fluidity of cast TiAl alloy, *Vacuum* 174 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109210>
5. W. Long, C. Jun, Z. Shengyu, Y. Yuan, Q. Zhuhui, Y. Jun, L. Weimin, High temperature wear behaviors of TiAl–TiB₂ composites, *Tribol Lett.* 65 (2017) 144, <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0924-7>.
6. A. Pazniak, P. Bazhin, I. Shchetinin, E. Kolesnikov, A. Prokopets, N. Shplis, A. Stolin, D. Kuznetsov, Dense Ti₃AlC₂ based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods, *Ceram. Int.* 45 (2019) 2020–2027, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.101>.
7. A.M. Stolin, P.M. Bazhin, A.S. Konstantinov, M.I. Alymov, Production of large compact plates from ceramic powder materials by free SHS compaction, *Doklady Chem.* 480 (2018) 136–138, <https://doi.org/10.1134/S0012500818060083>.
8. A.M. Stolin, P.M. Bazhin, M.I. Alymov, Deformation of SHS products under combustion conditions, *Inorg. Mater.* 52 (2016) 618–624, <https://doi.org/10.1134/s0020168516060169>.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА

Фунбаю М.А., Фижбах Т.В., Чуприкова А.А., Лутовинова Т.А.

Кафедра «Материалы и технология»,
Тамбовский государственный технический университет

Вулканизация – технологический процесс взаимодействия каучуков с вулканизирующим реагентом, при котором происходит сшивание молекул каучука в единую пространственную сетку. Основным вулканизирующим реагентом, который встречается на производстве, является сера. Сера представляет собой желтый, серо-желтый или зеленоватый порошок высокой степени чистоты и дисперсности.

Суть процесса вулканизации заключается в том, что при нагревании резиновой смеси макромолекулы каучука и сера образуют трехмерную сетчатую структуру, обладающую повышенной прочностью за счет устранения пластичности. Атомы серы присоединяются по двойным связям макромолекул и создают между ними сшивающие сульфидные мостики.

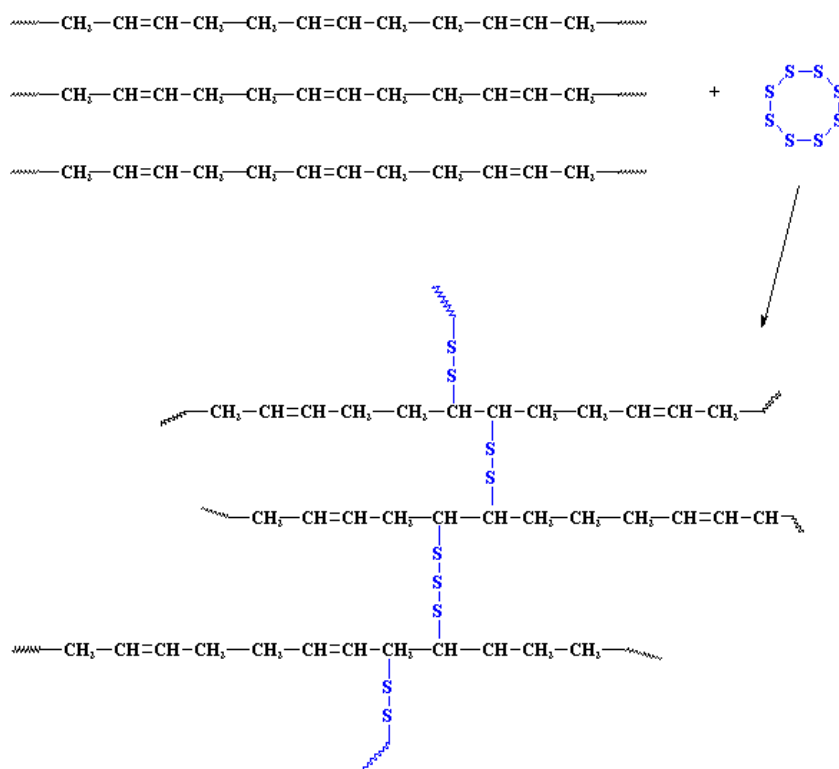


Рисунок 1. Схема процесса вулканизации каучука.

В зависимости от количества содержания серы в резиновой смеси определяются и ее свойства, так при введении в каучук 0,5 – 5,0 % серы получается мягкая эластичная резина, а с увеличением содержания серы возрастает число межмолекулярных связей и увеличивается жесткость резины. При введении в каучук до 50% серы образуется жесткий неэластичный материал – эбонит.

При вулканизации не вся сера химически присоединяется к каучуку, небольшое количество ее всегда остается в свободном состоянии. В соответствии с этим серу, содержащуюся в вулканизате, подразделяют на связанную и свободную. Сумма свободной и связанной серы называется общей серой. Обычно содержание связанной серы составляет 40-95 % от ее общего количества в смеси. Следовательно, содержание свободной составляет не более 40 %. Определение свободной серы в резиновых изделиях имеет большое значение для установления степени вулканизации резины, чем больше содержание свободной серы, тем недовулканизованней резина.

Исходя из выше сказанного, оптимальный режим вулканизации, можно определять не только основываясь на физико-механических показателях, но и на показателе свободной серы. Данный анализ является одним из самых быстрых для определения. Если относительную прочность, удлинение и старение необходимо ждать в течение 3 – 5 суток, то содержание свободной серы делается в течение 24 часов, а то и меньше. Соответственно, чем меньше содержание свободной серы, тем больше ее вступило в реакцию.

Рассмотрим резиновую смесь на натуральном каучуке марки SVR - 3L (производство Вьетнам).

Таблица 1. Показатели резиновой смеси.

Наименование показателя	Значение показателя
Содержание свободной серы, %	0,7
Условная прочность при растяжении, МПа	19,4
Относительное удлинение при разрыве, %	650

Имея данные показатели, мы изготовим деталь на 3х разных режимах (табл. 2).

На выходе получилось три одинаковых детали, по внешнему виду ни чем не отличающиеся. После анализа можно сделать вывод, что режим 1 не подходит для данной резины. Судя по содержанию свободной серы деталь недовулканизована, что доказывают полученные далее физико-механические показатели.

Если сравнивать режим 2 и 3, то основываясь на содержании серы, вулканизация возможна. Из данных таблицы 2 видно, что изготовление деталей при режиме 3 нежелательно, так как при высоких температурах может произойти осмоление натурального каучука. Это негативно сказывается на физико-механических показателях.

Таблица 2. Физико-механические показатели резин, полученных в разных режимах вулканизации.

Наименование показателя	Значение показателя			
	норма	80'x167 °С	120'x167 °С	80'x175 °С
Содержание свободной серы, %	Не более 0,7	0,51	0,3	0,16
Условная прочность при растяжении, МПа	Не менее 11,8	25,3	21,3	18,3
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 500	650	850	900
Изменение показателей после старения, % – условной прочности – относительного удлинения	От 0 до минус 30	минус 43,0 минус 46,7	минус 13,1 минус 20,3	минус 19,6 минус 23,1

Список используемых источников.

1. ГОСТ 10722-76. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации.

2. Галыгин, В.Е. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин // Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. 180 с.

3. Поветкина, Ю.С. Технология получения современных резиновых смесей / Ю.С. Поветкина, Т.А. Лутовинова, А.А. Чуприкова // Механические свойства современных конструкционных материалов. Сборник материалов. 2020. С. 102-103.

4. Фунбаю, М.А. Особенности технологического режима получения резиновых смесей / М.А. Фунбаю, А.А. Чуприкова, Ю.С. Поветкина // Наука молодых - будущее России. сборник научных статей 5-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых : в 4 т. Курск, 2020. С. 188-191.

РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТУГОПЛАВКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TiC-ZrC МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Семенчук И.Е., Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
РАН, Черногловка, semenchuk-ilya@mail.ru*

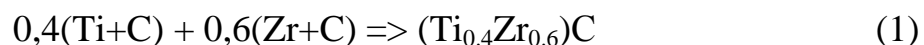
Благодаря высокой температуре плавления, исключительной стойкости к эрозии и высокой твердости ультратугоплавкая керамика является перспективной для высокотемпературных применений. Обычно в качестве компонентов ультратугоплавкой керамики используют карбиды, бориды и нитриды металлов IV и V групп периодической системы.

подавляющее большинство работ в области создания ультратугоплавких композитов направлено на создание наиболее плотных керамических композитов. Для этих целей обычно используют методы горячего прессования и искрового плазменного спекания. Однако эти способы являются энергозатратными, трудоемкими и требующими значительного времени и средств на их осуществление, а конечный продукт обладает неудовлетворительными физико-механическими свойствами. Ранее в ИСМАН разработан эффективный метод получения ультратугоплавких композитов, сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия.

Целью данной работы является разработка научных основ одностадийного экзотермического синтеза и консолидации ультратугоплавкого композита на основе системы TiC-ZrC.

В настоящей работе для получения ультратугоплавкого композита (Ti,Zr)C использовали реакционную смесь порошков, приготовленную в условиях высокоэнергетического смешивания в шаровой мельнице в жидком углеводороде – гексане. Применение такого подхода позволило исключить длительные (многочасовые) промежуточные стадии синтеза, измельчения тугоплавких соединений, фракционирования и отмывки полученных порошков.

Экзотермический синтез ультратугоплавкого композита проводили по схеме:



В качестве реагентов использовали порошки титана, циркония и сажи.

Реакционную смесь готовили из порошков титана (марки ПТМ), циркония (марки ПЦрК-1) и углерода (марки П804-Т) двумя методами, в планетарном активаторе АГО-2С при ускорении мелющих тел 100g и вручную в ступке. Механическую активацию порошков проводили в две стадии. На первой производили активированное смешение порошков титана и циркония в течение 40 минут. На второй – к полученным смесям активированных металлических порошков добавляли сажу и смешивали в течение 4 минут.

Экзотермический синтез композитов осуществляли при давлении 100 Мпа с регистрацией температуры и электрических параметров в процессе синтеза. Синтезированные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

На рисунке 1 представлены результаты рентгенофазового анализа полученных композитов. Видно, что в ходе экзотермического взаимодействия в реакционной смеси, полученной в ступке и шаровой мельнице в течение 5–40 минут, формировался однофазный твердый раствор $(\text{Ti,Zr})\text{C}$. При использовании смеси, полученной в шаровой мельнице в течение 60–90 минут, образовался двухфазный конечный продукт.

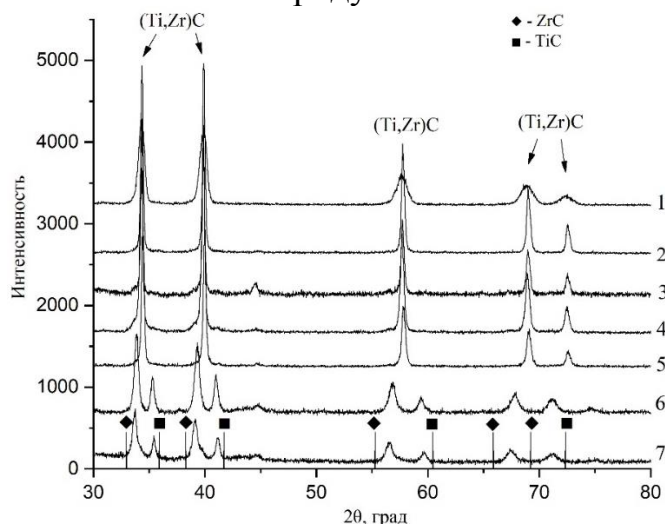


Рисунок 1. Дифрактограммы композитов, полученных при использовании реакционной смеси, приготовленной в ступке в течение 10 минут (1) и шаровой мельнице в течение 5 (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5), 60 (6), 90 (7) минут.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются данными микроструктурного анализа представленными на рисунке 2. На микроструктуре композита, полученного из активированной в течение 40 минут смеси (рисунок 2b) видно, что конечный продукт состоит из твердого раствора $(\text{Ti, Zr})\text{C}$ с размером частиц $\sim 1\text{-}3$ мкм. Однофазный состав композита подтверждается рентгенофазовым анализом (рисунок 1, кривая 4). При синтезе смеси, активированной в течении 60 минут (Рисунок 2с), видно, что однофазные зерна твердого раствора $(\text{Ti,Zr})\text{C}$ распадаются на частицы субмикронного размера. Таким образом, показано, что активированное смешение позволяет значительно уменьшить размер кристаллических частиц Ti и Zr и получить при экзотермическом синтезе однофазный твердый раствор двойного карбида с размером частиц менее 3 мкм (Рисунок 2b). Увеличение времени активированного смешения до 60 минут (Рисунок 2с) приводит к образованию субмикронной структуры.

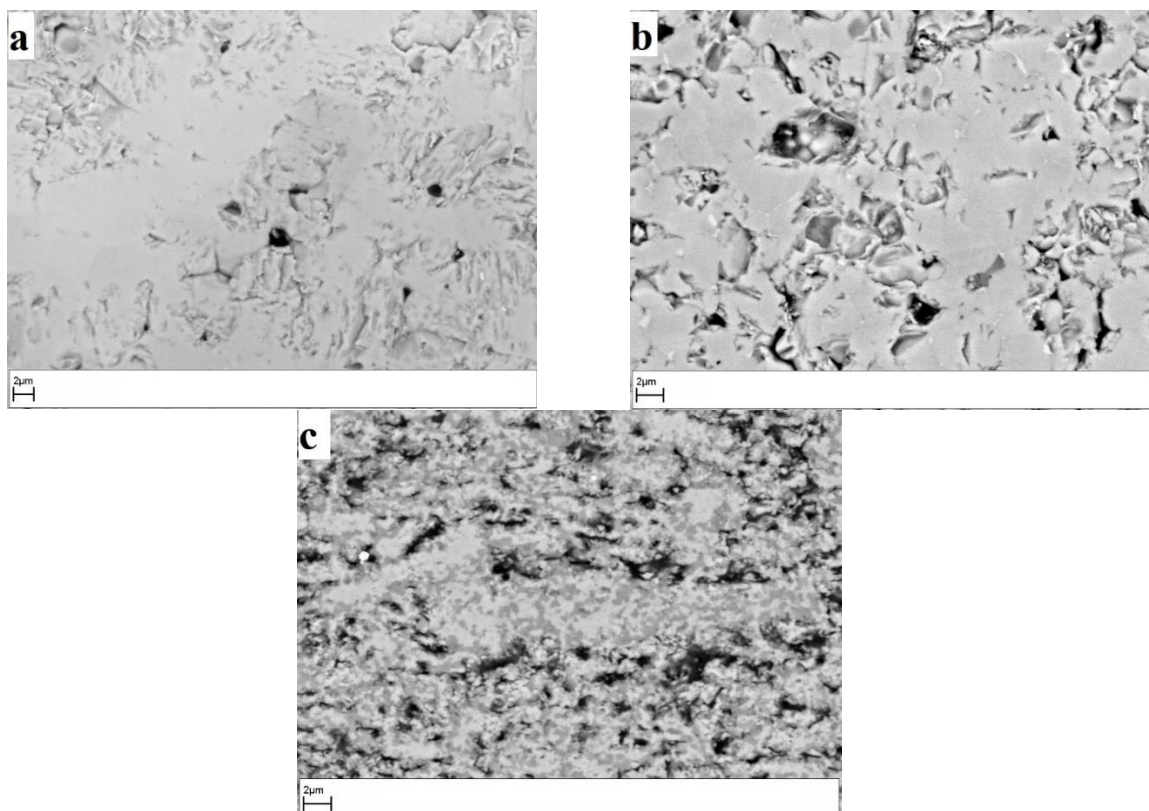


Рисунок 2. Микроструктуры композитов, полученных при ЭТВ под давлением не активированной смеси, приготовленной в ступке в течение 10 минут и шаровой мельнице в течение 40 (b) и 60 (c) минут.

В таблице 1 представлены физико-механические характеристики полученных композитов.

Таблица 1. Физико-механические характеристики полученных композитов.

№ образца	Время смешивания, минут	Относительная плотность, %	Закрытая пористость, %	Размер зерна, мкм	Микротвердость, ГПа
1	0	86	13,9	5-8	5
2	20	90,75	6,43	3-5	11,3
3	40	92,46	5,26	1-3	13,2
4	60	90,75	8,5	0,1-0,3	16,3
5	90	89,8	8,7	0,1-0,2	18,53

Таким образом, одностадийный метод ЭТВ под давлением является эффективным и представляет интерес для получения ультратугоплавких керамических композитов с однородной и субмикронной микроструктурой.

НОВЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА*

*Воротников Ю.А., Коновалов Д.И., Гассан А.Д.,
Иванов А.А., Шестопалов М.А.*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, vorotnikov@niic.nsc.ru*

Интерес к халькогенидным октаэдрическим кластерным комплексам переходных металлов состава $[\{M_6Q_8\}L_6]^n$, где $M = Mo, W, Re$; $Q = S, Se, Te$ (внутренние лиганды), L – органические или неорганические внешние лиганды (рис. 1), резко возрос с открытием сверхпроводящих фаз Шевреля в 1971 году. Тем не менее, при их дальнейшем исследовании были открыты и другие не менее интересные свойства данных соединений, что привело к некоторому переосмыслению направлений их практического применения.

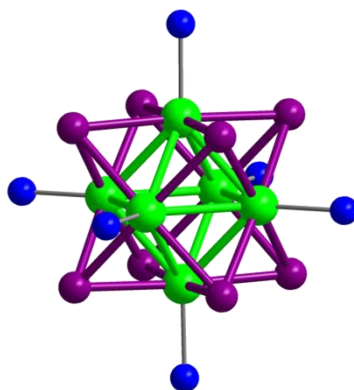


Рисунок 1. Общее представление структуры кластерного комплекса $[\{M_6Q_8\}L_6]^n$.

В настоящее время, ввиду различности свойств комплексов рения и молибдена/вольфрама, разнятся и области их возможного применения. Так, комплексы рения обладают (i) ярко-красной люминесценцией при возбуждении УФ, видимым (до 600 нм), рентгеновским излучением или электрическим током, (ii) фотосенсибилизационными свойствами, т.е. способностью передавать энергию возбужденного состояния триплетному кислороду, таким образом переводя его в высокоактивную синглетную форму с параллельным снижением интенсивности люминесценции, а также (iii) рентгеноконтрастными свойствами ввиду высокой локальной концентрации тяжелых атомов в кластерном ядре. В тоже время, комплексы молибдена и вольфрама, родственные друг другу по свойствам, характеризуются (i) высокой редокс активностью, а также (ii) интересными особенностями оптических свойств. Наличие таких, безусловно, перспективных с практической точки зрения свойств позволяет прогнозировать возможность применения подобных соединений как в индивидуальной форме, так и в качестве компонентов для создания функциональных материалов. Так, рениевые комплексы

перспективны в качестве компонентов светодиодов, сенсоров на кислород, рентгеновских контрастеров и др. Молибденовые и вольфрамовые комплексы интересны в качестве сенсоров на окислители/восстановители (в зависимости от исходного состояния комплекса), а также в качестве компонентов солнечных ячеек, светофильтров и др. В данной работе было получено и подробно охарактеризовано два комплекса рения и два комплекса молибдена. Свойства полученных соединений сильно различаются, поэтому обсуждение будет разбито на две части.

Первая часть работы посвящена рениевым комплексам. Так, реакция $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}\text{X}_6]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с бензимидазолом (bimzH) в расплаве про-лиганда при $200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к замене всех шести внешних галогенидных лигандов с образованием $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]\text{X}_2$ (рис. 2а). Изучение полученных монокристаллов методом рентгеноструктурного анализа (РСА) показало, что в процессе реакции происходит самосборка микропористых каркасов на основе водородных связей - $\text{Re}_6\text{-HOF}$ (от англ. Hydrogen-bonded Organic Frameworks). Каркасы построены на водородных связях $\text{N-H}\cdots\text{X}$ и $\pi\text{-}\pi$ -стекинг-взаимодействиях между лигандами bimzH . Каналы, декорированы bimzH , внутренними халькогенидными лигандами и противоионом, и проходят в кристаллографических направлениях $[5,2,2]$, $[2,5,2]$ и $[2,2,5]$ (рис. 2б). В полости каркаса можно вписать сферу диаметром около 8 \AA (рис. 2в).

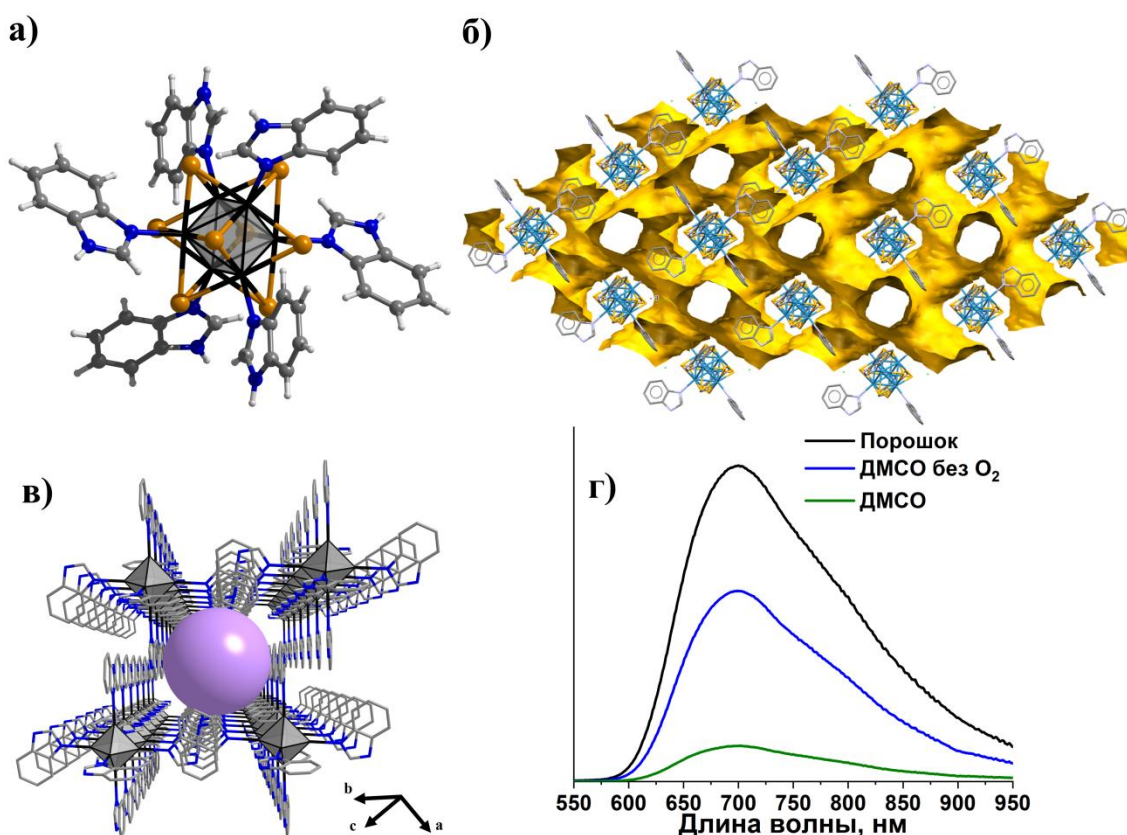


Рисунок 2. а) Структура катиона $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]^{2+}$; б) форма контактной поверхности каналов в кристаллографическом направлении $[5,2,2]$, рассчитанная программой Mercury CSD 4.3.1 с параметрами по умолчанию (радиус зонда $1,2\text{ \AA}$; приблизительный шаг сетки $0,7\text{ \AA}$); в) вид полости в каркасе, которую можно заполнить сферой диаметром $\sim 8\text{ \AA}$; г) Спектры люминесценции комплекса $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]\text{Cl}_2$.

Тем не менее, согласно данным РСА, в порах $\text{Re}_6\text{-HOF}$ содержится большое количество свободного bimzH . Было предложено несколько подходов к очистке пор от сольватированных молекул бензимидазола, но только отмывка соединений диэтиловым эфиром привела к тому, что каркасы, не содержащие сольватов, сохранили свою кристалличность, что позволило измерить сорбционную емкость соединений. Согласно полученным данным, площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, составила до $443 \text{ м}^2/\text{г}$ для $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]\text{Cl}_2$ и $182.7 \text{ м}^2/\text{г}$ для $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{bimzH})_6]\text{Br}_2$. Такие явные различия в площади поверхности вероятно объясняются меньшей прочностью водородных связей с ионом Br^- , ввиду чего происходит его частичное разрушение при активации. Кроме того, были изучены люминесцентные свойства соединений и было показано, что они обладают кислород-чувствительной эмиссией (рис. 2г) с квантовыми выходами и временами жизни люминесценции до 0,16 и 16 мкс соответственно в среде без кислорода. Таким образом, полученные каркасные соединения перспективны для создания функциональных материалов, например, в качестве люминесцентных сенсоров на кислород, фотокатализаторов и др.

Вторая часть посвящена получению халькогенидных кластерных комплексов молибдена состава $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COOH})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Соединения были получены взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]$ и $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ с образующимся *in situ* Na_2Q ($\text{Na} + \text{Q}$) в сухом ДМФА при 130°C . В ходе этих реакций внутренние лиганды кластеров замещаются на атомы халькогена, а внешние хлоридные лиганды – на молекулы фосфинов с координацией через атом фосфора. Для обоих соединений были получены монокристаллы, пригодные для РСА (рис. 3а). Согласно полученным данным, в результате реакции действительно происходит замещение всех шести внешних лигандов, соединения изоструктурны, противоионы отсутствуют, что подтверждает нейтральный заряд комплексов.

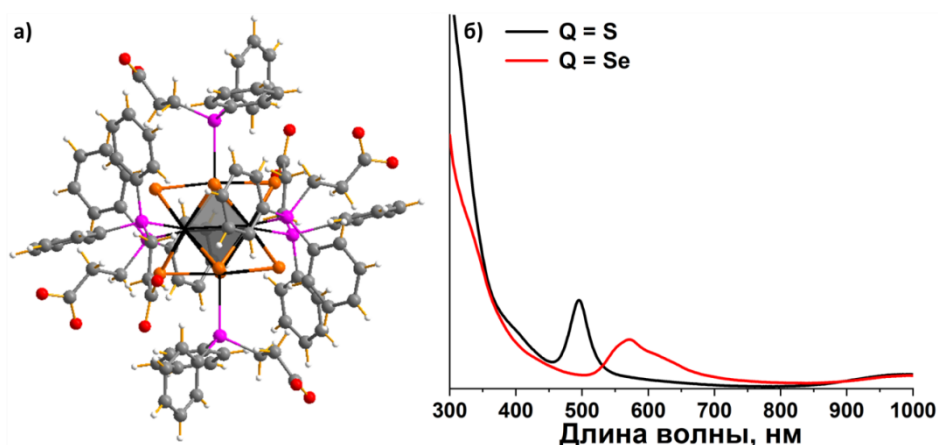


Рисунок 3. а) Структура комплексов $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COOH})_6]$; б) спектры поглощения водных растворов комплексов.

Интересно отметить, что ввиду наличия шести карбоксильных групп имеется теоретическая возможность перевода комплексов в ионную водорастворимую форму $\text{Na}_6[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COO})_6]$, что и было

подтверждено на практике путем растворения порошка комплексов в слабощелочном водном растворе с доведением финального рН до 7,0. Далее с помощью электронной спектроскопии было изучено поглощение растворов соединений. Было показано, что оба комплекса проявляют заметное поглощение в УФ, в видимой области, а также, что наиболее интересно, в ИК области (рис. 3б). Изучение стабильности в водном растворе показало постепенное снижение поглощения, однако состав осадка соответствовал исходному комплексу, т.е. разрушения структуры не происходит. Данный факт, вероятно, связан с постепенной нейтрализацией комплекса молекулами CO_2 , содержащимися в воздухе, что приводит к обратному образованию нейтрального нерастворимого соединения. Таким образом, благодаря наличию большого количества полос поглощения, а также проявлению поглощения в ИК области, данные соединения могут быть перспективны в качестве компонентов солнечных ячеек или светофильтров, частично отсекающих ИК диапазон.

**Работа была выполнена при поддержке РФФ (грант №20-73-00147). Ю.А. Воротников благодарит Совет по грантам Президента Российской Федерации (стипендия №СП-3328.2021.1).*

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СВЧ-ОБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА Ф-4

Чуприкова А.А., Лутовинова Т.А., Фунбаю М.А., Фижбах Т.В.

*Кафедра «Материалы и технология»,
Тамбовский государственный технический университет*

Модификация полимерных материалов введением в полимерную матрицу различных наполнителей открывает большие перспективы для создания материалов с новыми заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Также, и СВЧ-излучение воздействует на структурные изменения полимеров, которые в свою очередь приводят к изменению всего комплекса макроскопических свойств. Наибольшим изменениям подвержены физико-механические характеристики: прочность, удлинение при разрыве, ползучесть, в несколько меньшей степени модуль упругости и др. Механические характеристики полимера напрямую связаны со структурными параметрами (кристалличностью, молекулярным весом, спектром молекулярной релаксации и др.), изменяющимися при воздействии излучений.

В данной работе представлены результаты исследования физико-механических свойств наномодифицированного углеродными нанотрубками (УНТ) политетрафторэтилена при разной продолжительности СВЧ-излучения.

Актуальность таких исследований обусловлена широким использованием данного полимера при изготовлении изделий в различных отраслях промышленности, в частности, в машиностроении, электротехнике, медицине, пищевой и химической промышленности.

Так, для фторопласта 4 и композитов на его основе отмечено повышение прочности в зависимости от времени СВЧ-обработки (варьировалось от 0 до 40 секунд с шагом 10 секунд). Можно отметить положительное влияние собственно СВЧ-обработки материала: при кратковременной СВЧ-обработке (реализующей механизм нетепловой модификации полимерных материалов) в течение 10-20 секунд наблюдается повышение максимального разрушающего напряжения на 45-50% при сохранении значений предела текучести. Аналогичные значения повышения прочности наблюдаются и для композитов с содержанием 0,2 и 1 масс.част. УНТ, а также 1,5 масс.част. при 20 сек. СВЧ-обработки.

Таблица 2. Физико-механические свойства фторопласта 4 и композитов на его основе от времени СВЧ-обработки.

	Предел текучести при растяжении, МПа	Деформация при пределе текучести, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Деформация при пределе прочности, %
Ф-4, 0 сек	11,2	3,1	16,7	255
Ф-4, 10 сек	10,9	3,2	22,3	287
Ф-4, 20 сек	10,8	4,4	24,9	239
Ф-4, 30 сек	11,0	3,1	14,2	231
Ф-4, 40 сек	11,6	6,1	19,3	202
Ф-4+0,2; 0 сек	9,8	3,1	13,8	231
Ф-4+0,2; 10 сек	10,7	4,0	22,75	203
Ф-4+0,2; 20 сек	10,5	3,5	26,65	235
Ф-4+0,2; 30 сек	10,0	3,1	14,73	277
Ф-4+0,2; 40 сек	10,6	3,7	21,0	241
Ф-4+0,5; 0 сек	12,9	6,9	20,0	239
Ф-4+0,5; 10 сек	11,2	4,0	17,1	193
Ф-4+0,5; 20 сек	9,0	3,1	21,1	211
Ф-4+0,5; 30 сек	12,2	6,5	20,2	237
Ф-4+0,5; 40 сек	9,1	6,1	15,3	148
Ф-4+1; 0 сек	10,3	4,2	21,3	156
Ф-4+1; 10 сек	10,0	3,5	25,4	196
Ф-4+1; 20 сек	8,6	2,9	26,2	183
Ф-4+1; 30 сек	9,6	4,2	21,0	151
Ф-4+1,5; 0 сек	8,2	3,5	13,4	96
Ф-4+1,5; 10 сек	10,0	5,4	21,3	181
Ф-4+1,5; 20 сек	9,2	4,4	24,6	175

Необходимо отметить, что предел текучести при любых условиях практически не повышается. Исключение составляет композит Ф-4 + 0,5 масс.част. УНТ, который, однако, не показал значительного повышения прочности при разрушении (повышение до 25%). Эти факты необходимо учитывать при проектировании изделий из композитов на основе Ф-4, т.к. снижения предела текучести в некоторых случаях негативно отразится на работоспособности изделия.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности получения модифицированного полимерного материала с повышенными электропроводящими свойствами. Значительные изменения достигаются даже при внесении сверхмалых добавок высокопроводящих материалов. Данный

эффект можно использовать как в машиностроении для разработки новых методов переработки полимерных материалов с целью сокращения технологического цикла, так и в аппарато- и приборостроении для получения поглощающих защитных покрытий и проводящих элементов из полимерных композиционных материалов.

Список используемых источников.

1. Баронин, Г.С. Влияние СВЧ-излучения на формирование структурно-механических свойств модифицированных полимер-углеродных материалов при твердофазной экструзии / Г.С. Баронин, Д.О. Завражин, А.Г. Попов, М.С. Толстых // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. 2011. Т. 23. № 11. С. 123-128.

2. Баронин, Г.С. Способ формования термопластов / Г.С. Баронин, В.М. Дмитриев, и др. // Патент на изобретение RU 2361733 С2, 20.07.2009. Заявка № 2007128686/12 от 25.07.2007.

3. Завражин, Д.О. Влияние СВЧ-излучения на формирование структуры с улучшенными физико-механическими характеристиками модифицированных полимер-углеродных материалов при твердофазной обработке давлением / Д.О. Завражин, А.Г. Попов // Перспективные материалы. 2011. № 11. С. 389-395.

4. Галыгин, В.Е. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин // Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. 180 с.

5. Microwave modification of polymer-carbon materials / D. Zavrzhin, S. Zavrzhina // Materials Science Forum. 2018. Т. 945 MSF. С. 443-447.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА И НИХРОМА (ПХ20Н80) В РЕЖИМЕ СВС

Антипов М.С., Бажин П.М., Бажина А.Д., Константинов А.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, mora1997@mail.ru

На сегодняшний день актуальной задачей металлургической промышленности является создание новых композиционных материалов [1]. Композиционные материалы нашли свое широкое применение в таких отраслях промышленности как: машиностроение, авиа- и ракетостроение, строительство, а также в медицине [2]. Традиционными для металлургии методами изготовления композиционных материалов являются спекание и литье. Данные методы имеют свои достоинства и недостатки. Также стоит отметить один из наиболее энергоэффективных методов изготовления материалов из композиционных твердых сплавов – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [3-5], сущность которого заключается в проведении экзотермической реакции в режиме распространения волны горения с образованием продуктов горения в виде соединений и материалов.

В технологии СВС большое внимание уделяется изучению процессов горения исходных компонентов на основе керамики и металлокерамики. Актуальность изучения процессов горения заключается в приобретении дополнительных навыков, большего понимания и оптимизации процесса синтеза композиционных твердых сплавов. Целью данной работы является изучение зависимости температуры горения и относительной плотности [6] металлокерамических материалов на основе карбида титана и нихрома (5-50 масс. % ПХ20Н80) при СВС.

В качестве исходных реагентов были выбраны коммерческие порошки титана, углерода и нихрома (ПХ20Н80). Исходные составы представлены в таблице 1.

Также в таблице представлены значения относительной плотности, которые были получены экспериментальным путем. Было определено для каждого состава такая относительная плотность, при которой достигается максимальная температура горения (рис.1.). Усилие прессования шихтовых заготовок указаны в таблице 1.

Таблица 1. Исходные составы.

№	Состав, масс. %	Относительная плотность	Усилие прессования шихтовой заготовки, кН
1	Ti-76, С-19, Нихром (ПХ20Н80) - 5	0,59-0,72	20-140
2	Ti-72, С-18, Нихром (ПХ20Н80) - 10	0,50-0,58	22-130
3	Ti-64, С-16, Нихром (ПХ20Н80) - 20	0,57-0,63	20-125
4	Ti-56, С-14, Нихром (ПХ20Н80) - 30	0,58-0,66	42-150
5	Ti-48, С-12, Нихром (ПХ20Н80) - 40	0,60-0,67	70-146
6	Ti-40, С-10, Нихром (ПХ20Н80) - 50	0,58-0,70	45-140

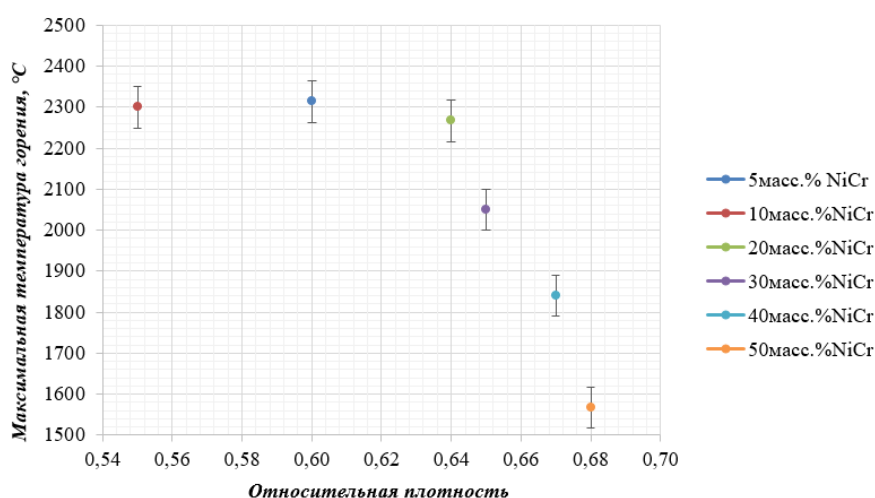


Рисунок 1. Зависимость относительной плотности от максимальной температуры горения.

Как показали экспериментальные результаты, зависимость относительной плотности от максимальной температуры горения является не монотонной. При увеличении относительной плотности температура горения повышается и при максимальном значении относительной плотности (0,60) начинается снижаться. Это связано с тем, что при бóльших относительных плотностях контакт между частицами значительно больше, тем самым увеличивая отвод тепла из зоны реакции. Также была построена зависимость процентного содержания нихрома на максимальную температуру горения (рис. 2).

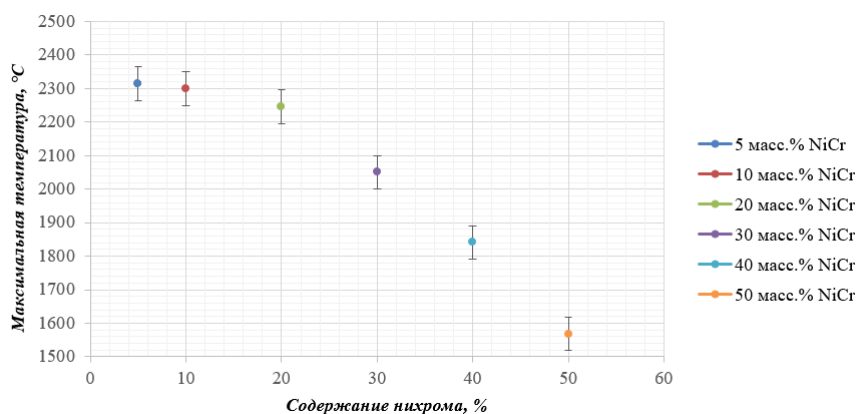


Рисунок 2. Влияние никромида на максимальную температуру горения.

Таким образом, было определено, что введении большего массового содержания никромида ведет к снижению температуры. Данный факт связан с тем, что металлическая связка забирает часть тепла на свое плавление, тем самым понижая температуру горения.

Список используемых источников.

1. Е. Л. Ильиных, Углерод-углеродные композиционные материалы и технология изготовления излучателей из углерод-углеродных композиционных материалов, *Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации*. 1 (2015) 166-170
2. И. В. Цыгвинцев, П. И. Постникова, И. В. Сенцов, Применение композитных материалов в строительстве, *Инновационное развитие*. 7 (2017) 26-29
3. Б. Ф. Мясоедов, А. Э. Григорян, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез завоёвывает мир, *Вестник Российской академии наук*. 78 (2008) 549-553
4. В. Г. Муциль, Д. М. Чухлеб, Л. А. Богданкова, Синтез сульфидов никеля и хрома в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, *Труды молодых ученых Алтайского государственного университета*. 10 (2013) 160-161
5. A. M. Stolin, P. M. Bazhin, M.I. Alymov, Deformation of SHS products under combustion conditions, *Inorg. Mater.* 52 (2016) 618-624, <https://doi:10.1134/S0020168516060169>.
6. М. С. Антипов, Изучение температуры и скорости горения керамических материалов на основе карбида титана с матрицей ПХ20Н80, *XI Всероссийская школа молодых учёных «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»*: Сборник материалов. Черноголовка (2020) 118

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПО НЕПРЕРЫВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ануфриев И.О., Румянцева Т.С., Баранова А.Р., Шашков И.В.

ФГБОУ ВО «ТГТУ», dfyj10@yandex.ru

Рыночные условия работы российских предприятий повсеместно требуют внедрения энергосберегающих технологий [1,2] и более интенсивных технологических процессов [3,4]. Особенно это характерно для сектора экономики, связанной с переработкой полимерных материалов [5,6], в том числе в производстве резинотехнических изделий [7,8]. Производство изделий из каучуков и каучукоподобных полимеров характеризуется использованием достаточно сложного и энергоемкого оборудования [9]. Значительным спросом пользуются клеи на основе полимерных материалов. Большая доля в производстве клеев это растворы каучуков и резиновых смесей в органических растворителях (т.е. так называемые резиновые клеи).

Если в предшествующие годы основное увеличение выпуска этих клеев происходило за счет переоснащения производств однотипным оборудованием периодического действия [9,10], но с увеличенным рабочим объемом смесительных камер, то сейчас большое внимание уделяется непрерывным технологическим процессам [11]. Но непрерывная технология накладывает жесткие требования на стабильную подачу и точную дозировку исходных материалов. В процессах приготовления резиновых клеев они могут быть выполнены только путем придания исходному сырью гранулированного или порошкообразного вида и использованию стадии получения промежуточного продукта [12].

В результате проведенных исследований предложена схема установки для осуществления непрерывного процесса производства клеевых композиций, представленная на рис. 1.

Рабочие органы смесителя 3 имеют вращение в одну сторону и представляют собой сборные конструкции, состоящие из подающих и обратных червячных насадок, находящихся в зацеплении, и смесительных элементов различных профилей, устанавливаемых в определенной последовательности на валах. Такая компоновка рабочих элементов позволяет создавать интенсивную сдвиговую деформацию во всем объеме обрабатываемого материала и изменять время пребывания материала в смесителе в широком диапазоне.

Корпус смесителя имеет рубашку обогрева для изменения температурных режимов процесса производства клеевых композиций. Привод смесителя осуществляется от электродвигателя постоянного тока и электромашинного усилителя, что позволяет бесступенчато изменять частоту вращения рабочих валов и поддерживать постоянный крутящий момент на валах при изменении частоты вращения. Подача растворителя в корпус смесителя производится по зонам интенсивного смешения с помощью насосов-дозаторов 4, места ввода

растворителя в корпус могут изменяться в зависимости от компоновки смесительных элементов на рабочих валах. Готовая клеевая композиция выгружается через люк, выполненный в верхнем полукорпусе смесителя, что устраняет возможность проскакивания растворителя с клеевой массой.

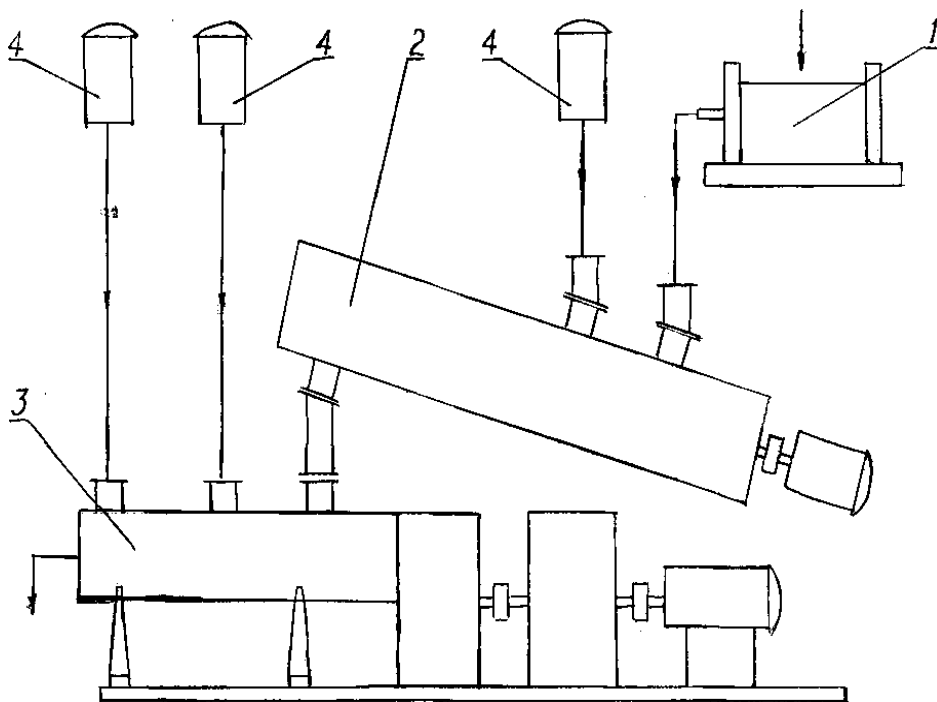


Рисунок 1. Схема установки для осуществления непрерывного процесса производства клеевых композиций: 1 - валковый пластикатор-гранулятор; 2 - камера предварительного набухания каучука; 3 - смеситель непрерывного действия; 4 - насос-дозатор.

Исследование кинетики процессов набухания эластомеров в камерах периодического и непрерывного действия позволили сделать следующие выводы:

- предварительная пластикация эластомеров и повышение температуры ускоряют процесс набухания;

- наиболее интенсивное набухание эластомеров наблюдается в первые два часа, причем предварительная пластикация и повышение температуры процесса сокращает это время до одного часа.

- процесс набухания в камере непрерывного действия происходит в 1,5-2 раза интенсивнее, чем в статических камерах периодического действия.

- в процессе набухания эластомеры увеличивают свой объем в 2,5 раза.

Осуществление процесса производства клеевых композиций по непрерывной технологии позволит автоматизировать процесс, повысить производительность оборудования, снизить энергозатраты и улучшить санитарно-гигиенические условия труда.

Список используемых источников.

1. Полушкин Д.Л., Клинков А.С., Соколов М.В., Беляев П.С., Однолько В.Г. Энергосберегающая технология переработки отходов

полимерных материалов валково-шнековым способом // Вопросы современной науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. 2008. Т. 2. № 1 (11). С. 137-141.

2. Беляев П.С., Полушкин Д.Л., Макеев П.В., Фролов В.А. Модификация нефтяных дорожных битумов полимерными материалами для получения асфальтобетонных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. Т. 22. № 2. С. 264-271.

3. Беляев П.С., Клинков А.С., Маликов О.Г., Однолько В.Г., Соколов М.В. Основы проектирования экструзионных машин предприятий полимерных материалов. - Тамбов: Изд-во Тамбовск. гос. техн. ун-та. 2012. - 144 с.

4. Беляев П.С., Макеев П.В., Устьян Е.В. Утилизация отходов производства цементно-стружечных плит с получением композиционных строительных материалов // Материалы 3-й международной научно-практической конференции института архитектуры, строительства и транспорта Тамбовского государственного технического университета. 2016. С. 119-123.

5. Беляев П.С., Забавников М.В., Маликов О.Г. К вопросу получения резино-битумного концентрата для асфальтобетонных дорожных покрытий из изношенных автомобильных шин // Вестник Тамбовск. гос. техн. ун-та.- 2008. Т. 14. № 2. С. 346-352.

6. Клинков А.С., Соколов М.В., Кочетов В.И., Беляев П.С., Однолько В.Г. Автоматизированное проектирование валковых машин для переработки полимерных материалов. - Москва: Машиностроение-1. 2005.- 320 с.

7. Беляев П.С., Клинков А.С., Соколов М.В. Расчет процесса и оборудования экструзии резиновых смесей при заданном качестве экструдата // Вестник Тамбовск. гос. техн. ун-та. 2003. Т. 9. № 3. С. 430-433.

8. Kochetov V.I., Tulyakov D.V., Klinkov A.S., Belyaev P.S., Sokolov M.V. Design of the lower gate of a rubber mixer // Chemical and Petroleum Engineering. 2010. Т. 46. № 3. С. 201-211.

9. Kochetov V.I., Klinkov A.S., Sokolov M.V., Belyaev P.S. Optimal design of roller beds // Chemical and Petroleum Engineering. 2006. Т. 42. № 1-2. С. 7-11.

10. Синева Н.В., Макеев П.В., Беляев П.С. Разработка технологии и оборудования по вторичной переработке отходов полимеров // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. 2017. С. 161-163.

11. Удалова Н.Ю., Макеев П.В., Беляев П.С. Разработка технологии и оборудования по модификации полимерных отходов // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. 2017. С. 150-152.

12. Беляев П.С., Фролов В.А., Родионов Д.А., Макеев П.В., Ромашкина Л.В. Модификация нефтяных дорожных битумов отходами полиэтилена // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. 2017. С. 114-116.

О ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ИОНПРОВОДЯЩИХ ФОТОПРОВОДНИКОВ ГРУППЫ $A^3B^3C_6^2$

Новиков В.П.¹, Алиев В.А.², Омаров Н.В.²

*¹НПЦ «Материаловедение» НАН Республики Беларусь, П.Бровки, 19, 220072,
Минск, Республика Беларусь*

*²Институт физики НАН Азербайджана, пр.Джавида 131, AZ-1143, Баку,
Азербайджан*

Тройные халькогениды группы $A^3B^3C_6^2$ составляют большое семейство кристаллов со слоистой и слоисто-цепочечной структурой.

Кристаллы этой группы, такие как $TlGaSe_2$, $TlInS_2$ и $TlGaS_2$ имеют слоистую структуру, в то время как $TlInSe_2$, $TlGaTe_2$ и $TlInTe_2$ имеют слоисто-цепочечную структуру. Эти кристаллы были открыты и заявлены как новое семейство соединений с полупроводниковыми свойствами в 1967 году [1].

В кристаллах группы $A^3B^3C_6^2$ обнаружено большое количество нелинейных эффектов, которые создают возможность создания чувствительных элементов для сенсоров различных физических величин [2,3]. Препятствием в создании сенсоров является, то обстоятельство, что уровень их свойств, таких как проводимость или спектр поглощения не является оптимальным и требует подстройки.

Целью данной работы является выяснение возможности электрохимической модификации соединений группы $A^3B^3C_6^2$ и создания на их основе нелинейно-оптических, акустооптических и оптоэлектронных сенсоров с варьируемыми характеристиками.

Для изменения характеристик кристаллов мы предлагаем два подхода.

1. Изменения состава за счет их ионной проводимости этих кристаллов, а так же за счет электрохимической интеркаляции в данные структуры одновалентных металлов.

2. Химическое или электрохимическое расщепление кристаллов на квазидвумерные слои.

Возможность первого подхода основана на обнаруженной нами в монокристаллах $TlGaTe_2$ смешанной электронно-ионной проводимости и её сильной анизотропии [4]. Показано, что носителями ионного тока в этом соединении являются ионы Tl^+ . В этой же работе показано, что с ионной проводимостью связаны ряд необычных для твердого тела явлений таких как «псевдо-индуктивный» характер релаксации тока при поляризации, автоколебания тока при прохождении постоянного тока через образец. Был так же обнаружен ступенчатый характер переходных процессов. Этот эффект хорошо описывается моделью ступенчатого упорядочения избыточных атомов и формированием новых фаз. Факт обнаружения нами ионной проводимости

вызвали большой интерес, и ионная проводимость была подтверждена и другими авторами [5].

Таким образом, ионная проводимость кристаллов $TlGaTe_2$ позволяет осуществлять модификацию его свойств. Модификация осуществляется, путем пропускания электрического тока через кристалл. Протекание тока сопровождается, перераспределением подвижных ионов вдоль кристалла, что приводит к изменению его свойств. Аналогичный эффект достигается за счет электрохимической интеркаляции. При этом ионы таллия в структуре кристаллов частично замещаются ионами лития, натрия или серебра.

Второй подход к модификации материалов данной группы основан на расщепление материала на 2D слои. Известно, что расщепление кристаллов на квази-двумерные слои качественно меняет свойство кристалла. Ярким примером трансформации свойств материала при его расщеплении является переход от графита к его двумерному аналогу графену. Факт влияния расщепления кристалла на его свойства был подтвержден и для $TlGaSe_2$. Так авторами из Пекинского университета и Аризонского государственного университета удалось получить ультратонкие слои $TlGaSe_2$ микромеханическим методом и показать, что уменьшение толщины материала качественно изменило, спектральные характеристики материала и существенно повысило быстродействие фотосенсоров на их основе [6]. Однако микромеханический метод не позволяет получать 2D слои материала в больших количествах.

Группой ученых под руководством В.П.Новикова был разработан новый способ расщепления слоистых кристаллов на двумерные слои [7]. Метод заключается в электрохимической интеркаляции щелочных металлов из его раствора в жидком аммиаке в межслоевое пространство слоистого кристалла. Вместе со щелочным металлом в межслоевое пространство проникает и молекулы аммиака. Разрушение интеркалята под действием температуры или воздействием воды сопровождается выделением больших объемов газа. Давление газа расщепляет кристаллы на 2D-слои. Этот метод был нами развит для синтеза графена и родственных ему углеродных 2D - наноструктур. Было обнаружено, что этот метод применим для расщепления не только графита, но и ряда слоистых полупроводников, в частности MoS_2 , TaS_2 на слои нанометровой толщины. Кристаллы группы $A^3B^3C^6_2$ имеют сходство в особенностях химической связи изученных нами соединений и заявляемых для исследования объектов, что позволяет применить данный метод для получения полупроводников группы $A^3B^3C^6_2$.

Предложенная методика расщепления слоистых соединений позволяет также производить его функционализацию. Так, например, нами была продемонстрирована пришивка различных химических групп к графеновым плоскостям при введении в реакционную смесь раствора солей четвертичного аммония [8].

Таким образом, явления ионного переноса в некоторых слоистых соединениях группы $A^3B^3C^6_2$, а так же возможность их расщепления химическим и электрохимическим методом позволит модифицировать их

свойства. Наш опыт по работе с сенсорами как на основе графеноподобных углеродных структурах (датчики различных газов) [9], так оптических датчиков температуры на полупроводниковых кристаллах будет использован для создания сенсоров на основе кристаллов соединений группы $A^3B^3C^6_2$.

Список используемых источников.

1. Guseinov G.D., Mooser E., Kerimova E.M., Gamidov R.S., Alekseev I.V., Izmailov M.Z. On some properties of $TlInS_2$ (Se_2 , Te_2) single crystals. // *Physica Status Solidi*, 1969. V.34. №1. P. 33-34.
2. Алиев В.А., Алджанов М.А., Алиев С.Н. Несоразмерный фазовый переход в $TlGaTe_2$. // *Письма в ЖЭТФ*, 1987, т. 45, № 9, с. 418-420.
3. Guseinov G.D., Aliyev V.A., Bagirzade E.F. Impurity photoconductivity in $TlInSe_2$ single crystals. // *Physica Status Solidi (a)*, 1986, т. 96, с. K73- K78.
4. Новиков В.П., Алиев В.А., Матвеев А.Т. Псевдоиндуктивный и автоколебательный характер релаксации тока в соединениях со смешанным типом проводимости. // *Письма в ЖТФ*, 1989, т.15, № 9, с.1-5.
5. Sardarly R.M., Samedov O.A., Abdullayev A.P. et al. Superionic conductivity and switching effect with memory in $TlInSe_2$ and $TlInTe_2$ crystals. // *Semiconductors*, 2011. V. 45, P.1387–1390.
6. Shengxue Yang , Minghui Wu , Hui Wang , Hui Cai , Li Huang , Chengbao Jiang, Sefaattin Tongay. Ultrathin Ternary Semiconductor $TlGaSe_2$ Phototransistors with Broad-Spectral Response. // *2D Materials*, 2017. V4. №2.
7. Novikau, U., Razanau I., Filipovich S. Novel Method of Graphite Exfoliation // *MRS Advances*. – 2016. – Vol. 1, № 19. – P. 1395–1400.
8. Novikov V., Razanov I., Filipovich S. Low-temperature exfoliation / functionalization of graphite using quaternary ammonium salts / *Advanced Carbon Nanostructures: book of abstr. 14th Int. Conf. (St. Petersburg, July 1-5, 2019)* / ФТИ им. А.Ф. Иоффе : ed.: A. Dideikin, A. Meilakhs. – St. Petersburg, 2019. – P. 247.
9. Новиков В.П., Рязанов И.В. Сенсор для детектирования газа и измерения его концентрации: Патент Республики Беларусь. ВУ 21523 /. – Оpubл. 30.12.2017

АВТОМАТИЗАЦИЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Фижбах Т.В., Фунбаю М.А., Чуприкова А.А., Лутовинова Т.А.

*Кафедра «Материалы и технология»,
Тамбовский государственный технический университет*

Изготовление формованных изделий из резиновых смесей (РС) производят в основном двумя способами. Это методы литья под давлением и прессования. В первом случае предварительно разогретая пластичная РС заполняет форму при высоком давлении порядка 300-1500кг/см². В таких условиях РС приобретает значительную текучесть и легко заполняет внутреннюю полость через литьевой канал (литник). Необходимое для литья давление создается с помощью штока, входящего в напорную камеру, или с помощью вращающегося червяка.

Современные литьевые машины - термопластавтоматы, являются универсальным оборудованием для получения штучных изделий. Тем не менее, наилучших экономических результатов и показателей качества продукции можно добиться только при правильном выборе модификации, типа, размера, и технических характеристик, которыми обладают автоматы. При выборе следует учитывать особенности изделий: материал изделия, конструктивные нюансы изделия (толщину стенок, наличие поднутрений, отверстий, резьбы и т.д.), предполагаемую производительность, требования к качеству. При наличии готовых литьевых форм – отметить особенности этих форм, такие как геометрические размеры, особенности системы выталкивания, наличие/отсутствие гидравлических стержней, пневматики, горячих каналов и пр. Так же важна величина усилия смыкания – усилие для запирания формы, определяемая площадью литья и распределением давления в форме в процессе ее заполнения или выдержки материала под давлением. Оно обязано быть равным или больше усилию в форме при литье. Нарушение этого условия влечет за собой раскрытие формы и, как следствие, образование облоя, увеличению размеров изделий. Необходимое усилие запирания формы зависит от технологии литья, технологических свойств полимера и многих других факторов процесса литья. Усилие запирания формы определяет конструкцию механизма смыкания термопластавтомата. Еще одной важной характеристикой является величина объема впрыска, но на данный момент нет жесткого стандарта для ТПА. Следующими важными характеристиками являются расстояние между плитами и ход подвижной плиты, которые определяют максимальную высоту формы и, следовательно, высоту изделия, которую можно получить на данной машине. От их значения в определенной степени зависит конструкция термопластавтомата. Максимальные размеры литьевых форм, а также наличие некоторых элементов их конструкций (например,

наличие гидростержней) определяют следующую характеристику ТПА, а именно расстояние между колоннами. Конструкции узлов смыкания литьевых машин отличаются по числу и расположению колонн. Значение объемной скорости впрыска материала определяет скорость, с которой полимер заполняет форму, а следовательно, гидродинамику (потери давления) и термодинамику (величину охлажденного слоя, образующегося при заполнении полимером формы, понижение температуры текущего полимера) процесса литья под давлением. Этот параметр влияет также на механодеструкцию полимера, протекающую при заполнении формы. В связи с этим объемная скорость впрыска должна быть такой, чтобы:

- 1) для заполнения литниковой системы (при наличии такой системы) и полости формы требовались сравнительно небольшое давление литья (для этого скорость впрыска не должна быть, с одной стороны, слишком большой, чтобы при заполнении не возникали большие напряжения сдвига и, следовательно, большие потери давления, и, с другой стороны, слишком малой, чтобы при заполнении не образовался большой охлажденный слой полимера и значительно понизилась температура текущего расплава, так как в противном случае возникают большие потери давления), причем форма должна заполняться с постоянной объемной скоростью течения;

- 2) формировалась структура полимерного материала изделий, обеспечивающая удовлетворительные показатели качества;

- 3) не произошла существенная механодеструкция полимера.

Для изготовления тонкостенных изделий (толщиной 0,2—1 мм) требуются высокие скорости впрыска. Такая машина литья под давлением может быть снабжена специальными аккумуляторами впрыска, обычно азотными. Регулирование объемной скорости впрыска осуществляется при помощи современных систем автоматики изменением расхода рабочей жидкости в гидросистеме ТПА (при применении гидравлических термопластавтоматов). На технико-экономические показатели машины и, особенно, на ее технические возможности существенно влияет конструкция привода узла впрыска. Однако, конструкция привода узла впрыска зависит от заданной объемной скорости впрыска. Объемная скорость впрыска – один из важных факторов, определяющих энергоемкость машины. Термопласт обладает гидравлическим сопротивлением, и соответственно значение давления литья определяют в каждом конкретном случае, учитывая конструкцию формы и изделия, свойства перерабатываемого полимерного материала, технологические особенности переработки. Давление литья оказывает влияние на качество получаемых изделий. Давление, необходимое для заполнения формы, зависит от времени впрыска. Высокие давления впрыска требуются при литье тонкостенных изделий из полимеров большой вязкости. Однако давление выдержки (при выдержке полимера в форме под внешним давлением), при котором получают изделия хорошего качества, как правило намного меньше давления литья. Параметром машины служит в основном максимальное давление (давление литья), необходимое для заполнения формы. Площадью литья называют проекцию поверхности детали на плоскость разъема

прессформы. Для многогнездных (многоместных) литевых форм это – сумма площадей проекций всех деталей в форме плюс площадь проекции литниковой системы (для холодноканальных прессформ). Площадь литья является одним из основных параметров термопластавтомата. Этот параметр оказывает влияние на усилие, необходимое для запираения форм, на габаритные размеры плит ТПА. Формы закрепляют на плитах с помощью резьбовых отверстий или продольных пазов, различным образом расположенных на плитах. Пазы, как правило, создают большие удобства для закрепления форм и, кроме того, уменьшают размеры плит. Однако при наличии пазов увеличивается толщина плит приблизительно на 40 – 50 мм и повышается их масса, особенно на крупных машинах. Поэтому в настоящее время для крепления форм к плитам ТПА применяют резьбовые соединения. Расположение крепежных отверстий, пазов и размеры центрирующих отверстий машины литья под давлением должны быть такими, чтобы была возможность перестановки форм на различные машины. Расположение колонн определяет способ установки форм и возможность более полного использования площади плит.

Вне зависимости от выбранного метода, резиносмесь, в процессе изготовления деталей, проходит два этапа: формообразование и вулканизация. Для последней определяют оптимум (наименьшая продолжительность вулканизации, обеспечивающая при прочих одинаковых условиях наилучшие физико-механические и технические свойства вулканизата). Кроме времени, основными параметрами также являются температура и давление, указанные в нормативных документах с допусками. При температурах ниже допустимых некоторые компоненты не вступят в реакцию, а при превышении возможно осмоление каучука. При малом давлении резиносмесь заполнит пресс-форму неравномерно, а при избыточном возможно поломка самой пресс-формы.

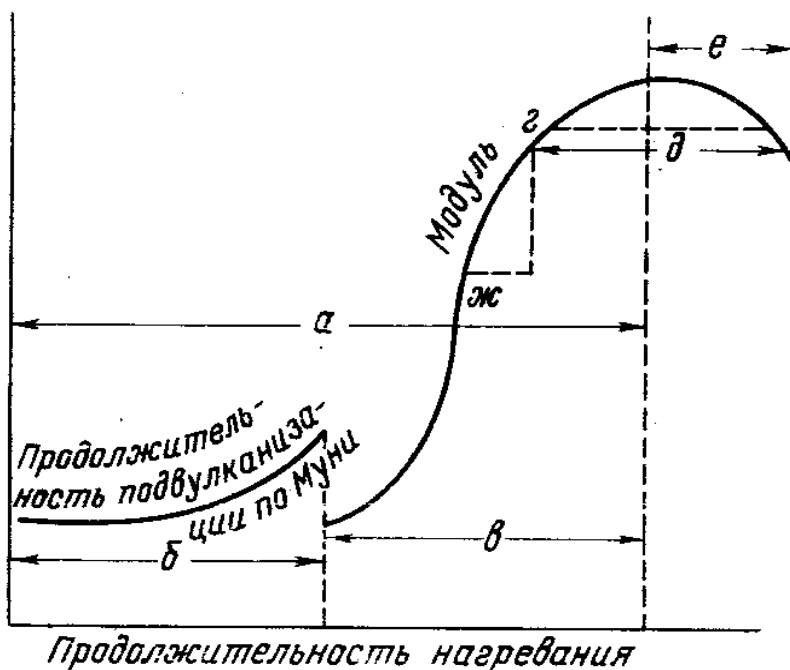


Рисунок 1 Параметры вулканизации: а - общая продолжительность вулканизации; б - продолжительность подвулканизации; в - продолжительность вулканизации; г - оптимум вулканизации; д - величина плато вулканизации; е - реверсия; ж - скорость вулканизации.

Лучшим вариантом будет использование сборных устройств, состоящих из отдельных блоков управления температурой (терморегуляторы), давлением (цифровые манометры) и временем (реле времени), и устанавливаемых на каждый пресс. Данный способ позволит избавиться от основных минусов МИПов. Высокая скорость и стоимость ремонта из-за использования блочной системы. Малая длина коммутационных кабелей, ввиду близкого расположения датчиков. Также использование современных блоков, например ТРМ-202, позволит организовать передачу данных на сервер с помощью обычной витой пары, что позволит осуществлять контроль и регулирование с любого компьютера, имеющего необходимый доступ, но в случае нарушения линии связи, выполнять необходимые действия возможно непосредственно на самом устройстве.



Рисунок 2. Двухканальный регулятор с универсальным входом и RS-485 ТРМ-202.

Список используемых источников.

1. ГОСТ 10722-76. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации.
2. Галыгин, В.Е. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин // Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. 180 с.
3. Поветкина, Ю.С. Технология получения современных резиновых смесей / Ю.С. Поветкина, Т.А. Лутовинова, А.А. Чуприкова // Механические свойства современных конструкционных материалов. Сборник материалов. 2020. С. 102-103.
4. Фунбаю, М.А. Особенности технологического режима получения резиновых смесей / М.А. Фунбаю, А.А. Чуприкова, Ю.С. Поветкина // Наука молодых - будущее России. сборник научных статей 5-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых : в 4 т. Курск, 2020. С. 188-191.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНОГО ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Мордасов М.Д., Мордасов Д.М.

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов
mit@tstu.ru

Полимерцементные защитно-декоративные материалы используются для покрытия различных конструкций зданий и сооружений, способствуют выравниванию поверхностей, защищают от влаги, коррозии, ультрафиолетового излучения, уменьшают воздухопроницаемость, звукопроводность, повышают сопротивление теплопередаче. В настоящее время такие составы, характеризующиеся высокими показателями пластичности и прочности, набирают все большую популярность. Комплекс получаемых физико-механических свойств достигается за счет выбора концентрационных параметров полимерной и минеральной составляющей. В качестве минеральных компонентов используются цемент, песок и различные функциональные тонкодисперсные добавки, способные придать конечному раствору уникальные свойства, например: экранирующие свойства (шунгит), электропроводящие, световозвращающие (стеклянные сферы). Основными полимерными компонентами являются латексы, жидкие смолы и мономеры, водорастворимые полимеры, а также всевозможные их сочетания.

Учитывая многообразие существующих полимерминеральных отделочных материалов, различных по своему составу и стоимости, актуальной является задача разработки и оптимизации рецептуры уникального материала, отличающегося от аналогов повышенными эксплуатационными свойствами и низкой себестоимостью.

Коллектив авторов на протяжении ряда лет занимается разработкой полимерминерального строительного материала, полимерная часть которого состоит из эпоксидной смолы и нанодисперсии стирол-акрилового сополимера, а минеральная – из цементно-песчаной смеси с добавлением наноструктурного тонкодисперсного наполнителя – аморфного диоксида кремния. Результаты исследований по выбору оптимального соотношения компонентов полимерной и, отдельно, минеральной составляющей проведены в работах [1, 4, 5]. Разработанный полимерминеральный композиционный материал может использоваться в качестве защитно-декоративного покрытия труб, прокладываемых в сильнокислотных или щелочных почвах, по дну водоемов, в том числе морей и океанов, на газосиликатных, керамзито-бетонных блоках, на поверхностях кирпича, может быть нанесен на плиты: ДСП, ЦСП, ОСБ, а также использоваться в качестве ремонтного состава. При необходимости материал может быть использован как основа при формировании покрытий с декоративной крупнокристаллической крошкой.

Одним из основных требований к защитно-декоративным материалам является способность противостоять изгибающим напряжениям, поэтому в данной работе проведено сравнение разработанного материала с аналогами по показателю предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$). В качестве аналогов рассмотрены материалы, описанные в следующих работах: в работе [2] исследования посвящены полимерцементному материалу строительного назначения. В качестве полимерного компонента используется эпоксидная смола в процентном содержании до 30%. Максимальное значение предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) в данной работе достигает 29,418 МПа (содержание полимера 15%), в то время как разработанный нами материал позволяет повысить данный параметр до 41,4 МПа, при содержании полимерной части 10%.

В работе [3] рассмотрен полимерцементный материал на основе насыщенного полиэфирного олигомера, содержание которого достигает 70%. При этом максимально полученное значение $\sigma_{изг} = 41$ МПа. Использование такого количества полимерной составляющей в составе материала способствует увеличению пластичности, но негативно сказывается на твердости и стоимости полученной композиции.

Использование комплексной полимерной добавки и определенной концентрации тонкодисперсного наполнителя (аморфный диоксид кремния) [4] в разработанном материале, способствует образованию сшитой полимерцементной матрицы, что позволяет получить материал, обладающий прочностью цементного камня и в то же время повышенной пластичностью.

Список используемых источников.

1. Мордасов, М.Д. Исследование структуры полимерного композиционного материала на основе смолы ЭД-20 и нанодисперсии сополимера стирола и акриловой кислоты / М.Д. Мордасов, Д.М. Мордасов, Д.Л. Полушкин, П.В. Макеев // Вестник тамбовского государственного технического университета, Т. 25, №1. – Тамбов, 2019. – 6 с.
2. Bisma Fahad, M. Effect of Different Curing on Mechanical Properties of Polymer – Cement Composites / Bisma M. Fahad¹, Baraa M. Matlk. – Switzerland, 2020. – 9 с.
3. Дрожжин, Д.А. Структура и механические свойства гибридных композиционных материалов на основе портландцемента и ненасыщенного полиэфирного олигомера: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / Д.А. Дрожжин. – Москва, 2007. – 23 с.
4. Мордасов, М.Д. Влияние содержания аморфного кремнезема на физико-механические свойства полимер-минерального композиционного материала / М.Д. Мордасов, Д.М. Мордасов, В.С. Верченев // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития. – 2020. – С. 78-81.
5. Мордасов, М.Д. Влияние отвердителя на механические свойства эпоксидной смолы ЭД-20 // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. Материалы XI Международной научно-инновационной молодежной конференции. – 2019. – С. 104-106.

УЛЬТРАТУГОПЛАВКИЙ КОМПОЗИТ Ta_4HfC_5 ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ*

Семенчук И.Е., Щербаков В.А., Грядунов А.Н.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
РАН, Черноголовка, semenchuk-ilya@mail.ru*

Карбиды металлов IV–VI групп Периодической системы являются тугоплавкими соединениями, образующими непрерывный ряд твердых растворов, что обусловлено одинаковой сингонией и близкими параметрами кристаллических решеток. Эти соединения обладают уникальными физико-механическими характеристиками и являются перспективными для использования в аэрокосмической, ядерной, металлообрабатывающей промышленности, катализе и др.

Керамические композиты получают в основном методами печного синтеза, горячего прессования, электроискрового спекания порошков исходных карбидов, полученных различными методами. Все эти методы являются энергозатратными, требующими значительного времени и средств на их осуществление. Поэтому разработка новых методов синтеза является актуальной задачей. В ИСМАН разработан эффективный метод получения ультратугоплавких композитов, сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. На рисунке 1 представлена схема пресс-формы для осуществления синтеза в режиме электротеплового взрыва.

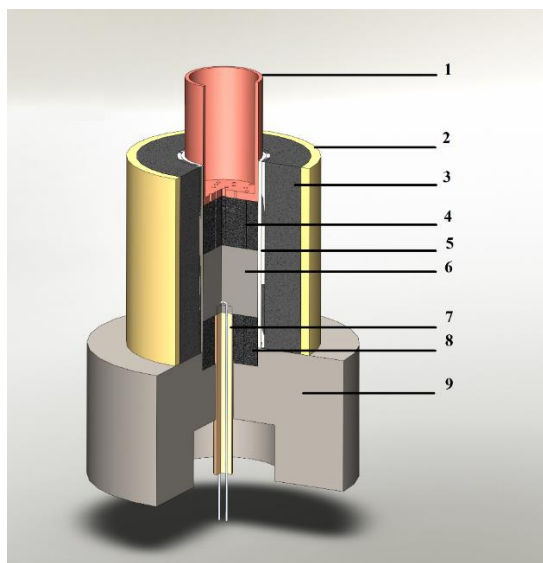


Рисунок 1. Схема пресс-формы для синтеза ультратугоплавкого композита методом ЭТВ под давлением. 1- Пуансон-электрод; 2- Стальной корпус пресс-формы; 3- Керамический теплоизолятор; 4,8- Промежуточные графитовые пуансоны; 5- Керамическая втулка; 6- Исследуемый образец; 7- Термопара в керамической сололке; 9- Основание пресс-формы.

Представлены результаты по получению ультратугоплавкого композита Ta₄HfC₅ с нанокристаллической структурой методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Изучено влияние длительности механической активации смеси порошков Ta, Hf и C в гексане на характеристики реакционной смеси порошков и формирование фазового состава керамического композита Ta₄HfC₅. Установлено, что оптимальным условием приготовления реакционной смеси является двухстадийная механическая активация, в которой на первой стадии производится активированное смешение порошков тантала и гафния в течение 5-90 мин, на второй – к полученной смеси активированных металлических порошков добавляли сажу и смешивали в течение четырех минут. Полученные образцы изучали с помощью растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Показано, что на стадии активированного смешивания порошков тантала и гафния в гексане образуется карбидная фаза – твердый раствор карбидов тантала и гафния, количество которой возрастает с увеличением времени мехобработки. При смешивании в течение 60 минут содержание связанного углерода C_{св} достигает 1,55 % масс, что соответствует 30% переходу исходных металлов в карбидную фазу. Образование карбидов при механоактивации порошков переходных металлов в гексане связано с распадом жидкого углеводорода, продукты распада которого взаимодействуют с металлами с образованием карбогидридов и карбидов. Возможность формирования карбидов подтверждается литературными данными.

Измерены электрические и тепловые параметры процесса ЭТВ. Показано, что температура, достигаемая при ЭТВ смесей, приготовленных при неактивации в среде гексана, снижается с увеличением времени мехобработки, что связано с частичным образованием продукта реакции при смешивании.

Показано, что в ходе активированного смешивания исходных порошков разрушились кристаллические структуры металлических частиц и образовались зародыши новой фазы в виде твердого раствора карбидов тантала и гафния. Это позволило при экзотермическом взаимодействии реагентов синтезировать однофазный твердый раствор карбидов тантала и гафния Ta₄HfC₅ со средним размером частиц 50–200 нм, остаточной пористостью 10–12% и микротвердостью 14,5 ГПа.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 19-08-01085 А).*

ПРОБЛЕМА СОЗДАНИЯ БЕЗОТХОДНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРОВ

Алексенцев Д.С., Скоморохова А.И.

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,
aleksentsevds@yandex.ru*

Вот уже более сотни лет полимеры тесно интегрируются в нашу жизнь, планомерно заполняя собой практически все сферы деятельности человека. Их роль в современной промышленности настолько высока, что отказ от использования полимерных материалов и их замена на иной, более экологичный материал в обозримом будущем, попросту невозможна. В связи с этим, постепенно возникла проблема глобального загрязнения окружающей среды пластиком и другими полимерными материалами, что, в свою очередь, вызвало ответную реакцию со стороны общества.

Полимерные бытовые отходы, несомненно, оказывают серьёзное влияние на общее состояние проблемы, но технологическим отходам предприятий, как правило, не уделяют должного внимания. Производство изделий из полимеров неизбежно сопровождается накоплением различных технологических отходов (бракованные изделия, литники, облой и т.д.), которые, как правило, не находят дальнейшего применения и просто утилизируются с территории предприятия. Данный подход прост и дешёв, но абсолютно не рационален. Тем не менее, существуют предприятия, отправляющие часть собственных технологических отходов (например, резиновый облой) на переработку в другие предприятия для производства изделий неотвественного характера (резиновая крошка и т.п.). Но этот подход по-прежнему не решает проблемы накопления полимерных отходов и их рационального применения.

Возможным решением данной проблемы может стать внедрение на предприятиях технологий рециклинга термоэластопластов, эластомеров и термопластичных полимеров, что позволит возвращать в производство технологические отходы. На первый взгляд это решение кажется единственно верным, однако, в действительности такой подход сопровождается серьёзными трудностями.

Технология рециклинга (переработки) полимеров в общем виде представляет собой технологическую линию, состоящую из таких процессов как:

- Сбор и сортировка сырья;
- Очистка от загрязнений;
- Грубое и тонкое измельчение;
- Дополнительная промывка и сушка;
- Агломерация и гранулирование.

Переработка термопластичных полимеров, как правило, сводится к достижению гомогенной фракции, имеющей высокую степень

гранулометрической однородности, с последующим расплавом сыпучего сырья и формированием гранул определённого размера. На этапе термической обработки в расплав могут вводиться специальные добавки, предназначенные не только для улучшения эксплуатационных характеристик, но и для защиты материала от деструктивных процессов [1].

Как было описано ранее, технология рециклинга термопластов сопровождается высокими температурными режимами для перевода сыпучего сырья в состояние расплава. Известно [2], что при достижении определённых температур в полимерах, начинают протекать деструктивные процессы, значительно ухудшающие эксплуатационные характеристики материала.

В работе [3], посвящённой изучению влияния условий многократной переработки полипропилена на его характеристики, было определено, что в независимости от способа переработки полипропилена его свойства последовательно ухудшаются вплоть до практически полной утраты эксплуатационных качеств. Это связано с активным протеканием термоокислительных процессов и сшиванием макроцепей полимера. Стоит отметить, что переработка полипропилена производилась без применения стабилизирующих веществ.

Для подавления процессов деструкции полимера во время переработки применяются стабилизирующие добавки, однако это не позволяет полностью исключить деградацию материала [4]. В результате повторных переработок в полимере накапливаются новые химические структуры, такие как гидроперексиды и карбонилы, которые непосредственно влияют на процессы старения в новом изделии. К сожалению, все химические изменения в структуре полимеров, которые переходят в восстановленные полимеры, являются необратимыми. В восстановленных полимерах образование продуктов деструкции протекает значительно быстрее, чем в исходных. Повышение концентрации вторичного материала в полимерной смеси, ведёт к усилению восприимчивости материала к процессам деструкции [4].

Исходя из описанного ранее можно сделать вывод, что создание безотходных производств изделий из полимеров на данный момент практически невозможно. Оборудование для рециклинга технологических отходов позволит лишь сократить объёмы утилизируемого материала, но не исключить его полностью. Этот факт обусловлен тем, что концентрация многократно переработанного полимера в изделиях будет неуклонно расти, за счёт поступления в цепочку рециклинга отходов уже содержащих восстановленный полимерный материал. Частичным решением проблемы может служить формирование расписания, позволяющего контролировать поступающую на производство полимерную смесь, чтобы в её составе отсутствовал материал, переработанный более определённого количества циклов.

Подводя итог хочется отметить, что несмотря на проблемы в области создания безотходных производств изделий из полимеров, внедрение оборудования для рециклинга технологических отходов всё ещё является

серьёзным шагом в сторону рационализации производства и сохранения окружающей среды.

Список используемых источников.

1. Наноматериалы: способы получения, методы диагностики, области применения [Электронный ресурс: мультимедиа]: учебное пособие / Е.А. Буракова, Т.П. Дьячкова, А.В. Рухов, Е.Н. Туголуков, А.И. Попов. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2018. – 80 с.

2. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки "Химическая технология высокомолекулярных соединений и полимерных материалов" / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев; В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – 2-е изд., перераб. и доп.. – Москва: КолосС, 2007. – 367 с.

3. Влияние условий переработки полипропилена на его термические и физико-механические характеристики / А.Р. Садритдинов, А.Б. Глазырин, А.А. Псянчин [и др.] // Пластические массы. – 2021. – № 3-4. – С. 46-49. – DOI 10.35164/0554-2901-2021-3-4-46-49.

4. Вторичная переработка пластмасс: структура и свойства добавки, оборудование, применение / ред. Франческо Ла Мантиа; пер. с англ. под ред. Геннадия Е. Заикова. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 397 с. – ISBN 5939131166.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ И ХЕМОСТОЙКОСТИ ЭПОКСИПЛАСТОВ, НАПОЛНЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ

Харлаева Т.А., Зубова Н.Г.

*Балаковский инженерно-технологический институт - филиал
НИЯУ МИФИ, Балаково, harlaeva2002@mail.ru*

В настоящее время состояние и развитие авиа-, машино-, автомобилестроения и других технических отраслей промышленности во многом определяется уровнем развития технологии производства композиционных материалов. Широкое применение композитов на мировом рынке объясняется их экономичностью и набором ценных физико-механических свойств [1].

Высокий интерес к дисперсно-наполненным композиционным материалам на основе реактопластичных матриц и минеральных наполнителей связан с возможностью широкого изменения их эксплуатационных свойств и снижения стоимости полимерных изделий [2].

Одним из наиболее востребованных и дешевых наполнителей для полимерных композитов является карбонат кальция, модифицирование которого может способствовать дополнительному улучшению характеристик.

Целью работы является исследование влияния воды и химически агрессивных сред на дисперсно-наполненные композиционные материалы.

В качестве наполнителя использовался мелкодисперсный порошок - карбонат кальция (CaCO_3), в качестве связующего – эпоксидная диановая смола марки ЭД-20. Отверждение композиционных материалов проводили полиэтиленполиамином (ПЭПА). Порошок карбоната кальция обрабатывали модификатором 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9). Указанный модификатор способствует повышению адгезии между компонентами в композиционных материалах [3]. Для определения водопоглощения применялась дистиллированная вода. В качестве химически агрессивных сред использовались концентрированная фосфорная кислота (H_3PO_4) и 30%-ный раствор серной кислоты (H_2SO_4).

Модифицирование карбоната кальция проводили путем пропитки в 2, 5 и 10%-ных растворах АГМ-9 в течение 60 с. Модифицированный CaCO_3 после фильтрации высушивали, измельчали и анализировали на изменение насыпной плотности (таблица 1).

Из данных таблицы видно, что в результате обработки карбоната кальция АГМ-9 наблюдается повышение насыпной плотности порошков на 17-28%.

Образцы композиционных материалов были получены путем наполнения эпоксидного связующего карбонатом кальция при содержании наполнителя 25 мас%.

Таблица 1. Насыпная плотность модифицированного порошкообразного наполнителя CaCO₃.

Наполнитель	Насыпная плотность ρ , г/см ³
CaCO ₃	0,7692
CaCO ₃ + АГМ-9 (2%)	0,9882
CaCO ₃ + АГМ-9 (5%)	0,9000
CaCO ₃ + АГМ-9 (10%)	0,9091

Поглощение воды и химических реагентов дисперсно-наполненными полимерными композитами зависит от природы наполнителя и матрицы, фракционного состава, химического строения и физической структурой полимерного материала, смачиваемости и гидрофильности наполнителя, от адгезии к нему полимерной матрицы и других факторов [4, 5].

При определении водопоглощения были испытаны образцы на основе исходного и модифицированного карбоната кальция. Данные материалы выдерживались в дистиллированной воде при температуре (23±2°С) в течение 192 ч. Результаты эксперимента по определению массовой доли воды, поглощенной образцами композитов, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Данные по водопоглощению образцов эпоксипластов, наполненных карбонатом кальция.

Состав композита	Водопоглощение за 192 ч
ЭД-20	0,60
ЭД-20+CaCO ₃	1,46
ЭД-20+ CaCO ₃ + АГМ-9 (2%)	1,22
ЭД-20+ CaCO ₃ + АГМ-9 (5%)	0,86
ЭД-20+ CaCO ₃ + АГМ-9 (10%)	0,62

Данные таблицы свидетельствуют, что обработка карбоната кальция модификатором АГМ-9 значительно защищает композит от водопоглощения, чем исходный CaCO₃. При этом увеличение содержания органосиланового модификатора АГМ-9 в растворе с 2 до 10 % улучшает стойкость композитов к водной среде.

Образцы дисперсно-наполненных полимерных композитов выдерживались в концентрированной фосфорной кислоте и 30%-ном растворе серной кислоты при максимальном времени выдержки 336 ч. Результаты эксперимента по определению хемостойкости представлены в таблице 3.

Введение как исходного, так и модифицированного карбоната кальция в эпоксидное связующее приводит к повышению устойчивости композита к концентрированной фосфорной кислоте. Образцы эпоксипластов на основе карбоната кальция характеризуется примерно одинаковыми значениями коэффициента проницаемости к действию серной кислоты.

Таблица 3. Хемостойкость образцов эпоксипластов, наполненных карбонатом кальция.

Состав композита	Коэффициент проницаемости г·см/см ² , в среде	
	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄
ЭД-20	0,40·10 ⁻⁹	0,60·10 ⁻¹⁰
ЭД-20+CaCO ₃	0,65·10 ⁻¹⁰	0,12·10 ⁻¹⁰
ЭД-20+CaCO ₃ +АГМ-9 (2%)	0,13·10 ⁻¹⁰	0,16·10 ⁻¹⁰
ЭД-20+CaCO ₃ +АГМ-9 (5%)	0,20·10 ⁻¹⁰	0,20·10 ⁻¹⁰
ЭД-20+CaCO ₃ +АГМ-9 (10%)	0,26·10 ⁻¹⁰	0,20·10 ⁻¹⁰

Таким образом, обработка карбоната кальция модификатором АГМ-9 позволяет улучшить стойкость дисперсно-наполненных композиционных материалов к действию водной среды и химически активных сред.

Список используемых источников.

1. Панова, Л. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: учебное пособие [Текст] / Л. Г. Панова. – Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. – 64 с. - ISBN 978-5-7433-2287-9.
2. Микуленок, И. О. Классификация термопластичных композиционных материалов и их наполнителей [Текст] / И. О. Микуленок // Пластические массы. – 2012. - № 9. С. 29 – 37.
3. Modification of epoxy resin by silane-coupling agent to improve tensile properties of viscose fabric composites [Text] / R. Rajan, E. Rainosalo, S. P. Thomas [etc.] // Polymer Bulletin. - 2018. - V. 75. - P. 167-195.
3. Моисеев, Ю. В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах [Текст] / Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков. – Москва : Химия, 1979. - 288 с.
4. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров [Текст] / Д. В. Ван Кревелен ; перевод с английского Ф.Ф. Ходжеванова ; под редакцией А. Я. Малкина. – Москва : Химия, 1976. - 414 с.

АНАЛИЗ МЕТОДА НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ В МАССИВНЫХ ИЗДЕЛИЯХ ИЗ АНИЗОТРОПНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Беляев В.П., Беляев М.П., Павлинов В.В., Беляев П.С.

*Тамбовский государственный технический университет
E-mail: belvp8@rambler.ru*

Сравнение методов неразрушающего контроля изделий из твердых пористых материалов в направлении получения оперативных данных по характеристикам теплопереноса (теплопроводности, коэффициента температуропроводности и теплоемкости) и массопереноса (диффузии и термодиффузии распределенных в твердой фазе веществ) демонстрирует существенное отставание последних как в плане методического обеспечения, так и в разрезе из технической реализации [1,2]. Камнем преткновения являются существенные затруднения в реализации локального контроля эволюции концентрации диффундирующих веществ в заданных точках на поверхности контролируемых изделий и необходимость проведения градуировки довольно скудного перечня измерительной аппаратуры, пригодной для этих целей, по каждой новой системе пористый материал – диффундирующая субстанция [2].

В [3] нами представлен новый метод неразрушающего контроля коэффициента диффузии в массивных изделиях из анизотропных пористых материалов, обеспечивающий повышение точности за счет использования более высокой чувствительности измеряемого параметра к изменению времени. Метод обладает существенно более высокой гибкостью за счет возможности выбора значений сигнала преобразователя, при котором фиксируются входящие в расчетное выражение моменты времени. При организации экспериментальных исследований используется линейный импульсный источник массы диффузанта, который ориентируется вдоль или поперек расположения волокон материала, а измерению подлежит электродвижущая сила (ЭДС) гальванического преобразователя, электроды которого в виде прямолинейных отрезков проволоки с нанесенным гальваническим покрытием располагают параллельно источнику и на заданном расстоянии от него. Особенностью разработанного метода заключается в том, что в исследуемом теле организуют радиальный массоперенос, аналогичный процессу диффузии в неограниченной среде при действии линейного импульсного источника.

Расчетное выражение для определения искомого коэффициента диффузии получено в виде [3]:

$$D = r_0^2 (\tau_2 - \tau_1) / [4\tau_2\tau_1 \ln(\tau_2/\tau_1)]. \quad (1)$$

где τ_1 , τ_2 – моменты времени достижения одинаковых значений ЭДС преобразователя соответственно на восходящей и нисходящей ветвях кривых изменения выходной характеристики преобразователя во времени.

Из выражения (1) методами теории погрешностей измерений [4] получено уравнение для среднеквадратической оценки δD относительной погрешности определения искомого коэффициента диффузии:

$$\delta D = \sqrt{4(\delta r_0)^2 + [\delta(\tau_2 - \tau_1)]^2 + [\delta \ln(\tau_2/\tau_1)]^2 + (\delta\tau_2)^2 + (\delta\tau_1)^2 + \delta_m^2}, \quad (2)$$

где $\delta r_0 = \Delta r_0 / r_0$ – относительная погрешность определения координаты расчетного сечения; $\delta\tau_1 = \Delta\tau_1 / \tau_1$ и $\delta\tau_2 = \Delta\tau_2 / \tau_2$ – относительная погрешность определения моментов времени соответственно τ_1 и τ_2 ; $\delta(\tau_2 - \tau_1) = \frac{\Delta(\tau_2 - \tau_1)}{\tau_2 - \tau_1}$ – относительная погрешность измерения разности $(\tau_2 - \tau_1)$;

$\delta \ln(\tau_2/\tau_1) = \frac{\Delta \ln(\tau_2/\tau_1)}{\ln(\tau_2/\tau_1)}$ – относительная погрешность определения выражения $\ln(\tau_2/\tau_1)$; δ_m – суммарное значение методической погрешности (в числителе представленных отношений прописаны абсолютные значения соответствующих погрешностей).

Проанализируем входящие в состав соотношения (2) выражения для погрешностей: $\delta(\tau_2 - \tau_1)$ и $\delta \ln(\tau_2/\tau_1)$, используя традиционную методику [4]. После дифференцирования выражения $(\tau_2 - \tau_1)$, замены дифференциалов на знак Δ и знака «-» на «+», получим:

$$\delta(\tau_2 - \tau_1) \approx \frac{\Delta\tau_2 + \Delta\tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \quad (3)$$

Аналогичным образом получена оценка для выражения $\ln(\tau_2/\tau_1)$:

$$\delta \ln(\tau_2/\tau_1) \approx \frac{\tau_1 \Delta\tau_2 + \tau_2 \Delta\tau_1}{\tau_1 \tau_2 \ln(\tau_2/\tau_1)} \quad (4)$$

Были проведены численные эксперименты для объектов, представленных в [3], с использованием дополнительной информации о статической характеристике применяемого преобразователя концентрации диффузанта. Установлены зависимости погрешностей измерения $\delta\tau_1 = \Delta\tau_1 / \tau_1$ и $\delta\tau_2 = \Delta\tau_2 / \tau_2$ от погрешности измерения значений ЭДС гальванического преобразователя δE . В результате установлено, что при расположении электродов гальванического преобразователя на расстоянии $r_0 = 4$ мм при $\delta E = 0,5\%$ погрешность $\delta\tau_1$ принимает значения в диапазоне от 2,1 до 1,84 % (в зависимости от знака отклонения). В расчетах использовалось среднее значение 1,97 %. А погрешность $\delta\tau_2$ соответственно от 2,85 до 2,87 %, в расчетах использовалось среднее значение 2,86 %.

Расчитанные по (3), (4) значения относительных погрешностей следующие: $\delta(\tau_2 - \tau_1) \approx 3,28\%$; $\delta \ln(\tau_2/\tau_1) \approx 3,66\%$.

Электроды гальванического преобразователя использовались в виде подпружиненных отрезков стальной проволоки диаметром 0,2 мм с нанесенным гальваническим способом покрытий цинком и медью. Учитывая особенности измерения локальных значений концентрации полярного

растворителя с помощью гальванического преобразователя [5] и величину r_0 , относительная погрешность $\delta r_0 = \Delta r_0 / r_0$ была оценена в 2,5 %.

Учитывая проведенные мероприятия, направленные на уменьшение методической погрешности, обусловленной неполным соответствием используемой математической модели реальным физическим процессам, происходящим в измерительном устройстве, для δ_m была принята оценка сверху в 5%.

В результате согласно (2) получено теоретическое значение среднеквадратической оценки относительной погрешности определения искомого коэффициента диффузии представленного метода: $\delta D \approx 9,3 \%$.

Сравнение полученной теоретической оценки погрешности определения коэффициента диффузии представленным методом с аналогичной оценкой для метода [6], основанного на фиксировании момента достижения максимума концентрации после нанесения импульса в сопоставимых условиях (12,3 %), свидетельствует о существенно более высокой точности нового метода.

Список используемых источников.

1. Selivanova Z. M. Intelligent Information-Measuring System for Operational Control of Thermo-Physical Properties of Heat Insulating Materials // Z. M. Selivanova, D. S. Kurenkov, O.V. Trapeznikova, I.V., Nagornova // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1546 (1), 012029.

2. Неразрушающий контроль коэффициента диффузии в тонколистовых и массивных изделиях из пористых материалов: монография / В. П. Беляев, М. П. Беляев, С. В. Мищенко, П. С. Беляев. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2020. – 160 с.

3. Belyaev V.P., Mishchenko S.V., Belyaev P.S. Rapid determination of diffusivity in massive anisotropic porous materials // Thermophysics and Aeromechanics, 2020, Vol. 27, No. 2 .- Pp. 295-301.

4. Теоретические и практические основы теплофизических измерений / С.В. Пономарев, С.В. Мищенко, А.Г. Дивин, В.А. Вертоградский, А.А. Чуриков - Под ред. Пономарева С.В. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 408 с.

5. Mishchenko S.V., Belyaev P.S., Gladkikh V.A., Safronova E.N. Effective Diffusion Coefficient of Active Solvents in Composite Polymeric Materials// Drying Technology.1999. V. 17. No. 10, pp. 2151-2167.

6. Belyaev V.P., Varepo L.G., Belyaev P.S. Research and selection of methods for operational control of diffusion coefficient in block products made of capillaryporous materials // J. Phys.: Conf. Ser. 1441 (2020), 012052.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ И МОРОЗОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНОГО ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Мордасов М.Д., Мордасов Д.М.

*Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов
mit@tstu.ru*

В настоящее время полимерцементные строительные материалы все чаще используются в качестве фасадных покрытий зданий и сооружений. Несмотря на то, что комплекс физико-механических свойств таких материалов выше, чем у обычных цементно-песчаных растворов, вопрос о долговечности получаемых полимерминеральных покрытий изучен недостаточно. В связи с этим, актуальной является задача исследования, анализа и улучшения основных эксплуатационных характеристик полимерминеральных строительных материалов [1].

Важнейшим свойством полимерминеральных защитно-декоративных материалов является их водопоглощение, от которого зависят другие эксплуатационные характеристики, такие как морозостойкость, коррозионная стойкость, деформационная способность, а также физико-механические свойства. Водопоглощение полимерцементных материалов зависит от полимерцементного и водоцементного отношения, от наличия в составе материала тонкодисперсных наноразмерных наполнителей, а также от однородности укладываемой смеси [2].

Настоящая работа посвящена исследованию водопоглощения и морозостойкости образцов полимерминерального композиционного материала с полимерцементным отношением (П/Ц) изменяющимся в диапазоне от 0 до 0,25. В качестве полимерного вяжущего использовалась смесь эпоксидной смолы с наноразмерной стирол-акриловой дисперсией.

Испытания образцов на водопоглощение и морозостойкость проводились в соответствии с методиками ГОСТ Р 58767-2019 «Растворы строительные. Методы испытаний по контрольным образцам». Для испытания были подготовлены образцы 10x15x20 мм, вырезанные по данным размерам из заготовок, прошедших отверждение в течении 28 суток. При определении водопоглощения подготовленные образцы, заливали водой (20°C) и через каждые 24 часа (на начальном этапе через 12 часов) взвешивали. Перед взвешиванием образцы протирали влажной тканью.

Водопоглощение раствора W_m отдельного образца по массе в процентах определяли по формуле:

$$W_m = \frac{m_6 - m_c}{m_c} \cdot 100,$$

где m_c – масса высушенного образца, г; m_6 – масса водонасыщенного образца, г.

Результаты исследования представлены на рисунке 1.

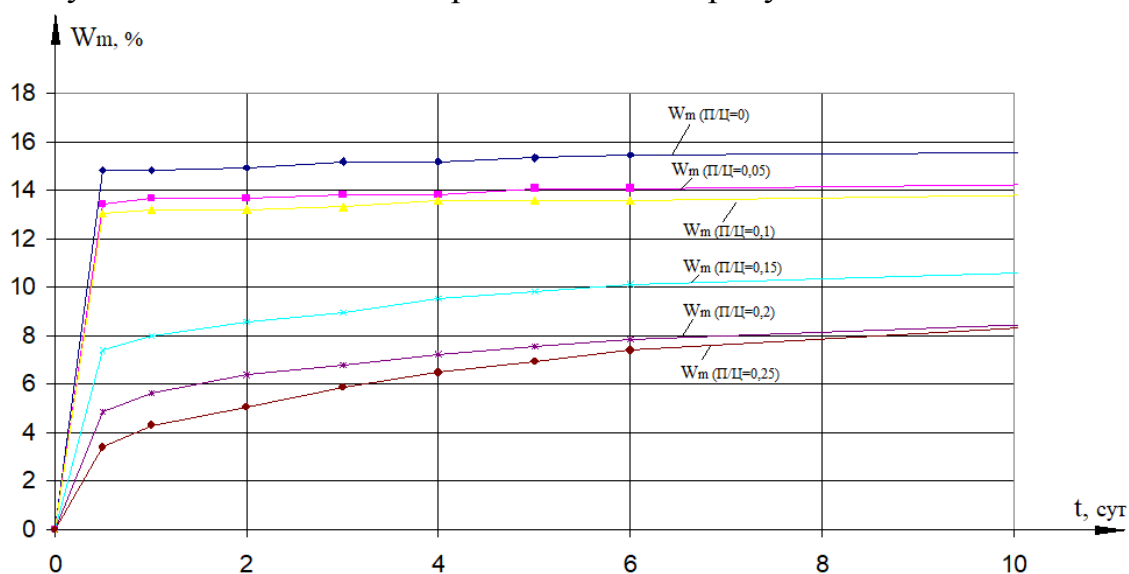


Рисунок 1. Динамика водопоглощения образцов.

Анализ экспериментальных данных показывает, что водопоглощение образцов с наличием полимерного компонента меньше водопоглощения образца из простой цементно-песчаной смеси. Кроме того, прослеживается тенденция снижения водопоглощения при повышении концентрации полимера. Водопоглощение образцов с П/Ц = 0,05 и 0,1 (оптимального состава) практически одинаково и составляет величину 14 %, после чего происходит скачкообразное ее уменьшение.

Водопоглощение при погружении образцов в воду происходит в результате капиллярного подсоса. В результате диффузионного процесса вода проникает в образец по мелким капиллярам. Единственное препятствие, которое встречает жидкость при капиллярном подсосе это заземленный воздух в порах материала, который оказывает сопротивление капиллярным силам [3].

В диапазоне оптимальных значений (П/Ц от 0,05 до 0,1) понижение показателя водопоглощения происходит за счет формирования однородной полимерцементной матрицы. При добавлении оптимального количества полимерной составляющей происходит снижение пористости и образование полимерных мембран, которые в свою очередь препятствуют капиллярным силам.

Резкое снижение водопоглощения в области П/Ц от 0,15 до 0,25 обуславливается избыточным содержанием полимерной составляющей. В данном случае зерна цемента отделяются друг от друга толстыми полимерными прослойками. В процессе испытания данных образцов наблюдалось значительное размягчение поверхностных слоев материала за счет набухания полимера, это свидетельствует о том, что при использовании таких концентраций полимера получается композит с вкраплениями минеральных частиц, не образующих армирующий каркас. Такая структура, в свою очередь, негативно сказывается на остальных физико-механических свойствах.

При определении морозостойкости использовалась стандартная методика, заключающаяся в выдерживании водонасыщенных образцов в течение 4 часов при температуре $-15...-20$ °С, извлечении из камеры и осмотра после оттаивания на предмет появления трещин или разрушения. Исследуемые образцы оптимального состава (П/Ц от 0,05 до 0,1) прошли 300 циклов замораживания, после чего на них не было обнаружено разрушений. В силу того, что наивысшим классом морозостойкости является F300, дальнейшие испытания не проводились.

Таким образом, применение в составе полимерминерального композиционного материала наноразмерной полимерной дисперсии повышает его морозостойкость и снижает водопоглощение. Оптимальным, с точки зрения формирования структуры, является П/Ц от 0,05 до 0,1.

Список используемых источников.

1. Хабибуллина, Н.Р. Разработка составов полимерминеральных фасадных покрытий и исследование их долговечности: дис...канд. тех. наук: 05.23.05: защищена 30.05.2000 / Хабибуллина Наиля Равиловна. – Казань, 2000. – 157 с.

2. Полуэктова, В.А. Полимерцементные и полимерные бетоны: учеб. / В.А. Полуэктова // Химические технологии профиля «Технология и переработка полимеров». – 2018. – 39 с.

3. Михайлов, Д.А. Водопоглощение бетона. Методы определения водопоглощения / Д.А. Михайлов, Д.А. Дудов // IV Международный научно-исследовательский конкурс. – 2019. – С. 34-36.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ЖЕЛЕЗО – КАРБИД КРЕМНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Макаров В.С., Королева А.П.

Одним из полупроводниковых материалов является химическое соединение карбид кремния. Во многих эксплуатационных направлениях от полупроводников требуются свойства не только электрофизические. К таким материалам предъявляются требования и механические. К требуемым механическим характеристикам относятся прочность, износоустойчивость при трении, надежность. Но эти механические характеристики должны сочетаться с электрофизическими. Механические характеристики с сохранением требуемых электрофизических свойств позволяют использовать материал для изготовления полупроводниковых приборов, применяемых в сложных условиях. К таким условиям относятся изнашивающие нагрузки.

Была разработана технология изготовления композиционного материала железо – карбид кремния. Железо является связующим компонентом в порошковой технологии получения полупроводника, так как карбид кремния существует в порошковом виде и после прессования склонен к рассыпанию. Для скрепления частичек порошка карбида кремния был применен порошок железа. Железо обладает высокой пластичностью и является связующим компонентом в порошковой технологии получения образцов из карбида кремния. Основной целью разработки технологии получения композита является определение пропорционального состава железа и карбида кремния чтобы обеспечить и механические и электрофизические свойства материала для изготовления полупроводника. Количество железа в смеси должно быть таким, что бы оно после прессования не образовывало непрерывные дорожки через всю прессовку, по которым будет протекать ток как по проводнику.

Технология получения композитного материала железо – карбид кремния включает в себя просеивание порошка, прессование и спекание. Порошки железа и карбида кремния просеиваются через одно и то же сито с размером ячейки 315 мкм. Просеянные порошки, определенные в соотношении взвешиванием, помещаются в пресс-форму. Прессование с нагрузкой 16 тонн. Спекание происходит при температуре 1100⁰С. Температура выбиралась согласно температуре плавления наиболее легкоплавкого материала – железа.

У полученных образцов была снята зависимость удельного сопротивления от температуры, которая представлена на рисунке 1.

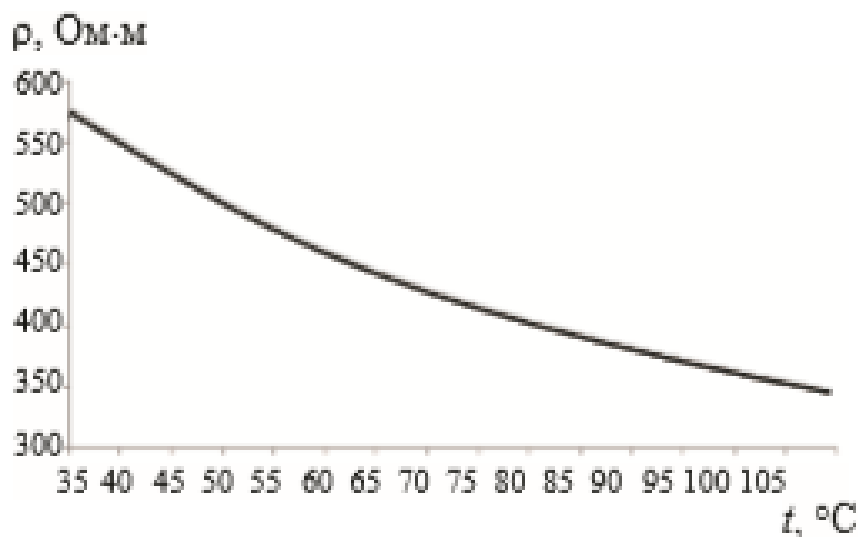


Рисунок 1. Температурная зависимость удельного сопротивления.

В итоге проведенной работы было получено процентное соотношение железа и частичек порошка карбида кремния для изготовления образцов композита железо – карбид кремния с требуемыми механическими и электрофизическими свойствами.

Список используемой литературы.

1. Королев А.П. Исследование электрофизических свойств композита железо – карбид вольфрама / А.П. Королев, А.Д. Лоскутова // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. 2017. Т 23. №3. С. -535-540.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ*

Чижигов А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, chij@ism.ac.ru*

В современной металлургии существует большая потребность в разработке и получении новых огнеупорных материалов и изделий на их основе. С технологической точки зрения существующие методы получения изделий из огнеупорных материалов энергоемки и растянуты во времени. Синтез порошковых материалов, их консолидация, уплотнение и формование осуществляются на различных технологических этапах производства. Существует настоятельная необходимость развития фундаментальных исследований для создания теоретических и технологических основ получения СВС-огнеупорных материалов и изделий методом СВС-экструзии. СВС-экструзия в одной установке совмещает процессы синтеза, уплотнения и формования изделий, это позволяет использовать небольшой ряд конкретных технологических параметров, которыми легко управлять. Это позволит существенно сократить временные и экономические затраты на производство таких изделий.

На сегодняшний день в качестве огнеупорных материалов широко применяются керамики на основе оксидов алюминия, кремния, хрома, циркония. Эти материалы имеют высокие температуры плавления, химическую инертность и твердость. Однако, они имеют и некоторые недостатки, например, низкую трещиностойкость и способность сопротивляться термоудару. Для устранения этих недостатков перспективным подходом является введение в оксидную матрицу упрочняющих частиц, например, карбидов и боридов.

Настоящая работа представляет собой первый, подготовительный этап к прямому получению огнеупорных материалов и изделий методом СВС-экструзии. На данном этапе осуществлялась разработка конкретных исходных составов смесей реагентов, изучение характеристик горения выбранных объектов исследования, их реологических характеристик.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны керамические композиционные материалы на основе оксида алюминия, упрочненного тугоплавкими частицами. Синтез материалов осуществлялся в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Составы исходных смесей реагентов для синтеза керамических композиционных материалов были выбраны таким образом, чтобы системы обладали достаточным тепловым эффектом реакции для протекания СВС

процесса. Для обеспечения достаточного теплового эффекта реакции было решено проводить синтез с восстановительной стадией с использованием алюминия в качестве восстановителя. Такой подход также позволял получать оксид алюминия в ходе восстановления, который являлся матрицей композиционных материалов.

Для получения керамических композиционных материалов на основе оксида алюминия в ходе выполнения работы были разработаны следующие составы, масс. %: состав 1 – B_2O_3 (32,9) – Al (25,5) – SiO_2 (18,9) – Ti (22,7); состав 2 – B_2O_3 (38,5) – Al (14,9) – Mg (20,1) – Ti (26,5); состав 3 – B_2O_3 (31,3) – Cr_2O_3 (22,8) – Al (24,3) – Ti (21,6); состав 4 – B_2O_3 (40,6) – Al (31,5) – Ti (27,9). Также для изучения возможности синтеза керамических композиционных материалов на основе алюмомагниевого шпинели на основе состава 2 были подобраны составы с различным содержанием алюминия и магния, масс. %: состав 2.1 – B_2O_3 (39,5) – Al (23) – Mg (10,4) – Ti (27,1); состав 2.2 – B_2O_3 (39,1) – Al (20,3) – Mg (13,7) – Ti (26,9); состав 2.4 – B_2O_3 (39,9) – Al (25,8) – Mg (7) – Ti (27,3).

Для перечисленных выше составов были получены результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры горения, теплового эффекта реакции, равновесного фазового состава, проведено изучение массового соотношения расчетных жидкой и твердой фаз в продуктах горения в зависимости от состава и температуры нагрева исходных образцов в интервале от 25 °С до 425 °С. Показано, что для исследуемых составов в ходе СВС повышение температуры исходного нагрева приводит как к изменению равновесного фазового состава, так и к увеличению доли жидкой фазы в продуктах синтеза.

Проведены экспериментальные исследования зависимостей реальной температуры и скорости горения разработанных составов в реальных условиях процесса СВС-экструзии от относительной плотности исходной заготовки, температуры нагрева исходных образцов.

Проведены реологические исследования по холодному одноосному деформированию разработанных исходных порошковых составов. В результате были получены кинетические кривые зависимостей «напряжение – деформация», на основе которых был изучен механизм деформации порошковых материалов, определены такие реологические характеристики, как модуль сжимаемости, конечное значение деформации линейного участка кривой «напряжение – деформация», коэффициент сжимаемости, а также определены значения давления прессования для достижения оптимальных значений относительной плотности исходной заготовки.

Полученные в ходе выполнения настоящего этапа результаты будут использованы для прямого получения готовых изделий на основе разработанных материалов методом СВС-экструзии.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00235).*

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Тi-B, ПОЛУЧЕННОГО В УСЛОВИЯХ СОЧЕТАНИЯ СВС И СДВИГОВОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Константинов А.С., Бажин П.М., Столин А.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка
konstanta@ism.ac.ru*

Особый интерес со стороны промышленности к композиционным материалам на основе боридов титана вызван в связи с их повышенными физико-механическими характеристиками: прочностью на растяжение и сжатие, твердостью, износостойкостью и тд [1,2]. При получении компактных материалов на основе боридов титана применяют, в основном, процессы спекания под давлением: горячее изостатическое спекание [3], искровое плазменное спекания [4] и др. Недостатки таких технологий заключаются в длительном времени спекания при высоких температурах, что приводит к росту структурных составляющих (характерно для ГИП), и большими ограничениями по габаритным размерам получаемых изделий (характерно для ИПС).

К альтернативным и перспективным методам получения компактных материалов относятся СВС-экструзия и свободное СВС-сжатие, которые сочетают процессы горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с высокотемпературным сдвиговым деформированием продуктов горения [5].

В настоящей работе исследовались процессы фазо- и структурообразования протекающие за десятки секунд в условиях сдвиговых высокотемпературных нагрузок. Исходная смесь порошков представляла собой механически перемешанные частицы титана и бора. При подачи теплового импульса происходило химическое реагирование титана с бором и распространение волны горения по образцу. При прохождении волны горения через термопару регистрировалась термограмма. Реакция протекала через расплавление титана (температура плавления титана 1668 °С) и в области температур выше этого значения в материале наблюдалась суспензия. Далее происходило капиллярное растекание титана по поверхности частиц бора благодаря смачиванию и действию капиллярных сил. В результате в волне горения происходила самопроизвольная гомогенизация шихты. Термограммы указывают на то, что время нахождения титана в жидком состоянии составляло порядка 1 с. Образование частиц TiB_2 и TiB начинается непосредственно в волне горения и продолжается уже за ее фронтом, где титановая матрица находится уже в пластичном состоянии. Формование материала возможно при достижении им температуры 0,7-0,9 от температуры плавления матрицы (в

данном случае титана). Время нахождения изучаемого материала в пластичном состоянии составляет около 4 с. Именно в этот температурно-временной интервал материал обладает пластичными свойствами и необходимо прикладывать внешнее давление для получения компактного материала (композита). Если на материал в этот момент воздействовать сдвиговым деформированием, реализуемом в методах свободного СВС-сжатия или СВС-экструзия, то за счет сдвига будет происходить ориентация макрообъемов и вискеро́в TiB вдоль направления течения материала. Таким образом, выявлено, что синтез материалов на основе боридов титана методами свободного СВС-сжатия и СВС-экструзии обеспечивает возникновение механической текстурированности, помимо кристаллографической.

Список используемой литературы.

1. Hayat M. D., Singh H., He Z., Cao P. Titanium metal matrix composites: an overview. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 121. P. 418–438.
2. Huang L. J., An Q., Geng L., Wang S., Jiang S., Cui X. P., Zhang R., Sun F. B., Jiao Y., Chen X., Wang C. Y. Multiscale architecture and superior high-temperature performance of discontinuously reinforced titanium matrix composites. *Advanced Materials*. 2020. 2000688.
3. Cai C., He S., Li L., Teng Q., Song B., Yan C., Wei Q., Shi Y. In-situ TiB/Ti-6Al-4V composites with a tailored architecture produced by hot isostatic pressing: microstructure evolution, enhanced tensile properties and strengthening mechanisms. *Composites Part B – Engineering*. 2019. Vol. 164. P. 546–558.
4. Feng H. B., Zhou Y., Jia D. C., Meng Q. C., Rao J. C. Growth mechanism of in situ TiB whiskers in spark plasma sintered TiB/Ti metal matrix composites. *Crystal Growth & Design*. 2006. Vol. 6. P. 1626–1630.
5. Столин А. М., Бажин П. М. Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия). *Теоретические основы химической технологии*. 2014. Т. 48, №6. С. 603–615. [Stolin A. M., Bazhin P. M. Manufacture of multipurpose composite and ceramic materials in the combustion regime and high-temperature deformation (SHS Extrusion). *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2014. Vol. 48, № 6. P. 751–763.

КИНЕТИКА СОВМЕЩЕНИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ С ПОЛИМЕРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ

Беляев П.С., Малин П.М., Фролов В.А., Беляев В.П.

Тамбовский государственный технический университет

E-mail: bps800@yandex.ru

Для повышения качества дорожных покрытий нефтяные дорожные битумы, используемые в качестве вяжущих асфальтобетонных смесей (АБС), подвергаются модификации в большинстве случаев полимерными материалами. [1,2]. Наиболее часто для модификации битумов используют термоэластопласты (ТЭП) типа стирол-бутадиен-стирол, которые характеризуются сравнительно высокой стоимостью [3]. Несмотря на то, что специально созданные для модификации битумов термоэластопласты полностью растворяются в битумах, процесс их растворения происходит не быстро и с затруднениями [1]. Для интенсификации процессов растворения ТЭП в битумах в большинстве случаев применяют специальные коллоидные мельницы, которые характеризуются значительной энергоемкостью, низкой надежностью и высокой стоимостью [4].

Нами исследовалась возможность снижения себестоимости ПБВ за счет использования в составе модифицирующих агентов полиэтилена высокого давления (ПЭВД), находящего широкое использование в упаковочной индустрии. Вследствие широкого спроса на данный полимер при использовании в упаковке как непосредственно, так и в составе многослойных комбинированных упаковочных материалов, отходы из данного материала составляют значительную долю в общем объеме твердых коммунальных отходов (ТКО) [5]. Однако, многочисленные попытки применения для модификации битумов полиэтилена и других полиолефинов, широко используемых для производства упаковки, не выявили возможности получения конкурентных преимуществ получаемых на их основе ПБВ по сравнению с ПБВ на термоэластопластах [6].

Для снижения себестоимости ПБВ мы использовали комплексный модификатор, в котором наряду с полиэтиленом присутствовал и термоэластопласт марки ДСТ 30-01. Кроме того исследовалась возможность применения более простого и надежного оборудования, обеспечивающего приемлемые показатели качества ПБВ.

Были созданы экспериментальные установки (геометрически подобные смесительные аппараты вертикального типа различного объема с лопастными мешалками) для исследования процессов совмещения нефтяных битумов с различными модифицирующими агентами.

В данной работе исследовалась кинетика процессов растворения и диспергирования полиэтилена высокого давления марки 15803-020 ГОСТ 16337-77 и термоэластопласта ДСТ 30-01, применяемых в качестве

модификаторов, в среде нефтяных битумов. Согласно ГОСТ Р 52056-2003 [7] при получении ПБВ однородность дорожного вяжущего определяется визуально с помощью стеклянной палочки, извлеченной из вяжущего при температуре приготовления. Однако таким способом определить момент завершения процесса растворения полимера в битуме достаточно трудно. Поэтому и длительность процесса смешения при одной и той же температуре, например, 160 °С, приводимая различными авторами, различается существенно.

Исследования проводились следующим образом. Нефтяной битум марок БНД 90/90 или БНД 90/130 предварительно разогревался в камере до 160 °С, после чего переливался в разогретый до той же температуры смеситель объемом 3 или 5 литров. Корпус закрывался крышкой, через верхнее отверстие загружался модифицирующий полимер ПЭВД или ДСТ 30-01 и происходило смешивание в течение различного времени до полного растворения. После смешивания в течение заданного интервала времени модифицируемый битум сливался в емкость через нижний патрубок и фильтровался через сетку. Затем происходили операции по выделению нерастворенной части полимера.

При проведении исследований с термоэластопластом возникли сложности с выделением гранул, так как ДСТ 30-01 при растворении образует на поверхности гелеобразную массу, вследствие чего частицы на выходе из смесителя прилипают друг к другу. Поэтому для облегчения разделения частиц на дно смесителя (рисунок 1б), устанавливали дополнительную сетку (рисунок 1а), на которой оседали частицы термоэластопласта.



а)



б)

Рисунок 1. Дополнительная сетка для выделения частиц термоэластопласта.

На рисунке 2 в качестве примера представлены кинетические кривые диспергирования ПЭВД (рисунок 2а) и растворения ТЭП (рисунок 2б) в нефтяном битуме БНД 90/130.

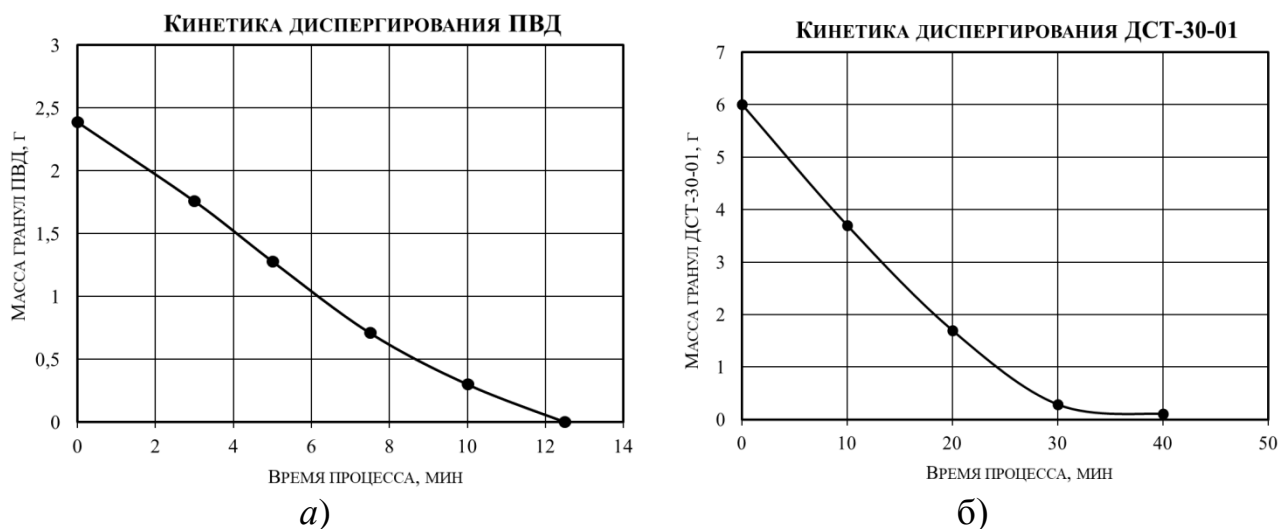


Рисунок 2. Кинетические кривые диспергирования ПЭВД и растворения ТЭП в нефтяном битуме БНД 90/130.

Представленные результаты свидетельствуют о том, длительность растворения ТЭП в битуме приблизительно в 4 раза превышает длительность диспергирования ПЭВД.

Список используемых источников.

1. A. Plewa, P.S. Belyaev, K.A. Andrianov, A.F. Zubkov, V.A. Frolov The Effect of Modifying Additives on the Consistency and Properties of Bitumen Binders / *Advanced Materials & Technologies* - №4. - 2016. - P.35-40.
2. Беляев П.С., Забавников М.В., Маликов О.Г. К вопросу получения резино-битумного концентрата для асфальтобетонных дорожных покрытий из изношенных автомобильных шин // *Вестн. Тамбовск. гос. техн. ун-та*. 2008. Т. 14. № 2. С. 346-352.
3. Belyaev P.S., Mishchenko S.V., Belyaev V.P., Frolov V.A. Monitoring the petroleum bitumen characteristics changes during their interaction with the polymers // *AIP Conference Proceedings*. 2017. V. 1876. С. 020096.
4. Belyaev P.S., Frolov V.A., Varepo L.G., Belyaev V.P., Makeev P.V. Shashkov I.V. Equipment desing automation at asphalt-concrete production modernization // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1260 (2019) 032004.
5. Беляев В.П., Маликов О.Г., Меркулов С.А., Полушкин Д.Л., Фролов В.А., Беляев П.С. Модификация битума вторичными полимерными материалами // *Глобальный научный потенциал*. 2013. № 9 (30). С. 29-33.
6. Фролов В.А., Беляев П.С., Макеев П.В., Беляев В.П., Шашков И.В. Взаимодействие компонентов модифицирующей добавки в процессе получения полимерно-битумного вяжущего / *Вестн. Тамбовск. гос. техн. ун-та*. 2020. Т. 26. № 2. С. 284-292.
7. ГОСТ Р 52056-2003 Вяжущие полимерно-битумные дорожные на основе блоксополимеров типа стирол-бутадиен-стирол. Технические условия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАПЛАВЛЕННЫХ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ СИСТЕМЫ Ti-B-Fe

Жидович А.О., Столин А.М., Константинов А.С., Чижиков А.П.

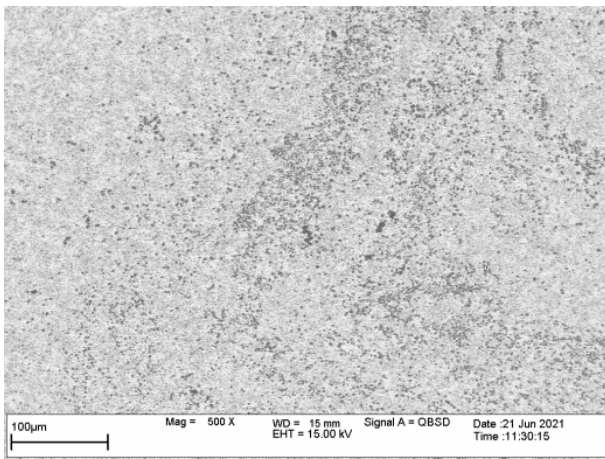
*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
РАН, Черногловка, a10012012@ism.ac.ru*

Износ – наиболее частая причина выхода деталей из строя, на которую приходится порядка 55 % всех случаев [1, 2]. Одним из универсальных методов создания твердого износостойкого покрытия на поверхности деталей является наплавка. Состав и свойства покрытий в первую очередь зависят от наплавляемого материала. С этой точки зрения практический интерес представляют металлокерамические композиционные электроды для наплавки [3, 4]. Метод СВС-экструзии [5] позволяет напрямую получать широкий перечень металлокерамических электродов с однородным распределением армирующих частиц в матрице и требуемым набором физико-механических свойств. Исследование фазового состава, структуры и свойств, наплавленных в различных условиях этими электродами покрытий, обеспечит возможность выбора наиболее подходящего наплавочного материала для соответствующих условий эксплуатации.

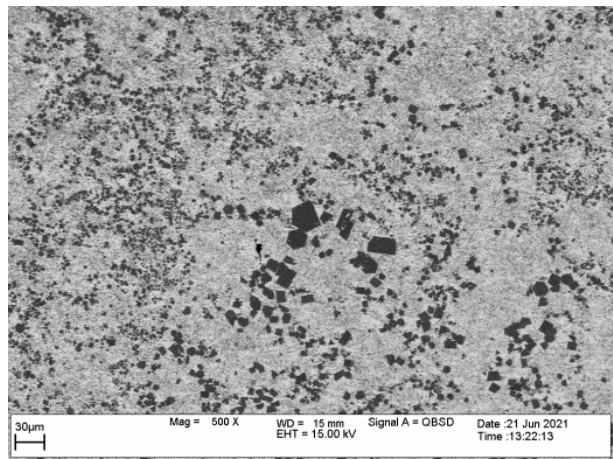
Электроды для наплавки состава 60%TiB₂–[8%Ti–32%Fe] (далее СВС-электроды) диаметром 4 мм были получены методом СВС-экструзии. Защитные покрытия на подложку из стали 45 наносились методом электродуговой наплавки. СВС-электроды использовались в качестве присадочного материала. Варьировалась сила сварочного тока от 50 А до 90 А. Для дальнейших исследований были отобраны образцы по внешним характеристикам наплавленного валика: №1 – наплавленный при 70 А, №2 – при 80 А. Толщина наплавленных слоев в обоих случаях составила 2,7-3,1 мм.

В микроструктуре наплавленных покрытий упрочняющие частицы диборида титана TiB₂ равномерно распределены в матрице Fe_{0,975}Ti_{0,025} по всему наплавленному слою (рис. 1). Максимальный размер упрочняющих частиц в покрытиях №1 достигает 5,5-6,5 мкм, преимущественно их размер не превышает 1-2 мкм и в среднем составляет 0,5-2,5 мкм. В условиях более высокого значения сварочного тока формируются покрытия (№2), в которых частицы TiB₂ достигают 29-32 мкм, однако в среднем их размер в 2-3 раза меньше, чем в покрытиях №1. В покрытиях также возможно образование незначительного количества интерметаллида FeTi.

Микротвердость покрытий по всей глубине наплавки мало изменяется и благодаря присутствию в структуре диборида титана превышает микротвердость подложки (160-190 HV) в 2,1-2,5 раз при сварочном токе 70 А (№1) и в 1,9-2,4 раза при токе равном 80 А (№2) (рис. 2).

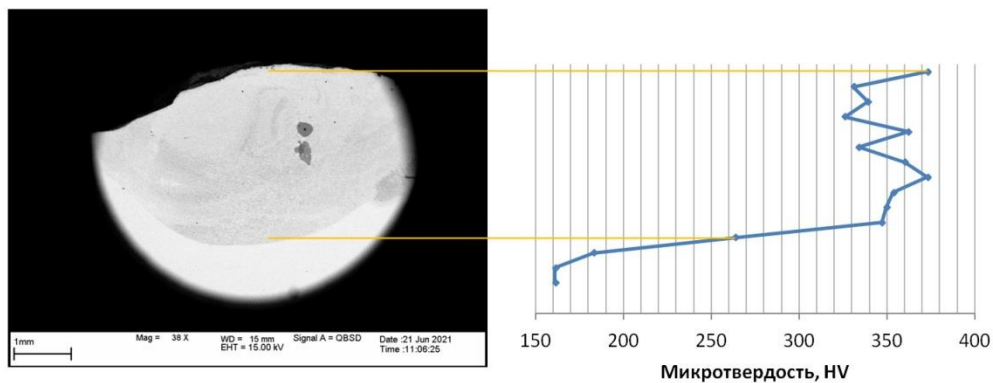


№1

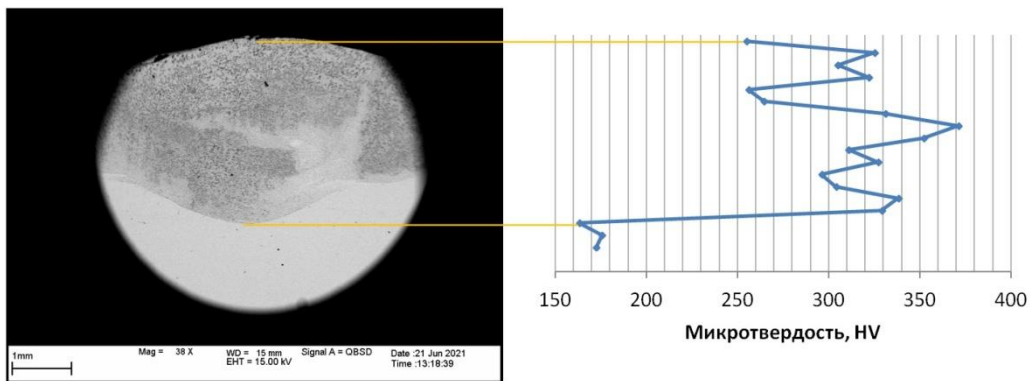


№2

Рисунок 1. Микроструктура покрытий, наплавленных на сталь долот СВС-электродами 60%TiB₂-[8%Ti-32%Fe] при сварочных токах 70 А (№1) и 80 А (№2).



№1



№2

Рисунок 2. Изменение микротвердости по толщине покрытий, наплавленных при 70 А (а) и 80 А (б).

Сочетание повышенной микротвердости наплавленного СВС-электродами слоя с микроструктурой, в которой мелкодисперсные упрочняющие частицы равномерно распределены в мягкой матрице, позволяет предположить, что полученные покрытия хорошо себя покажут при дальнейших испытаниях на износ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.

1. Pawar S., Jha A. K., Mukhopadhyay G. Effect of different carbides on the wear resistance of Fe-based hardfacing alloys //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – Т. 78. – С. 288-295. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014
2. Bendikiene R. et al. Wear behaviour of Cr₃C₂-Ni cermet reinforced hardfacings //Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Т. 9. – №. 4. – С. 7068-7078. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.05.042
3. Bains P. S., Sidhu S. S., Payal H. S. Fabrication and machining of metal matrix composites: a review //Materials and Manufacturing Processes. – 2016. – Т. 31. – №. 5. – С. 553-573. DOI: 10.1080/10426914.2015.1025976
4. Hayat M. D. et al. Titanium metal matrix composites: An overview //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2019. – Т. 121. – С. 418-438. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.04.005
5. Stolin A.M., Bazhin P.M. Manufacture of Multipurpose Composite and Ceramic Materials in the Combustion Regime and High-temperature Deformation (SHS Extrusion) //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – Т. 48. – № 6. – С. 751–763. DOI 10.1134/S0040579514060104.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАГНИТНОМЯГКИХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ И НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ НИКЕЛЯ

Кабаргина М.В.

*Кафедра «Материалы и технология», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия
kabargin@yandex.ru*

Развитие автоматике, радиосвязи, электрических измерений и других областей техники потребовало создания материалов с более высокими магнитными свойствами в слабых полях, чем у электротехнических сталей. К таким материалам относятся, прежде всего, пермаллои — сплавы железа с никелем, обычно легированные хромом, медью, кремнием и некоторыми другими элементами. Они относятся к магнитомягким материалам, обладающим высокой магнитной проницаемостью в слабых полях, и представляют собой железоникелевые сплавы. Такие сплавы характеризуются тем, что магнитная анизотропия и магнитострикция практически отсутствуют, это является одной из причин легкого намагничивания пермаллоев.

Пермаллои подразделяются на высоконикелевые (72—80 % никеля) и низконикелевые (40—50 % никеля).

Магнитная проницаемость у высоконикелевых пермаллоев в несколько раз больше, чем у низконикелевых, и в несколько десятков раз больше, чем у электротехнических сталей без термической обработки проницаемость у пермаллоев меньше, чем у технически чистого железа. Индукция насыщения высоконикелевых пермаллоев приблизительно в 2 раза меньше, чем у электротехнических сталей, и в 1,5 раза меньше, чем у низконикелевых.

Удельное электрическое сопротивление у высоконикелевых пермаллоев приблизительно в 2 раза меньше, чем у низконикелевых. Следовательно, в переменных магнитных полях, особенно при повышенных частотах, предпочтительнее использовать низконикелевые пермаллои.

Термическая обработка высоконикелевых пермаллоев сложнее обработки низконикелевых. Кроме того, высоконикелевые пермаллои дороже из-за большого содержания никеля, следственно механические напряжения, состав сплава значительно сильнее влияют на магнитные свойства высоконикелевых пермаллоев. Высокие магнитные свойства у пермаллоя с содержанием 78,5% Ni были получены в результате особого вида термической обработки, так называемой «пермаллоидной», которая состоит из двух этапов.

Нагрева до 900—950° С с выдержкой при этой температуре в течение часа и охлаждением со скоростью, не превосходящей 100° С в час.

Повторным нагревом до 600° С и охлаждением при комнатной температуре на медной плите со скоростью до 1500 град/мин («воздушная закалка»). Сильная зависимость проницаемости от скорости охлаждения

объясняется образованием сверхструктуры при медленном охлаждении, однако окончательно выясненным этот вопрос считать нельзя. При очень большой скорости охлаждения магнитные свойства ухудшаются, что объясняется возникновением внутренних напряжений. Дальнейшие исследования показали, что двойная обработка для классического пермаллоя может быть заменена одинарной, заключающейся в высокотемпературном отжиге при 1300°C в чистом сухом водороде и длительном отпуске при $400\text{—}500^{\circ}\text{C}$.

Различают девять марок сплавов, разделенных на четыре группы:

- 45Н, 50Н — нелегированные низконикелевые пермаллои с содержанием соответственно 45% Ni и 50% Ni. 50НП, 65НП, 34НКМП — сплавы, обладающие кристаллографической или магнитной текстурой и прямоугольной петлей гистерезиса. 50НХС — низконикелевый пермаллой с содержанием 50% Ni, легированный хромом и кремнием.

- 79НМ, 80НХС, 76НХД — высоконикелевые пермаллои (79% Ni, 80% Ni, 76% Ni), легированные соответственно молибденом (3,8—4,1%), хромом и кремнием, хромом и медью (4,80—5,20%).

Все сплавы содержат в небольших количествах марганец (0,30—0,60%) и кремний (0,15—0,30%).

Кроме рассмотренных марок пермаллоев, в технике находят применение и некоторые другие железоникелевые сплавы. Большой интерес представляет так называемый супермаллой. Супермаллой — это сплав, состоящий из никеля (75%), железа (20%) и молибдена (5%). Это ферромагнитный сплав с высокой проницаемостью, используемый в магнитных сердечниках и магнитной защите электрических компонентов, таких как импульсные трансформаторы и сверхчувствительные магнитные усилители. Суперсплав используется в производстве компонентов для приборов радиотехники, телефонии и телемеханики. Супермаллой в процессе производства тщательно очищается от примесей, плавка ведется в индукционной печи в вакууме, а разливка производится в атмосфере азота или гелия. Термообработка состоит из отжига при 1300°C в атмосфере чистого водорода и охлаждения с определенной скоростью, которая обеспечивает получение наилучших магнитных свойств.

Отношение значений проницаемостей супермаллоя и пермаллоя 79НМ составляет 5—10 в полях до 4000—5000 гс. При индукции 7000—8000 гс проницаемость супермаллоя резко понижается и становится меньше, чем проницаемость молибденового пермаллоя или железа. Во многих случаях пермаллои применяются и при намагничивании переменным полем, а также в сложных случаях намагничивания: импульсного, одновременного действия постоянного и переменного полей и т. п.

Недостатками пермаллоев являются их относительно высокая стоимость дефицитность отдельных компонентов, прежде всего никеля, необходимость проведения сложного отжига после механической обработки, а также большая зависимость магнитных свойств от механических воздействий.

Низконикелевый — применяют в силовых трансформаторах, дросселях и других приборах, где требуется высокая концентрация магнитного потока.

Пермаллои с прямоугольной петлей гистерезиса могут использоваться для сердечников магнитных усилителей, переключающих устройств выпрямительных установок и для элементов счетно-решающих устройств. Очень чувствительны к механическим воздействиям.

Высоконикиелевый - гарантирует пониженные потери при высоких частотах, что дает возможность широко использовать этот пермаллой (марки 79НМ и 80НХС) при производстве таких изделий, как магнитные усилители, трансформаторы слабого тока, катушки индуктивности аппаратуры связи и автоматики, трансформаторы тока промышленной и звуковых частот, а также магнитных экранов от постоянного магнитного поля малых величин.

Список используемых источников.

1. ГОСТ 10160-75 Сплавы прецизионные магнитно-мягкие технические условия, М.: Изд-во стандартов, 2004. – 47 с.
2. ГОСТ 8.377-80 Методика выполнения измерений при определении статистических магнитных характеристик, М.: Изд-во стандартов, 1980. – с.26.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

Кубанова А.Н.^{1,2}, Икорников Д.М.¹, Санин В.Н.¹, Мартынов Д.А.³

¹- ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН», г. Черногловка;

²- ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», г. Тула.

*³- ООО «Центр исследований, дизайна и технологий», г. Тула.
kubanova@rdtcenter.com*

Композитные материалы получили широкое распространение в различных отраслях промышленности. Совокупность исключительных характеристик, не совместимых на первый взгляд материалов, позволяет решать сложные задачи при конструировании и производстве различных изделий. К подобным композитным материалам относится сплав меди с хромом, не образующий твердых растворов при кристаллизации. Применение данного сплава в основном реализуется в области электротехники высокого напряжения: вакуумные выключатели, вакуумные дугогасительные камеры, коммутационная техника и т.п. [1]. Однако, получение данного сплава подразумевает ряд сложностей в виду отсутствия растворимости хрома в меди. В силу данной особенности производство данного сплава основано на:

- дорогостоящем вакуумно-дуговом переплаве с большими потерями меди в силу ее испаряемости;
- порошковых методах, включающих многостадийные процессы прессования исходных порошков высокой частоты с последующим их спеканием в средах азота и аргона.

В связи с вышеизложенным была сформирована поисковая задача по определению технологического процесса получения сплава медь-хрома методами центробежной СВС металлургии.

Первые итерации по подбору восстановителя показали не возможность применения алюминия, в виду его высокой растворимости в меди, и магния, в силу отсутствия фазоразделения продуктов горения на слиток и шлак. В связи с этим, было принято решение проводить восстановительную реакцию с использованием гранулированного кальция.

Для получения литого сплава медь-хром методами центробежной СВС-металлургии использовали исходную смесь, включающую в себя:

- оксид меди (I) и оксид хрома (III) в качестве основных окислителей реакции;
- гранулированный кальций в качестве восстановителя;
- фторид кальция в качестве флюсовой добавки для улучшения процесса фазоразделения между целевым продуктом и шлаком, а также снижения температуры шлака;

- металлическую медь в качестве разбавителя для снижения термического эффекта реакции.

Подготовка смеси для эксперимента включала следующие основные технологические стадии:

- сушка оксида меди и оксида хрома в сушильном шкафу при температуре 110-120 °С в течение 3-4 часов;

- подготовка навесок исходных компонентов согласно расчетным данным;

- смешение исходных компонентов в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 20 минут;

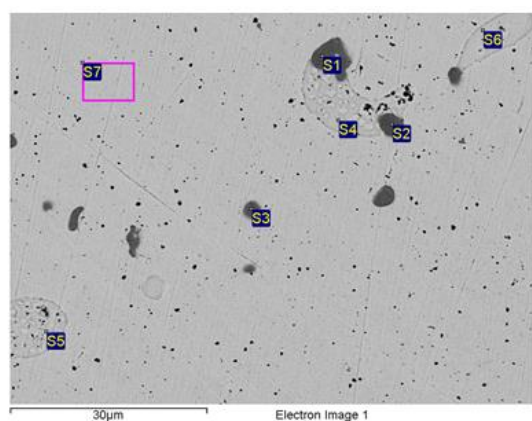
- подготовка графитовой формы для проведения реакции горения;

- засыпка в графитовую форму подготовленную смесь;

- установка формы в корзину центрифугу;

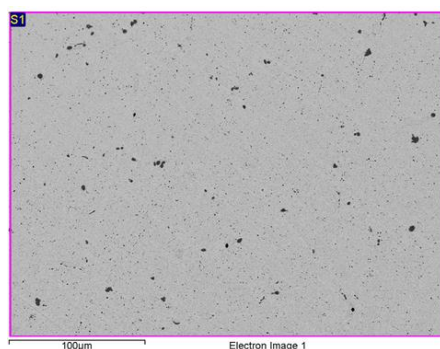
- проведение синтеза путем локального воспламенения поверхностного слоя смеси с помощью вольфрамовой нити при достижении перегрузки в 50g;

- извлечение полученной заготовки из графитовой формы после охлаждения.



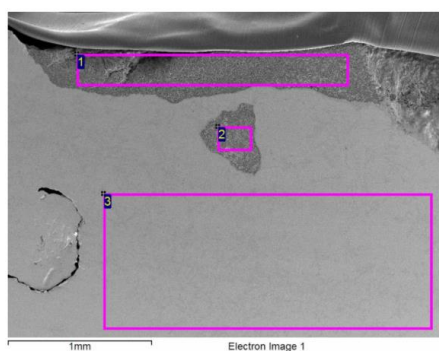
Spectrum	O	Ca	Cr	Cu	Total
S1	2.88		97.12		100.00
S2	2.61		97.39		100.00
S3	2.66		95.00	2.34	100.00
S4		8.97		91.03	100.00
S5	2.57	9.07		88.36	100.00
S6		10.33		89.67	100.00
S7			1.11	98.89	100.00
Max.	2.88	10.33	97.39	98.89	
Min.	2.57	8.97	1.11	2.34	

Рисунок 1. Результаты металлографического и полуколичественного химического анализов (масс.%) полученного слитка с явно выраженными включениями.



Spectrum	Cr	Cu	Total
S1	1.37	98.63	100.00
Mean	1.37	98.63	100.00
Std. deviation	0.00	0.00	
Max.	1.37	98.63	
Min.	1.37	98.63	

Рисунок 2. Результаты металлографического и полуколичественного химического анализов (масс.%) центральной части полученного слитка.



Spectrum	In stats.	C	O	F	Al	Ca	Cr	Cu	Total
1	Yes	13.21	28.44	2.19	1.26	17.91	15.07	21.92	100.00
2	Yes	6.03	22.31	3.82	0.94	18.98	9.62	38.30	100.00
3	Yes	2.30	3.03	0.00	1.71	0.16	0.00	92.79	100.00
Mean		7.18	17.93	2.00	1.30	12.35	8.23	51.00	100.00
Std. deviation		5.55	13.26	1.92	0.39	10.57	7.63	37.10	
Max.		13.21	28.44	3.82	1.71	18.98	15.07	92.79	
Min.		2.30	3.03	0.00	0.94	0.16	0.00	21.92	

Рисунок 3. Результаты металлографического и полуколичественного химического анализов (масс.%) вблизи границы раздела продуктов горения.

При протекании реакции горения осуществлялось одновременное восстановление оксида меди (I) и оксида хрома (III) под действием перегрузки в центрифуге. Охлаждение реакционной формы с синтезированными продуктами протекало самопроизвольно на воздухе в центрифуге при полной ее остановке в течение 40 минут. Фазоразделение прошло успешно. Продуктами горения являлись четко разделенные между собой слиток целевого сплава и шлаковая часть. Полученный плотный слиток, а также область границы раздела данных частей продуктов горения были проанализированы на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP, Carl Zeiss, укомплектованном приставкой ЭДС INCA 300 для определения содержания химических элементов полуколичественным методом. Результаты металлографического анализа с обозначением содержания химических элементов представлен на рисунках 1-3.

Анализ полученных данных химического состава позволяет сделать заключение о перспективности метода центробежной СВС-металлургии для получения литых слитков сплава медь-хром с минимальным содержанием примесей при использовании кальция в качестве восстановителя. Важным результатом проведенных исследований является получение чистого сплава медь-хром в центральной части синтезированного слитка. Получение литого сплава медь-хром в режиме фронтального горения может существенно расширить базу для создания энерго- и ресурсосберегающей технологии получения в том числе и для сплавов с высокой концентрацией Cr путем введения дополнительных оксидных соединений в состав исходной смеси [2].

Список используемых источников.

1. Вольфрам-медь.com [Электронный ресурс]: справочно-рекламный ресурс / ChinaTungsten Online Manu.& Sales Corp. 1997. URL: <http://www.tungsten-copper.com/Russian/chromium-copper-alloy.html> (дата обращения 29.10.2021).
2. Кубанова А.Н., Икорников Д.М. Получение высокочистого хрома методами СВС-металлургии // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2021. С. 461.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ПОДАРОЧНОЙ УПАКОВКИ ИЗ КОМБИНИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ СВОЙСТВ

Буравлев Н.А., Румянцева Т.С., Баранова А.Р., Шашков И.В.

ФГБОУ ВО «ТГТУ», dfyj10@yandex.ru

Российский рынок упаковки более 10 лет движется по пути интенсивного развития. В условиях технического переоснащения товародвижения объем производства упаковки ежегодно возрастает на 10-15%.

Упаковочная индустрия в России оформилась как самостоятельная, динамично развивающаяся отрасль. Реагируя на растущие потребности упаковочного рынка, она привела к появлению в нашей стране новых технологий, отраслевой инфраструктуры и современных предприятий, как производящих упаковочные материалы и изделия, так и утилизирующих их [1-11].

Одним из перспективных направлений является производство подарочной упаковки из комбинированных материалов на основе картона.

Упаковка из картона отличается легкостью, компактностью, экономичностью, сохранением складки в процессе упаковывания и представляет собой жесткий, многослойный материал, который, в отличие от бумажной упаковки, защищает продукцию от механических воздействий. Качественный картон обладает оптимальной влажностью, плотным соединением слоев между собой, отличным закреплением красок и хорошими печатными свойствами. Упаковка из картона значительно меньше загрязняет окружающую среду по сравнению с упаковкой из других материалов и при вторичной переработке минимально влияет на атмосферу и парниковый эффект. Так как картон производится из возобновляемых ресурсов – древесины, то в нашей стране упаковка из картона принята к рекомендации, как экологичная.

К недостаткам упаковки из картона относят потерю жесткости при контакте с водой, недостаточную герметичность, низкую прочность, непрозрачность, что не дает возможность потребителю визуально оценить не только упаковку, но и сам товар, и его возгораемость.

В процессе работы была создана упаковка из комбинированных материалов на основе плоского картона. Конструктивно упаковка устроена следующим образом: из прямоугольного дна исходят стенки. Стенки длинной стороны имеют клапаны на биговках размером не более 50% от длины стенок короткой стороны. Стенки короткой стороны сгибаются вдвое по биговке, огибая клапаны стенок длинной стороны и фиксируются замком в виде зубца в вырезе, расположенном в дне. Вырез в дне является выигрышным аналогом отверстия, так как не требует удаления получаемого при вырубке отверстий облоя.

От одной из стенок длинной стороны исходит крышка. Длина крышки должна быть на 1-2 мм (в зависимости от толщины картона) меньше, чем длина дна. Это необходимо для того, чтобы клапаны крышки располагались внутри коробки в собранном состоянии. Клапаны крышки необходимо проектировать размером на 0,5-1 мм (в зависимости от толщины картона) меньше высоты стенок. В случае, когда клапан больше высоты – наблюдается изгиб крышки, а также усложняется процесс закрытия коробки. Случай с клапаном крышки меньше высоты не является критичным, но убирает из конструкции дополнительную опору для крышки, что при определенных размерах может привести к ее провисанию.

Помимо клапанов из крышки исходит замок крышки. Замок представляет собой копию передней грани коробки с исходящими из ее боков клапанами. Фиксация осуществляется посредством закрепления клапанов в перегибе стенок короткой стороны. Данные клапаны представляют собой скругленный треугольник, так как подобная форма облегчает их введение.

Данная конструкция обладает следующими преимуществами:

- данная конструкция не требует склейки, из чего следует уменьшение стоимости за счет отсутствия затрат на клей, а также не требует задействования оборудования для склейки;
- двойные стенки короткой стороны обеспечивают дополнительную устойчивость к горизонтальным нагрузкам;
- имеется возможность производить данную конструкцию как на ролевых, так и на плоских высечных машинах.

Также конструкция обладает следующими недостатками:

- из-за отсутствия склейки данная конструкция собирается полностью вручную. В большинстве случаев это означает более долгий и сложный процесс, чем в конструкциях со склейкой;
- развертка данной коробки занимает большую площадь из-за обилия двойных стенок и клапанов. Это приводит к увеличению стоимости штампа, увеличению сроков и стоимости производства, а так же сложностям при складировании и транспортировке.

Было произведено несколько упаковок на основе картона марки ВТКБ плотностью 270 гр/м² и 325 гр/м², а также марки ХЭ плотностью 280 гр/м² и 325 гр/м².

Произведенные упаковки испытывались на прочность при штабелировании (при различной нагрузке), устойчивости к воздействию воды, испытаниям на удар при свободном падении.

Исходя из полученных вследствие экспериментов данных можно сделать вывод, что наиболее подходящей маркой картона для производства разработанной подарочной упаковки является ВТКБ, плотностью 325 гр/м², так как данный вариант показал наиболее высокие показатели прочности во всех проведенных исследованиях.

Список используемых источников.

1. Беляев П.С., Полушкин Д.Л., Макеев П.В., Фролов В.А. Модификация нефтяных дорожных битумов полимерными материалами для получения асфальтобетонных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. Т. 22. № 2. С. 264-271.
2. Полушкин Д.Л., Клинков А.С., Соколов М.В., Беляев П.С., Однолько В.Г. Энергосберегающая технология переработки отходов полимерных материалов валково-шнековым способом // Вопросы современной науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. 2008. Т. 2. № 1 (11). С. 137-141.
3. Соколов М.В., Клинков А.С., Беляев П.С., Однолько В.Г. Энергосберегающая технология производства длинномерных резинотехнических изделий заданного качества // Вопросы современной науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. 2008. Т. 2. № 1 (11). С. 99-103.
4. Беляев П.С., Забавников М.В., Маликов О.Г. К вопросу получения резино-битумного концентрата для асфальтобетонных дорожных покрытий из изношенных автомобильных шин // Вестник Тамбовск. гос. техн. ун-та.- 2008. Т. 14. № 2. С. 346-352.
5. Беляев П.С., Макеев П.В., Устьян Е.В. Утилизация отходов производства цементно-стружечных плит с получением композиционных строительных материалов // Материалы 3-й международной научно-практической конференции института архитектуры, строительства и транспорта Тамбовского государственного технического университета. 2016. С. 119-123.
6. Синева Н.В., Макеев П.В., Беляев П.С. Разработка технологии и оборудования по вторичной переработке отходов полимеров // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. 2017. С. 161-163.
7. Удалова Н.Ю., Макеев П.В., Беляев П.С. Разработка технологии и оборудования по модификации полимерных отходов // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. 2017. С. 150-152.
8. Беляев П.С., Фролов В.А., Родионов Д.А., Макеев П.В., Ромашкина Л.В. Модификация нефтяных дорожных битумов отходами полиэтилена // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. 2017. С. 114-116.
9. Беляев П.С., Маликов О.Г., Меркулов С.А., Фролов В.А. Решение проблемы утилизации отходов резинотехнических изделий путем модификации дорожных вяжущих/ Вестник Воронежск. гос. ун-та инженерных технологий. 2014. №2 (60). С. 129-131.
10. Kochetov V.I., Tulyakov D.V., Klinkov A.S., Belyaev P.S., Sokolov M.V. Design of the lower gate of a rubber mixer // Chemical and Petroleum Engineering. 2010. Т. 46. № 3. С. 201-211.
11. Kochetov V.I., Klinkov A.S., Sokolov M.V., Belyaev P.S. Optimal design of roller beds // Chemical and Petroleum Engineering. 2006. Т. 42. № 1-2. С. 7-11.

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА
НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ***

Васильева А.А., Лейбо Д.В.

*Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», г. Москва*

Растущий спрос на чистую воду, вызванный увеличением объёма промышленности и загрязнением природных вод, стал серьезной проблемой во всем мире. Органическое соединение фенол – один из самых распространенных промышленных отходов, который тяжело переработать. В связи с этим требуется разработка дешевых и эффективных технологий очистки воды и сточных вод. Одной из таких является фотокатализ – экологически чистая технология удаления стойких органических соединений и микроорганизмов из воды. Принцип фотокатализа заключается в образовании на поверхности фотокатализатора высокоактивных радикалов при освещении светом соответствующей длины волны, которые далее вступают в реакцию с загрязнителями, превращая их в окисленные безвредные соединения, например, двуокись углерода, воду и атмосферный азот [1]. Широкозонные полупроводники ввиду уникального сочетания электрофизических свойств обещают качественное улучшение параметров фотокатализаторов на их основе и тем самым вызывают большой исследовательский интерес. Одним из таких широкозонных материалов является нитрид бора [2,3].

В данной работе было впервые изучено влияние дефектности структуры микронного порошка нитрида бора, полученного обработкой в мельнице при разных скоростях, на его фотокаталитическую активность в реакции разложения фенола.

Три образца фотокатализатора были получены при скоростях обработки 450, 600 и 750 об/мин (BN_{450} , BN_{600} и BN_{750}), их исходный состав и морфология были исследованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и определения ширины запрещенной зоны графическим методом Таука [4]. Для изучения фотокаталитической активности дисперсию исследуемого катализатора в растворе фенола с добавлением пероксида водорода облучали ультрафиолетовым светом с длиной волны 252,7 нм. Изменение концентраций компонентов определяли методом спектрофотометрии с использованием аппроксимации экспериментального спектра взвешенной суммой спектров соответствующих эталонных компонентов реакции [5].

В результате расчёта ширины запрещённой зоны методом Таука были получены следующие значения: $E_{450} = 4,36$ эВ, $E_{600} = 4,58$ эВ и $E_{750} = 4,9$ эВ. Наблюдается незначительное увеличение ширины запрещенной зоны прямопропорциональное увеличению скорости обработки нитрида бора в мельнице, что может быть связано с увеличением дефектности его кристаллической структуры.

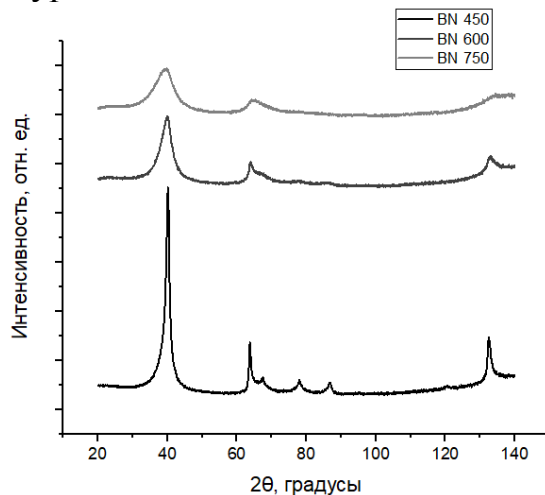


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов фотокатализаторов.

Об изменении межплоскостного расстояния и фазовом составе образцов фотокатализаторов можно узнать из результатов рентгенофазового анализа, представленных на рисунке 1. Образцы представляют собой однофазный порошок, состоящий из гексагонального нитрида бора. При увеличении скорости обработки наблюдается заметное уширение пиков при 40, 65 и 136 градусах 2θ , которое может быть связано с вкладом несовершенств решетки, в данном случае увеличением дефектов в ней.

По снимкам СЭМ заметно, что увеличение скорости обработки сначала приводит к частичной эксфолиации слоёв нитрида бора. Однако дальнейший прирост энергии обработки приводит к исчезновению данного эффекта, частицы имеют неправильную форму, отсутствует слоистая морфология.

Результаты исследования фотокаталитической активности образцов представлены на рисунке 2.

По результатам разложения фенола видно, что образец BN_{600} понизил концентрацию быстрее остальных, а образец BN_{450} разложил фенол не полностью – примерно до 400 мкМ. Также можно заметить увеличение концентрации H_2O_2 в начале эксперимента, это может говорить о разложении воды в растворе в течение реакции и образовании гидроксильных радикалов, способствующих дальнейшему окислению органических компонентов.

Таким образом, обработка микронного порошка нитрида бора привела к увеличению дефектности его кристаллической решётки, что привело к увеличению ширины запрещённой зоны, эксфолиации слоёв, а также значительному увеличению фотокаталитической активности в реакции окисления фенола. На наиболее активном образце в конце эксперимента не наблюдается присутствия промежуточных соединений в обрабатываемом

водном растворе. Также, в ходе эксперимента, наблюдается значительное увеличение концентрации перекиси водорода, что говорит о протекании процесса через стадию образования активных радикалов.

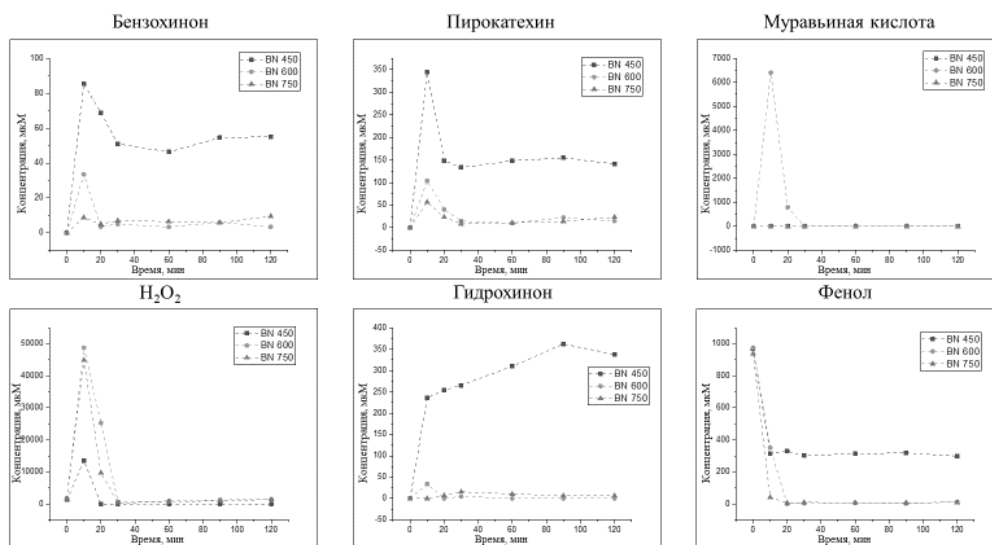


Рисунок 2. Результаты по фотокаталитической активности.

**Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду за финансовую поддержку работы (проект № 21-49-00039).*

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.

1 Zhu S., Wang D. Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities //Advanced Energy Materials. – 2017. – V. 7. – Is. 23. – p. 1700841.

2 Konopatsky A. S. et al. Polyol synthesis of Ag/BN nano hybrids and their catalytic stability in CO oxidation reaction //ChemCatChem. – 2020. – V. 12. – Is. 6. – p. 1691-1698.

3 Konopatsky A. S. et al. Structural evolution of Ag/BN hybrids via a polyol-assisted fabrication process and their catalytic activity in CO oxidation //Catalysis Science & Technology. – 2019. – V. 9. – Is. 22. – p. 6460-6470.

4 Viezbicke B. D. et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system //physica status solidi (b). – 2015. – V. 252. – Is. 8. – p. 1700-1710

5 Roig B., Gonzalez C., Thomas O. Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2003. – V. 59. – Is. 2. – p. 303-307.

ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЖИДКОСТИ

Цибузгин В.О.

Компьютерная школа Hillel, Одесса

В последнее время была развита элегантная теория рассеяния света на средах с флуктуациями неоднородностей, которая базируется на методе компактных групп. Эта теория позволяет раскрыть вопрос исследования оптических параметров суспензий неоднородных частиц, в том числе, частиц, которые обладают двойным электрическим слоем и представляют большой интерес для коллоидной химии и биофизики. Именно исследованию рассеяния света на суспензиях с такими частицами посвящена эта работа.

При контакте твёрдого тела с раствором электролита происходит ряд процессов, приводящих к зарядке поверхности: 1) адсорбция (достройка кристаллической решётки) ионов на поверхности твёрдого тела; 2) диссоциация поверхностных групп; 3) переход ионов одного знака из твёрдого тела в раствор, когда на поверхности остаётся фрагмент группы противоположного заряда; 4) поляризация поверхности (для металлов - наличие избытка/нехватки электронов на поверхности).

Вблизи заряженной поверхности изменяется концентрация ионов: к поверхности из раствора подтягиваются ионы противоположного знака и отталкиваются ионы знака, одноимённого знаку заряда поверхности. В результате в системе твёрдое тело/электролит формируется двойной электрический слой.

При использовании расчётов для плотных суспензий используются модельные предположения о характере процессов многократного рассеяния на частицах и ближних корреляций в их положениях, которые трудно проверяются; с другой стороны, возникает проблема расхождений в высших членах итерационного ряда, связанная с сингулярным поведением пропагаторов на маленьких расстояниях. Различие между измеренными и вычисленными значениями параметров конденсированных суспензий достигает 30%, при этом вопрос про оптические параметры суспензий неоднородных частиц, которые представляют наибольший интерес для коллоидной химии и биофизики, остаётся в теоретическом отношении малоизученным.

В работе показано, что для модели изотропных шаров эффективное исследование диэлектрической проницаемости ϵ и, как следствие, восстановление эффективной поляризуемости α через параметры шаров и среды становятся возможными в рамках макроскопического подхода, если стандартную процедуру усреднения полей по объёмам, которые значительно превышают масштабы неоднородностей, дополнить представлениями о компактных группах [1] и методом анализа этих групп [2].

В данном исследовании рассматривалась модель частицы в виде твёрдого шара, окружённого твёрдой сферической оболочкой радиусами R_1 и R_2 и диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 соответственно. Диэлектрическая проницаемость среды, в которой взвешена частица - ε_0 (Рис. 1).

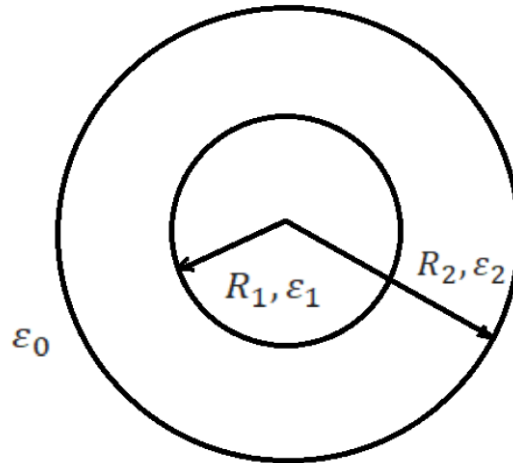


Рисунок 1. Модель твердой частицы, окруженной двойным электрическим слоем (твердым).

В ходе работы с помощью программы Wolfram Mathematica был получен ряд характерных зависимостей, предвиденных рассмотренной теорией. Алгоритм состоял в следующем. В качестве постоянных величин были положены радиус ядра R_1 (радиус самой частицы $R_1 = 43$ нм), диэлектрическую проницаемость ядра $\varepsilon_1 = 1,59^2$ и воды $\varepsilon_0 = 1,33^2$ и длину волны падающего света λ_0 ($\lambda_0 = 0,5145$ мкм). Зависимыми величинами были заданы радиус слоя, окружающего ядро (а именно, $R_2 = R_1(1 + \delta)$), диэлектрическая проницаемость слоя (именно, $\varepsilon_2 = \varepsilon_1(1 + \delta\varepsilon)$), а следовательно, и эффективная поляризуемость слоя $\alpha_2 = \alpha_2(\varepsilon_1, \delta\varepsilon, \delta)$.

Из модели, основанной на методе компактных групп неоднородностей следует, что длина свободного пробега фотона без учёта слоя: $l_1 = l_1(\varepsilon_1, \eta, \delta)$ (η - объёмная концентрация частиц), а с учётом слоя $l_2 = l_2(\varepsilon_1, \eta, \delta\varepsilon, \delta)$. Для удобства введена величина $M = \frac{l_2}{l_1}$. Очевидно, $M = M(\varepsilon_1, \eta, \delta\varepsilon, \delta)$.

Код сделан так, чтобы можно было произвольно варьировать как значения ε_1, η и R_1 , так и значения $\delta\varepsilon$ и δ . Модель без учёта двойного электрического слоя хорошо согласуется с экспериментом [2]. Приведём график зависимости $M(\delta\varepsilon)$ в случае $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ и график $M(\delta)$ (Рис. 2 и 3 соответственно). В обоих случаях положено $\eta = 0,068$.

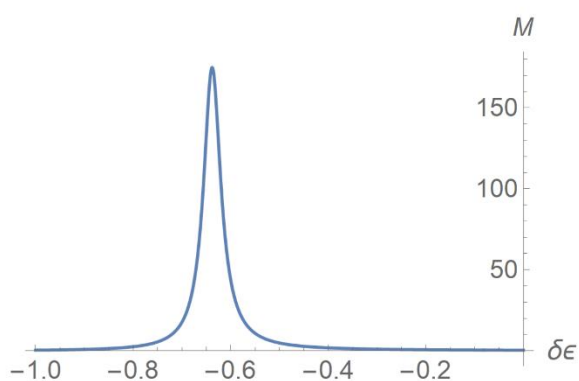


Рисунок 2. Зависимость величины $M(\delta\epsilon)$. По характеру кривой видно, что в случае $\epsilon_1 > \epsilon_2$ длина свободного пробега фотона имеет максимум при $\delta\epsilon$ приблизительно равном $-0,6$

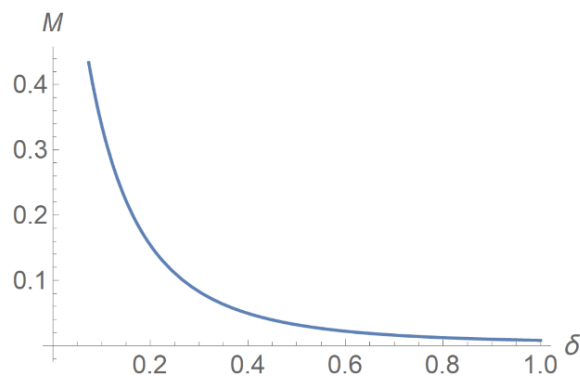


Рисунок 3. Зависимость величины $M(\delta)$. По характеру кривой видно, что с ростом δ величина длины свободного пробега фотона быстро убывает.

Список используемых источников.

1. Андреев А.Ф. К теории рэлеевского рассеяния света в жидкостях / А.Ф.Андреев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1974.- Т. 19, вып. 12.- С. 713-717.
2. Sushko M.Ya. Compact group approach to the analysis of dielectric and optical characteristics of finely dispersed systems and liquids / M.Ya. Sushko // Журнал фізичних досліджень. - 2009.- Т. 13, вип. 4.- 4708(5 с.).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Фомин Н.Е., Буракова И.В., Бураков А.Е., Мкртчян Э.С., Ананьевна О.А.

*ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,
Тамбов*

Как известно, на свойства и параметры синтезированных углеродных нанотрубок (УНТ) оказывает влияние множество факторов: технология получения УНТ, состав и метод приготовления катализатора, время и температура синтеза, состав газовой смеси и др. Именно от размера активных частиц катализатора зависит диаметр УНТ [1]. В связи с этим правильно подобранный катализатор позволяет получать нанотрубки с требуемыми характеристиками. Существует большое количество методов получения катализаторов синтеза УНТ, но наиболее востребованным является метод термического разложения. Применение данного метода связано с простотой реализации, а также возможностью управления процесса на стадии получения катализатора [2].

В настоящей работе оценивается влияние параметров температурной обработки катализатора на его кристаллическую структуру. Катализатор получали методом термического разложения. Для этого был синтезирован металлоксидный катализатор состава Fe-Co(MgO-Al₂O₃) (в обозначениях приведены только металлы без указания их атомного соотношения). Технология приготовления порошка металлоксидного катализатора включает следующие стадии [1]:

- 1) приготовление раствора веществ-прекурсоров катализатора и вспомогательных органических веществ;
- 2) температурная обработка полученной смеси при периодическом перемешивании при температуре 60°C до полного растворения компонентов смеси;
- 3) температурная обработка образовавшего золя при 140°C в течение часа;
- 4) прокаливание полученного геля при 500-550 °C в течение часа;
- 5) измельчение синтезированного ксерогеля.

Для определения параметров кристаллической структуры был проведен рентгеноструктурный анализ на приборе Дифрактометр ARL Equinox 1000 (Уолтем, Массачусетс, США). Длина волны излучения $\lambda=2,29091$ нм.

Были исследованы два варианта состава катализатора, термообработанные при 400 и 500 °C. Параметры кристаллической структуры катализатора, синтезированного при 400 °C, приведены на рентгенограмме на рис. 1 и в табл. 1.

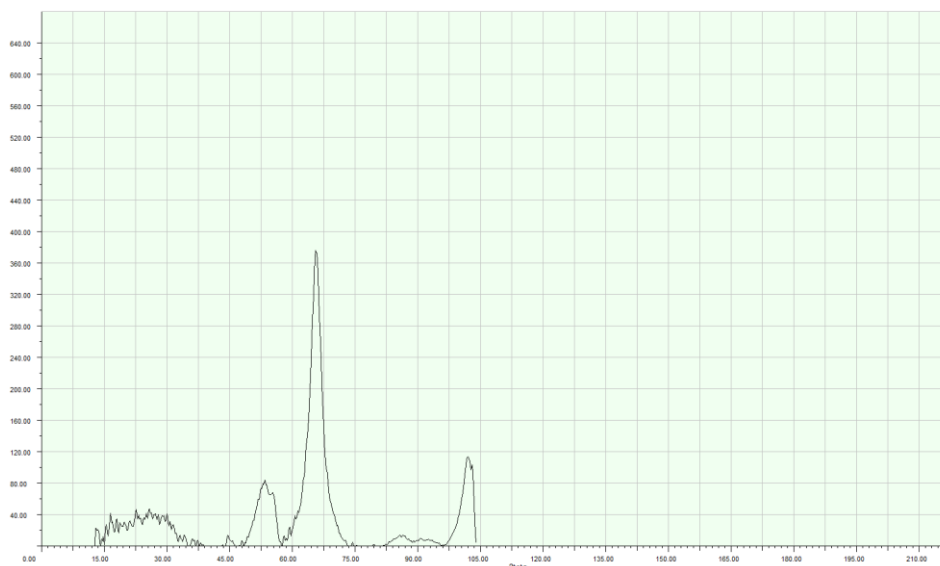


Рисунок 1. Рентгенограмма катализатора Fe-Co(MgO-Al₂O₃), синтезированного при 400 °С.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры катализатора Fe-Co(MgO-Al₂O₃), синтезированного при 400 °С.

Образец			A – Iron Oxide Fe ₃ O ₄ Magnetite			B – Cobalt Oxide CoO			C – Magnesium Oxide MgO Periclase, syn		
2teta	d(A)	1%	2teta	d(A)	1%	2teta	d(A)	1%	2teta	d(A)	1%
53.58	2.541	56	53.61	2.54	100	-	-	-	-	-	-
65.69	2.112	100	66.47	2.09	70	66.47	2.09	100	65.91	2.106	999
102.05	1.473	26	101.42	1.48	90	101.42	1.48	100	100.59	1.489	460
-	-	-	31.58	4.21	10	55.26	2.47	80	56.21	2.431	114
-	-	-	45.21	2.98	60	128.83	1.27	70	128.88	1.270	51

Параметры кристаллической структуры катализатора, синтезированного при 500 °С, приведены на рентгенограмме на рис. 2 и в табл. 2.



Рисунок 2. Рентгенограмма катализатора Fe-Co(MgO-Al₂O₃), синтезированного при 500 °С.

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры катализатора Fe-Co(MgO-Al₂O₃), синтезированного при 500 °С.

Образец			A – Iron Oxide Fe ₂ O ₃ Maghemite-Q, syn			B – Cobalt Oxide CoO			C – Magnesium Oxide MgO Periclase, syn		
2teta	d(A)	1%	2teta	d(A)	1%	2teta	d(A)	1%	2teta	d(A)	1%
53.60	2.540	98	52.76	2.578	20	-	-	-	-	-	-
65.74	2.111	100	66.76	2.082	90	66.47	2.090	100	66.15	2.099	999
102.19	1.472	25	102.19	1.472	90	101.42	1.480	100	101.02	1.484	458
-	-	-	16.65	7.910	10	55.26	2.470	80	56.41	2.424	114
-	-	-	19.02	6.934	20	128.83	1.270	70	129.64	1.266	51

Таким образом, установлено, что в результате отжига образуются следующие кристаллические фазы катализатора: при 400 °С – магнетит Fe₃O₄, оксид кобальта CoO, периклаз MgO, а при 500 °С – маггемит Fe₂O₃ оксид кобальта CoO, периклаз MgO. Можно сделать вывод о том, что при разных температурах наблюдается различия в степени кристалличности. Эффективность катализаторов с разными параметрами получения планируется оценить в ходе синтеза УНТ с последующим определением удельного выхода.

Список используемых источников.

1. Мележик А.В. Влияние состава матрицы на активность оксидов металлов в качестве катализаторов в CVD-синтезе углеродных нанотрубок / А.В. Мележик, Т.П. Дьячкова, О.Н. Бычков, А.А. Шлыкова, И.В. Романцова, А.Г. Ткачев, Ю.И. Головин // Журнал прикладной химии углерода. - 2012. - С. 782-788.

2. Запороцкова И.В. Получение углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза и определение активных катализаторов процесса / И.В. Запороцкова, С.В. Борознин, Н.П. Запороцкова, А.А. Крутояров, Е.В. Прокофьева, М.М. Симунин // Вестник волгоградского государственного университета. - 2010. - С. 59-62.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

*Мкртчян Э.С., Курносое Д.А., Бураков А.Е., Буракова И.В.,
Ананьева О.А., Сухарева Я.И., Кузнецова Т.С.*

*ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,
Тамбов, elina.mkrtchyan@yandex.ru*

Одними из наиболее распространенных органических красителей является метиленовый синий (МС) $C_{16}H_{18}ClN_3S$ и метиловый оранжевый (МО) $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ [1, 2]. В водных растворах МС находится в виде катиона с выравненными связями и обладает сродством к материалам амфотерной природы. МС легко растворим в горячей воде и спирте. Данный краситель нашёл широкое применение в легкой промышленности для окрашивания тканей, в аналитической химии для выявления хлоратов, перхлоратов, ртути, олова и т.д. [1]. При попадании на кожу приводит к раздражениям и ощущениям жжения [3, 4]. Краситель МО в обычных условиях представляет собой оранжево-желтый порошок, который хорошо растворяется в воде. При изменении рН среды МО способен к изменению окраски; красный в кислой среде, а в щелочной раствор приобретает желтый оттенок [2]. МО является токсичным веществом, при длительном контакте способен вызывать экземы [5]. Таким образом, задача очистки сточных и бытовых вод от органических красителей является актуальной и обоснованной.

В работе был получен аэрогель на основе восстановленного оксида графена (ОГ). Для этого на первой стадии водную дисперсию ОГ подвергали предварительной ультразвуковой обработке для устранения агломератов и снижения вязкости. Следующий этап заключался в химическом восстановлении оксида графена с использованием аскорбиновой кислоты. Аскорбиновую кислоту растворяли в воде, после чего вносили в подготовленную водную дисперсию ОГ. Реакционную смесь переносили на водяную баню и выдерживали при температуре кипения (100 °С) в течение 2 часов. По истечении этого времени материал охлаждали, фильтровали и промывали до нейтрального значения рН фильтрата. После чего в полученном гидрогеле замещали воду на изопропиловый спирт и получали в качестве промежуточного материала алкогель. Заключительная стадия – сушки - подразумевала сверхкритическую обработку в среде изопропилового спирта. В работе использовался изопропиловый спирт, переход которого в сверхкритический флюид (СКФ) происходит при температуре в 235,3°С и 47,6 атм. Полученный алкогель переносили в автоклав (реактор высокого давления Nano-Mag Technologies Pvt. Ltd.), заливали необходимое количество изопропилового спирта, термостатировали и выдерживали его при таких условиях в течение 6 часов. Далее реакционное пространство продували аргоном в течение 30 минут, охлаждали и выгружали готовый аэрогель.

На рис. 1 представлено изображение микроструктуры поверхности графенового аэрогеля, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Анализируя полученные данные, видно, что материал имеет высокопористую структуру и состоит из чешуек графена.

В качестве сравнения были использованы следующие традиционные материалы (рис. 2): активированный уголь (АУ) марки NWC; углеродные нанотрубки (УНТ) «Танунит-М».

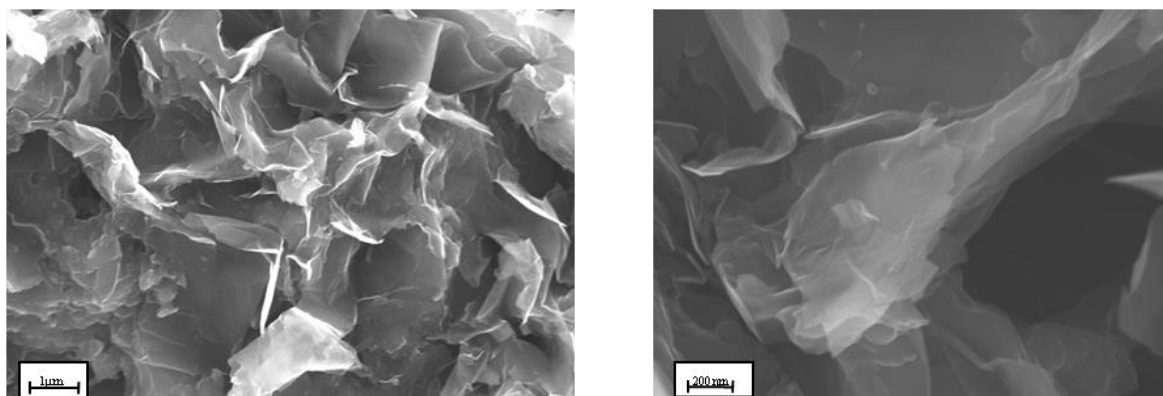


Рисунок 1. СЭМ - изображения поверхности графенового аэрогеля.

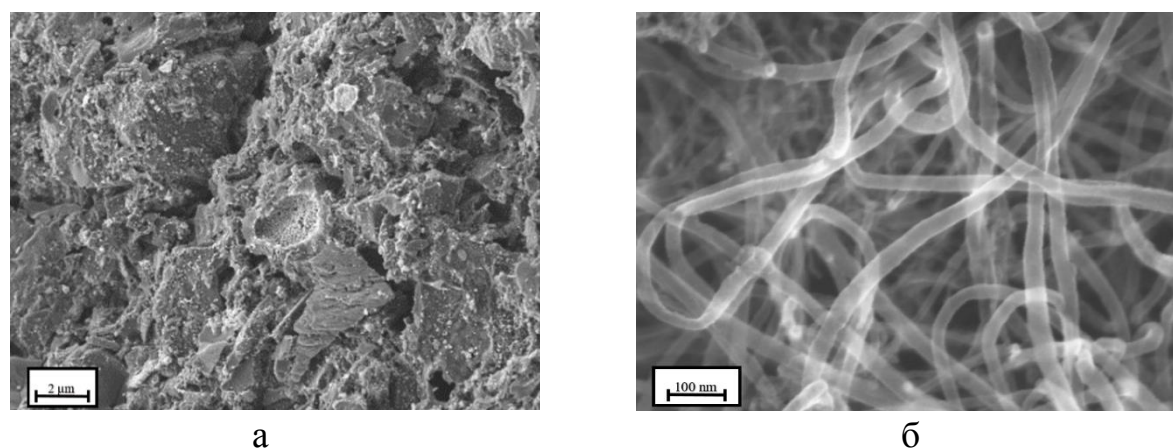


Рисунок 2. СЭМ - изображения микроструктуры АУ марки NWC (а) и УНТ серии «Танунит-М» (б).

Для определения адсорбционной емкости графенового аэрогеля и традиционных сорбционных материалов (АУ и УНТ), готовили растворы МС и МО начальной концентрацией 1500 мг/л, в который добавляли 0,01 г сорбента. Пробирки с исследуемым раствором и навеской сорбента помещали в программируемый мульти-ротатор Multi Bio RS-24 (Biosan, Рига, Латвия), и непрерывно перемешивали с частотой 100 об/мин при комнатной температуре в течение $t = 5, 15, 30, 60$ мин для графенового аэрогеля и в течение $t = 10, 20, 40, 60$ мин для АУ и УНТ. Затем отделяли сорбент от раствора с использованием фильтровальной бумаги. Далее проводили измерение оптической плотности отфильтрованного раствора МС и МО на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ (ООО «ЭКРОСХИМ», г. Санкт-Петербург, Россия) при длине волны $\lambda = 815$ нм и $\lambda = 452$ нм, соответственно.

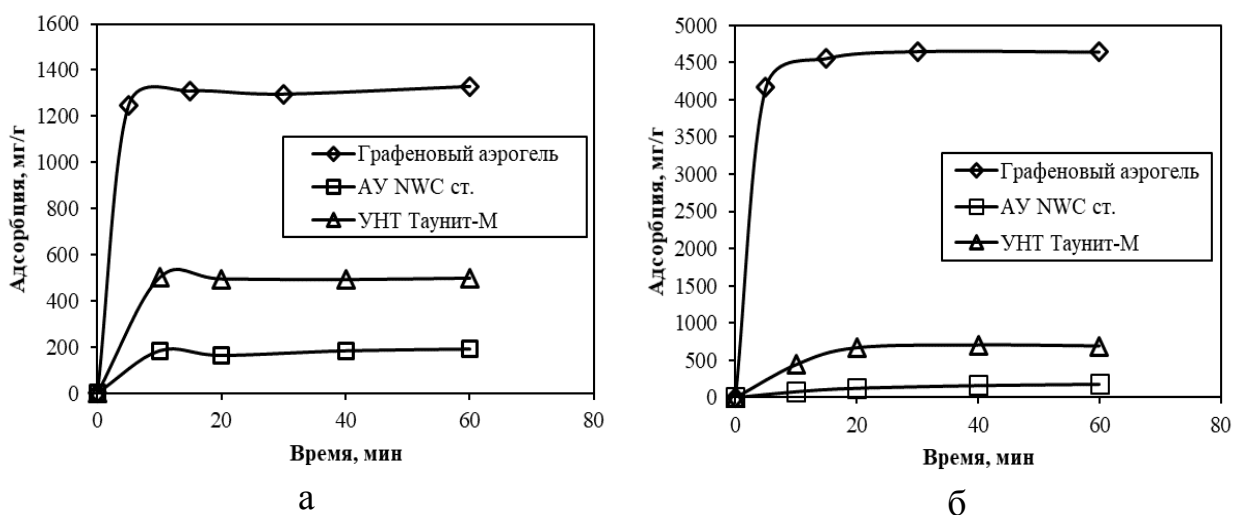


Рисунок 3. Кинетика адсорбции МС (а) и МО (б) на графеновом аэрогеле.

Согласно рис. 3, графеновый аэрогель по истечении 15-20 мин достигает максимального значения адсорбционной емкости по МС и МО. Адсорбционная емкость графенового аэрогеля превосходит в 2,7 раза эффективность УНТ и в 7 раз АУ, при извлечении молекул МС. При извлечении молекул МО, адсорбционная емкость графенового аэрогеля выше в 6,7 раза УНТ и в 25,5 раза АУ. Таким образом, установлено, что новый сорбционный материал - графеновый аэрогель - является перспективным поглотителем молекул органической природы из водных растворов.

Список используемых источников.

1. Гончаров, А.И. Справочник по химии / А.И. Гончаров. Киев: Изд-во. Вища школа, 1978. - 308 с.
2. Официальный сайт «Метилловый оранжевый» [Электронный ресурс] Режим доступа: http://wiki-org.ru/wiki/Метилловый_оранжевый#cite_note-2
3. Yao, X. Magnetic activated biochar nanocomposites derived from wakame and its application in methylene blue adsorption. / Yao X. et al. // Bioresource Technology, 2020. - V. 302. - P. 122842. doi: 10.1016/j.biortech.2020.122842
4. Mahmoud, M.E. Effective removal of crystal violet and methylene blue dyes from water by surface functionalized zirconium silicate nanocomposite. / M.E. Mahmoud et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. - V. 7. - №. 2. - P. 103009. doi: 10.1016/j.jece.2019.103009
5. Официальный сайт «Вредные вещества. Раздел 5.» [Электронный ресурс] Режим доступа: http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimik_a_i_tekhnologa/11_radioaktivnye_veshchestva_vrednye_veshchestva_gigienicheskie_normativy/5178

ИЗУЧЕНИЕ СИНЕРГИИ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА*

Воротникова Н.А., Бардин В.А.

*Институт неорганической химии СО РАН (Новосибирск, Новосибирская
область, Россия), vorotnikova@niic.nsc.ru*

Фотосенсибилизаторы – это соединения, которые под действием света переходят в возбуждённое состояние и далее могут передавать энергию на окружающие молекулы кислорода или молекулы, содержащие кислород, с образованием активных форм кислорода (АФК). В представленной работе в качестве эффективных фотосенсибилизаторов взяты октаэдрические кластерные комплексы молибдена [$\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6\}^{2-}$ (Рис.1 а), где L – это внешний лиганд органической или неорганической природы. Ранее нами было показано, что материалы, содержащие такие комплексы, проявляют антибактериальные и противогрибковые свойства за счет генерации АФК. С целью улучшения этого эффекта и для изучения синергетического влияния был взят еще один фотоактивный компонент – диоксид титана в форме наночастиц анатаза. Использование двух этих компонентов позволяет увеличить область поглощения света, так как диоксид эффективно поглощает в УФ-области, а кластерные комплексы способны поглощать вплоть до 550 нм. В данной работе были проверены такие методы получения частиц, как микроэмульсионный, золь-гель, сольво- и гидротермальный. Только по результатам проведения гидротермального синтеза были получены частицы сферической формы со средним диаметром 20-50 нм в форме анатаза. Далее эти частицы были пропитаны ацетоновыми растворами, содержащими 0.1, 0.5, 2, 5, 10 и 15% (массовых) кластерных комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ (**1**) и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OTs})_6]$ (**2**), $\text{OTs}^- = n\text{-CH}_3\text{PhSO}_3^-$. Для образцов были изучены спектры люминесценции и показано, что интенсивность люминесценции сначала увеличивается с увеличением содержания кластерного комплекса, а далее уменьшается, вероятно, из-за эффекта концентрационного тушения.

Для изучения эффективности генерации синглетного кислорода был использован 1,5-дигидрокси-нафталин (DHN), который при взаимодействии с синглетной формой кислорода превращается в юглон. Юглон однозначно детектируется по появлению пика на 410 нм в спектре оптического поглощения. Однако, при изучении данного процесса мы наблюдали не только появление пика на 410 нм, но и разложение ловушки. Таким образом, точно посчитать константу реакции взаимодействия с кислородом не удалось, но пик от Юглона для модифицированных частиц заметно больше. Кроме того, была проверена эффективность разложения бромфенолового синего в присутствии частиц чистого TiO_2 и частиц, модифицированных кластерными комплексами. Показано, что при прочих равных условиях наблюдается увеличение

эффективности в ряду $\text{TiO}_2 > 1 @ \text{TiO}_2 > 2 @ \text{TiO}_2$ (Рис. 1 б). Такая закономерность схожа с изменением люминесцентных свойств исходных кластерных комплексов, что свидетельствует о частичном сохранении внешнего лигандного окружения. Дополнительная пропитка частиц фотоактивного диоксида титана действительно ведет к ускорению реакций фоторазложения красителей, а также вносит вклад в образование синглетной формы кислорода.

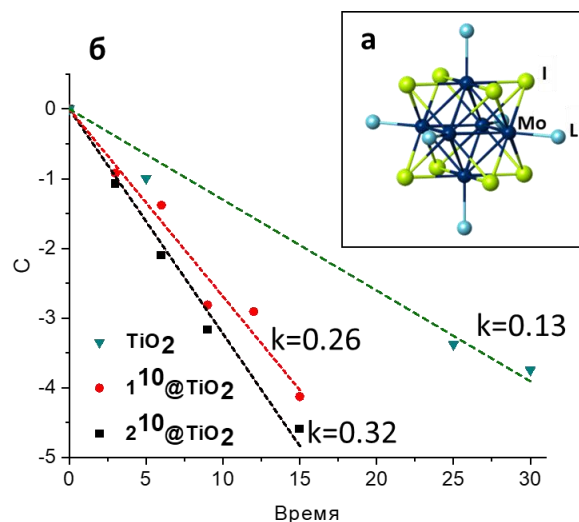


Рисунок 1. а) структура кластерного аниона $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^{2-}$, б) расчет констант разложения бромфенолового синего.

**Работа выполнена при поддержке стипендии президента РФ СП-3498.2021.4.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ГЕРМАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ОЛОВА*

Гаврилин И.М., Захаров А.Н.

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград,
gavrilin.ilya@gmail.com*

Исследование наноструктур германия, в частности нанонитей, в последнее время привлекает значительный интерес, что обусловлено большим потенциалом их применения в литий- и натрий-ионных аккумуляторах, фотовольтаике, оптике и термоэлектрических системах. Для формирования нитевидных нанонитей германия (Ge) в основном используется газофазное осаждение с использованием металлических катализаторов по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК), где размер частиц металла задает расположение и геометрические параметры нити (диаметр и длина) [1]. Однако процессы газофазного осаждения зачастую требуют использования сложного технологического оборудования и осуществляются при достаточно высоких температурах, а также токсичных и дорогих прекурсоров.

С этой точки зрения, применение электрохимического осаждения является хорошей альтернативой. Однако катодная поляризация твердотельных электродов в водных растворах оксида германия (IV) обеспечивает образование пленок толщиной всего несколько монослоев. При этом, использование расплавленных частиц металлов, таких как Hg и Ga, в качестве центров кристаллизации, позволяет получать как пленки достаточной толщины, так и нитевидные массивы Ge. В этом случае, жидкий металл служит электродом для восстановления ионов, содержащих Ge, до германия в атомарном состоянии, с их последующим растворением и образованием расплава эвтектического состава. Непрерывная реакция катодного восстановления обеспечивает концентрационное пересыщение расплава германием, в результате чего происходит кристаллизация Ge в расплаве на границе с подложкой. Следует отметить, что на границе жидкий металл-подложка происходит рост германия по аналогии с ростом вискеро́в из газовой фазы по известному механизму ПЖК. Также в процессе электрохимического осаждения Ge происходит растворение металла-затравки в Ge, причем концентрация примеси металла превышает теоретическую растворимость на несколько порядков. Наличие металла будет влиять на тип проводимости нитевидных наноструктур Ge. Была показана возможность проведения катодного осаждения Ge с использованием Hg [2], Ga [3] и In [4].

В данной работе впервые продемонстрирован рост нитевидных наноструктур Ge на металлических частиц олова (температура плавления объемного Sn составляет $\sim 232^\circ\text{C}$). Массив наночастиц Sn получали методом вакуумно-термического испарения навески Sn (масса навески составили 3 мг) с

последующей конденсацией на титановой подложке. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) средний диаметр частиц составил ~ 10 нм (рисунок 1а). Электрохимическое формирование наноструктур Ge на полученных наночастицах Sn проводили в растворе электролита следующего состава: 0,05 М оксида германия (IV) GeO_2 , 0.5 М сульфата калия K_2SO_4 и 0.5 М янтарной кислоты. Электролиз проводили при температуре 90°C в потенциостатическом режиме при потенциале -1.3 В относительно электрода сравнения ($\text{Pt}|\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$). Морфологию полученных образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рисунке 1б представлено РЭМ-изображение полученной структуры Ge. Как можно видеть, сформированные образцы представляют собой нитевидные структуры с диаметром ~ 10 нм.

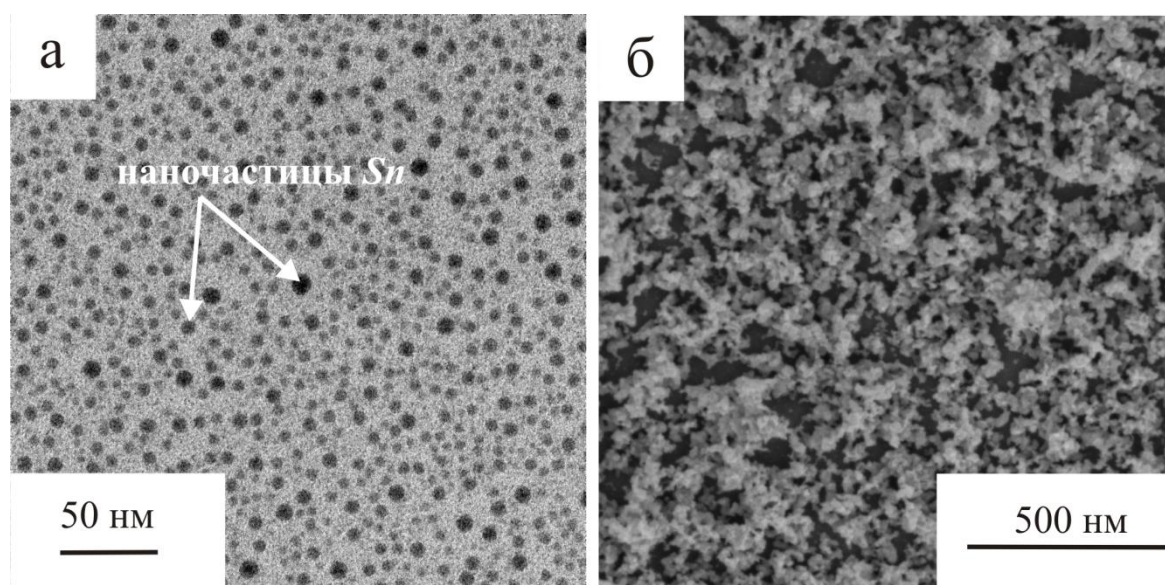


Рисунок 1. Морфология поверхности полученных образцов: а – ПЭМ-изображение массива наночастиц Sn; б – РЭМ-изображение нитевидных наноструктур Ge.

Результаты исследования методом комбинационного рассеяния света (КРС) показали, что нитевидные наноструктуры представляют собой кристаллический Ge (рисунок 2). Это следует из обнаруженной спектральной полосы на 300 см^{-1} , характерной для кристаллического Ge [5].

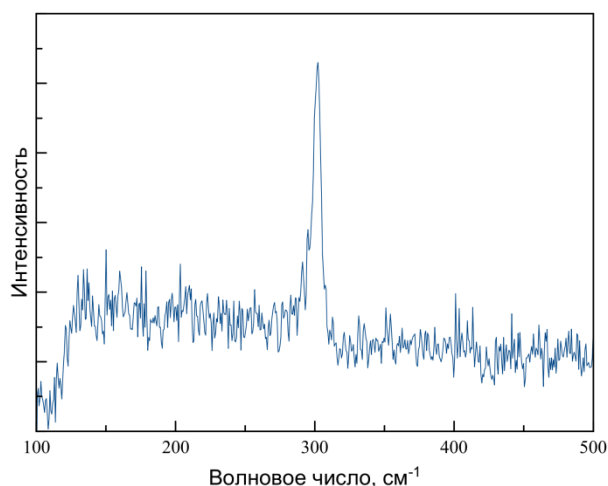


Рисунок 2. Спектр КРС полученного образца.

Таким образом, в данной работе были получены нитевидные наноструктуры Ge электрохимическим методом с использованием наночастиц Sn. Полученные результаты позволят расширить спектр используемых металлических наночастиц и будут способствовать дальнейшим исследованиям в этой области.

**Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-5839.2021.1.3.*

Список используемых источников.

1. O'Regan C., Biswas S., Petkov N., Holmes J.D. Recent advances in the growth of germanium nanowires: synthesis, growth dynamics and morphology control // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – Т. 2. – С. 14-33.
2. Carim A. I., Collins S. M., Foley J. M., Maldonado S. Benchtop Electrochemical Liquid–Liquid–Solid Growth of Nanostructured Crystalline Germanium // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Т. 133. – № 34. – С. 13292–13295.
3. Ma L., Gu J., Fahrenkrug E., Maldonado S. Electrochemical Liquid-Liquid-Solid Deposition of Crystalline Ge Nanowires as a Function of Ga Nanodroplet Size // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Т. 161. – № 7. – С. D3044–D3050.
4. Gu J., Collins S. M., Carim A. I., Hao X., Bartlett B. M., Maldonado S. Template-Free Preparation of Crystalline Ge Nanowire Film Electrodes via an Electrochemical Liquid–Liquid–Solid Process in Water at Ambient Pressure and Temperature for Energy Storage // *NanoLetters*. – 2012. – Т. 12. – С. 4617-4623.
5. Gonzalez de la Cruz I. G., Conteras-Puente G., Castillo-Alvarado F. L., Mejia-Garcia C., Compaan A. // *Solid State Communications*. – 1992. – Т. 82. – С. 927.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЭВП-НАНОКОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ СВЧ-ОБРАБОТКИ

Лутовинова Т.А., Чуприкова А.А., Фунбаю М.А., Фижбах Т.В.

*Кафедра «Материалы и технология»,
Тамбовский государственный технический университет*

Изменение структуры и свойств полимеров наполнителями, модификаторами и добавками значительно улучшает их характеристики в различных условиях эксплуатации. Однако, стремление использовать эти материалы в новых областях применения, включающие еще более тяжелые условия эксплуатации, приводит к дальнейшему увеличению требований к полимерным материалам.

В данной работе представлены результаты структурных и прочностных исследований нанокompозитов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полученных методами жидкофазной экструзии (ЖФЭ) с наложением электромагнитных полей.

В качестве модифицирующего вещества применяли углеродный наноматериал «Таунит», который представляет собой наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка. Производитель УНМ «Таунит» - ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов).

Исследование прочностных характеристик проводили в области срезающих напряжений на разрывной машине с использованием специального приспособления «вилка». Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.

На гистограмме изменения прочности в условиях срезающих напряжений отслеживается изменение прочности в зависимости от концентрации модификатора и продолжительности СВЧ-обработки. Из рисунка 1 видно, что оптимальными параметрами процесса являются концентрация УНМ 0,6-1,0 м.ч. на 100 м.ч. ПЭВП и продолжительность СВЧ-обработки $t_{т.о.}=50$ сек.

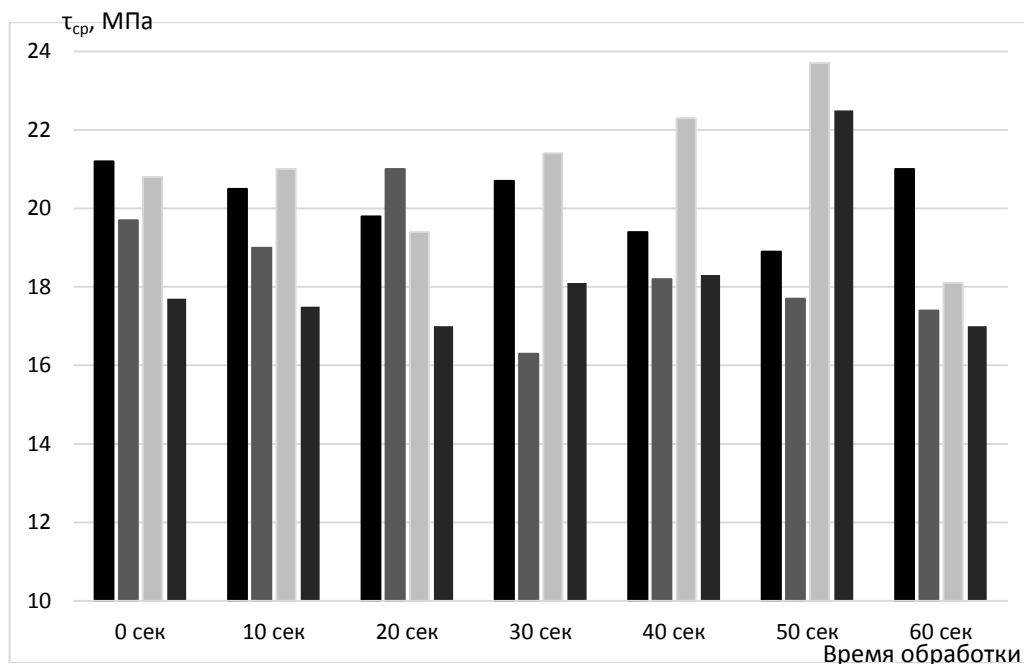


Рисунок 1. Гистограмма изменения прочности в условиях срезающих напряжений $\tau_{ср}$ в зависимости от времени термообработки электромагнитными волнами исходного ПЭВП (1) и композиций: ПЭВП+0,3 м.ч. УНМ (2), ПЭВП+0,6 м.ч. УНМ (3), ПЭВП+1 м.ч. УНМ (4).

Исследования структурных и релаксационных свойств полимерных композитов проводились методом линейной дилатометрии. Дилатометрия основана на изменении объема и размеров тел при изменении температуры. Дилатометрия применяется для изучения температурной зависимости линейного и объемного расширения полимеров, аномалий при плавлении, кристаллизации и стеклования, переходов из одной модификации в другую и конформационных переходов в твердых полимерах и их расплавах. Эти переходы чаще всего исследуют при постоянной скорости нагрева или охлаждения.

Данные дилатометрических исследований позволяют определить не только температуры фазовых переходов $T_{пл}$, T_t , но и температуры структурных переходов T_1 , T'_1 , T_2 , T'_2 , в том числе ближайших к $T_{пл}$, которые являются оптимальными температурами (T_1 и T'_1) переработки термопластов в твердой фазе.

Зависимости параметров дилатометрических измерений T_t , $T_{пл}$, T_1 , T_2 для полимерного композита ПЭВП+1 м.ч. УНМ исходного и прошедшего СВЧ-обработку в течение 50 сек (рисунок 2), из которых определены температуры структурных и фазовых переходов. Полученные показания свидетельствуют об увеличении температуры плавления и температуры текучести композита ПЭВП+1 м.ч. УНМ после СВЧ-обработки по сравнению с исходными образцами.

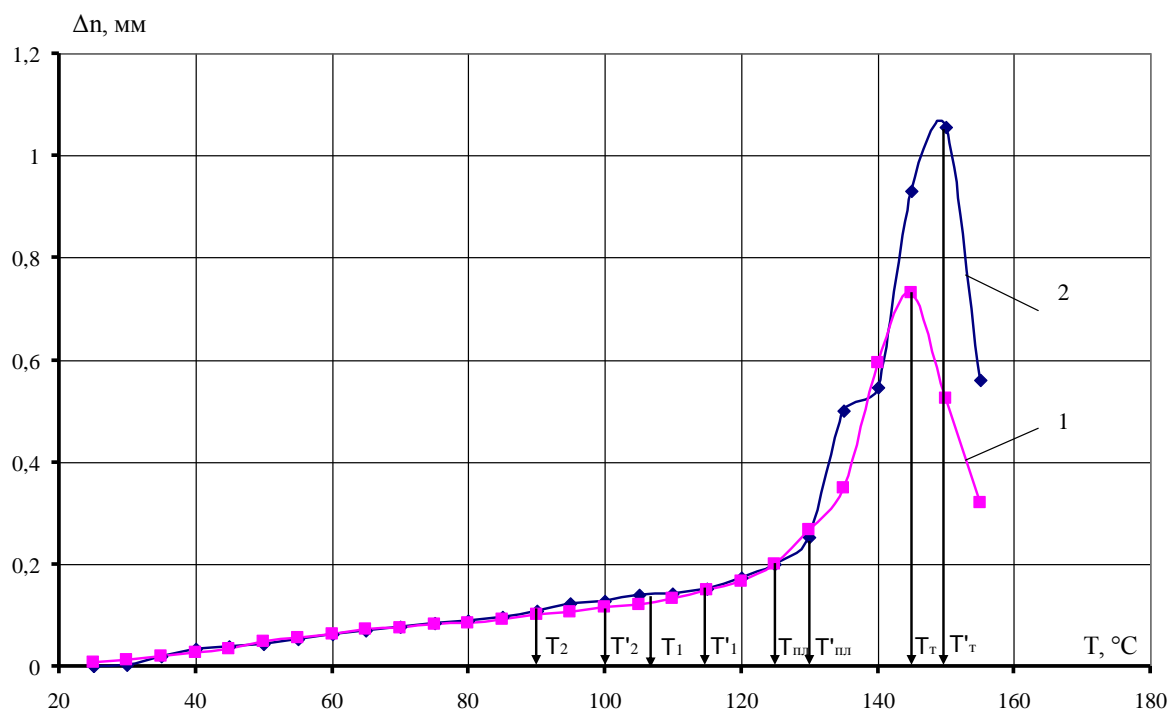


Рис. 2 Дилатометрические кривые полимерного композита ПЭВП+1 м.ч. УНМ без СВЧ-обработки (1) и ПЭВП+1 м.ч. УНМ (2) обработанного СВЧ-волнами в течение 50 сек.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что обработка СВЧ-волнами благоприятным образом влияет на эксплуатационные характеристики полимерных композитов.

Список используемой литературы.

1. Баронин, Г.С. Влияние СВЧ-излучения на формирование структурно-механических свойств модифицированных полимер-углеродных материалов при твердофазной экструзии / Г.С. Баронин, Д.О. Завражин, А.Г. Попов, М.С. Толстых // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. 2011. Т. 23. № 11. С. 123-128.

2. Баронин, Г.С. Способ формования термопластов / Г.С. Баронин, В.М. Дмитриев, и др. // Патент на изобретение RU 2361733 С2, 20.07.2009. Заявка № 2007128686/12 от 25.07.2007.

3. Завражин, Д.О. Влияние СВЧ-излучения на формирование структуры с улучшенными физико-механическими характеристиками модифицированных полимер-углеродных материалов при твердофазной обработке давлением / Д.О. Завражин, А.Г. Попов // Перспективные материалы. 2011. № 11. С. 389-395.

4. Галыгин, В.Е. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов [Электронный ресурс]: учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин // Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. 180 с.

5. Microwave modification of polymer-carbon materials / D. Zavrzhin, S. Zavrzhina // Materials Science Forum. 2018. Т. 945 MSF. С. 443-447.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Татаринцев Е.Ю., Буракова Е.А.

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,
s9158662620@rambler.ru*

Углеродные наноструктурные материалы широко используют в качестве модификаторов различных материалов функционального и конструкционного назначения [1-4]. Свойства полученных композитов зависят от свойств вводимого наномодификатора. Известно, что свойства углеродных наноструктур определяются условиями синтеза (температура, давление, природа углеродсодержащего газа, время) и катализатором, на частицах которого происходит их формирование.

В качестве катализатора используют металлы группы железа и их сочетания, так биметаллические катализаторы обладают большей активностью по сравнению с моносистемами. Авторы [5] сообщают, что соединения Fe_2Co и Fe_2Ni являются наиболее эффективными катализаторами. В работе [6] показано, что на катализаторе, содержащем в качестве активного компонента Co , формируются нанотрубки диаметром $8\div 30$ нм, на Ni – наноструктуры диаметром ~ 20 нм, Fe – $8-15$ нм [7].

Во избежание спекания частиц вводят вещества-носители. Свойства катализатора определяются составом (соотношение активного компонента и носителя) и условиями его получения. Существуют разные методы получения катализаторов: золь-гель, осаждения, пропитки, термического разложения неустойчивых соединений и др., но наиболее простым и быстрым из перечисленных методов является последний. В данной работе исследован процесс получения $Co-Mo/Al_2O_3$ катализатора методом термического разложения неустойчивых соединений. Особое внимание уделено стадии термообработки (рисунок 1)

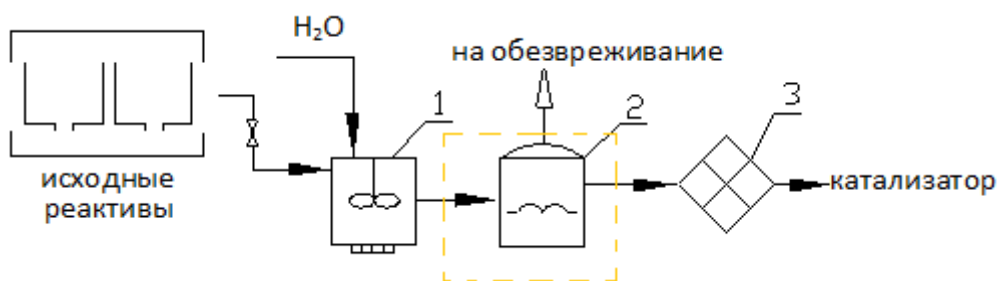


Рисунок 1. Процесс получения $Co-Mo/Al_2O_3$ катализатора: 1 – растворение; 2 – термообработка; 3 – измельчение.

Именно на стадии термообработки происходит формирование активных центров катализатора, где температура определяет их размер и чем она выше, тем грубее формируется каталитическая система. Стадия термообработки

заключается в разложении компонентов, удалении растворителя, но не всегда этого достаточно для формирования эффективного катализатора и тогда в методику получения каталитических систем вводят дополнительную стадию термообработки - стадию прокаливания, которая направлена на изменение фазового состава катализатора. В качестве времени термического разложения – первой стадии термообработки было выбрано 350 °С, т.к. при этом времени только начинают формироваться кристаллиты. Результаты исследования влияния температуры и продолжительности термического разложения (а) и прокаливания ранее термообработанного катализатора (б) на его эффективность (оценка производилась по удельному выходу УНТ, $г_С/г_{cat}$) представлены на рисунке 2.

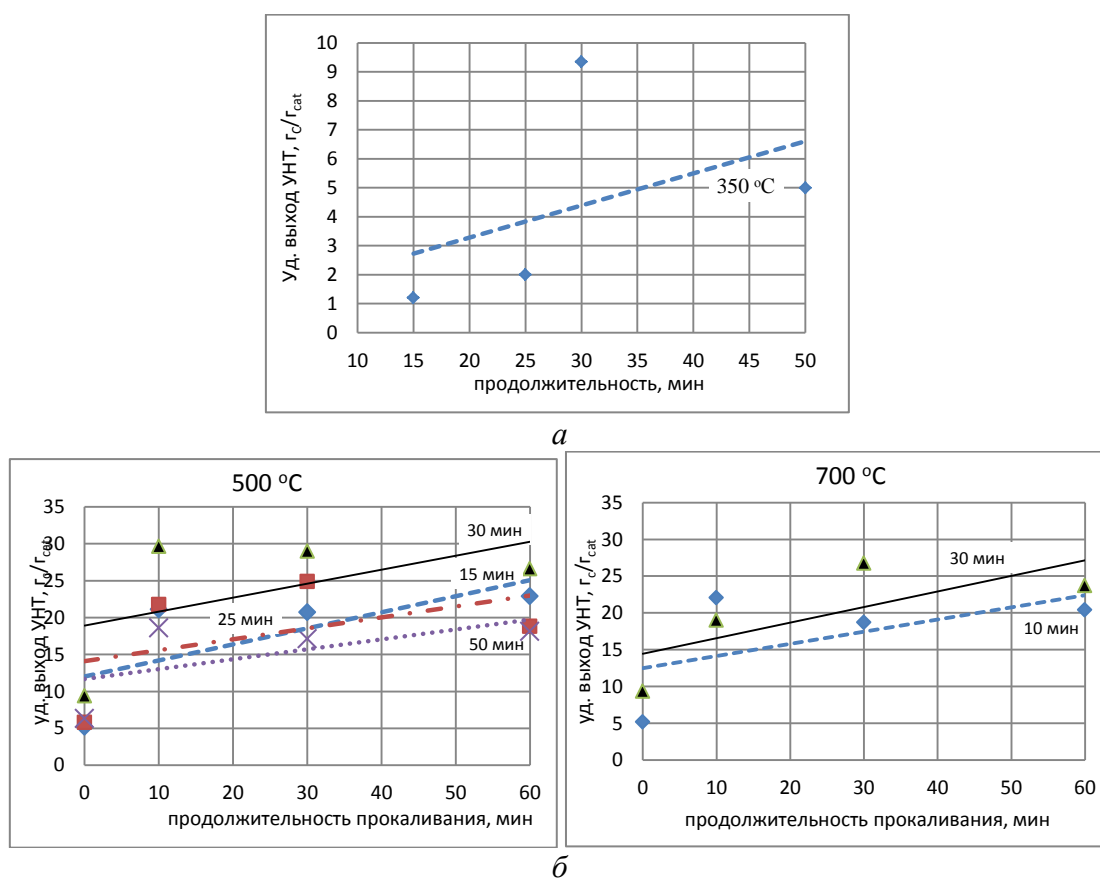


Рисунок 2. Влияние температуры и продолжительности термического разложения (а) и прокаливания (б) на эффективность Co-Mo/Al₂O₃ катализатора.

Анализ результатов, представленных на рис. 2, позволил сделать вывод о том, что реализация процесса получения Co-Mo/Al₂O₃ катализатора, способного синтезировать УНТ, в одну стадию термообработки возможна при термическом разложении предкатализатора в течение 30 минут и выше. Если в процесс получения ввести стадию прокаливания, то можно добиться двукратного повышения эффективности формируемого катализатора. Наиболее эффективные каталитические системы формируются при прокаливании катализатора в течение 10-30 минут при 500 °С и в течение 30 минут при 700 °С.

Таким образом, экспериментально доказано, что приготовление катализатора при одинаковых режимах, но с применением вторичной термообработки-стадии прокаливания, направленной на удаление органики и завершение процесса формирования нанодисперсной каталитической системы, позволяет существенно повысить эффективность Co-Mo/Al₂O₃ катализатора в процессе синтеза УНТ методом газофазного химического осаждения.

Список используемых источников.

1. Dyachkova T.P. Effects of the Nature of Oxidant and Synthesis Conditions on Properties of Nanocomposites Ppolyaniline/Carbon Nanotubes / T.P. Dyachkova, A.V. Melezhyk, Zh.G. Morozova, A.V. Shuklinov, A.G. Tkachev // Transactions TSTU. – 2012. – Vol.18. – № 3. – P. 718–730.
2. Щегольков, А.В. Аспекты направленного синтеза углеродных нанотрубок для создания иерархических радиопоглощающих композитных материалов / А.В. Щегольков, Е.А. Буракова, А.В. Щегольков, И.Д. Парфимович, А.В. Кобелев, Т.П. Дьячкова // Вестник ВГУИТ. – 2018. – Т. 80. – № 4. – С. 337-343. doi:10.20914/2310-1202-2018-4-337-343.
3. Литовка Ю.В. Процесс получения наномодифицированных цинковых покрытий с повышенной равномерностью / Ю.В. Литовка, Д.Н. Симагин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2013. Т. 19. № 4. – С.886-889.
4. Kharitonov A.P. Simbirtseva G.V., Tkachev A.G. Reinforcement of epoxy resin composites with fluorinated carbon nanotubes // Composites Science and Technology. 2014. – № 107. – P. 162-168.
5. Magrez, A. Catalytic CVD Synthesis of Carbon Nanotubes: Towards High Yield and Low Temperature Growth / A. Magrez, J.W. Seo, R. Smajda, M. Mionić, L. Forró // Materials (Basel). 2010. 3(11) p. 4871-4891. doi: [10.3390/ma3114871](https://doi.org/10.3390/ma3114871)
6. Пат. 2427674 С1 РФ, МПК D01F9/127 C01B31/02 B82B3/00. Способ получения волокнистых углеродных структур каталитическим пиролизом [Текст] / В.Н. Постнов, А.Г. Новиков, А.И. Романычев, опубл. 27.08.2011.
7. Yudasaka M., Kasuya Y., Kokai F., K. Takahashi et all. Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes // Appl.Phys. A. 2002. 74(3). – P. 377-381.

АСПЕКТЫ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПРИСАДОК ДЛЯ МОТОРНОГО ТОПЛИВА И МАСЛА

Захиват М.М.А., Земцова Н.В.

Тамбовский государственный технический университет

Повышение требований к надежности транспортных средств, а также ужесточение экологических нормативов касается не только совершенствования элементов двигателя, трансмиссии и подвески, но и качественных параметров, как топлива, так и моторного масла. Следует отметить, что необходимым условием для повышения качества и доведения отдельных характеристик дизельного топлива до требований нормативных документов ТР ТС 013/2011 и ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009) является использование функциональных присадок. К функциональным присадкам относятся - промоторы воспламенения, а также присадки способные улучшать смазывающую способность топлива, что сказывается на увеличении срока службы топливной системы. Для моторных масел - присадки выполняют функцию обеспечивающую снижение задиров и износа и т.д.

К одному из самых распространенных химических элементов, который может быть использован для моторных масел относится - дисульфид молибдена (MoS_2) [1]. В моторном масле его массовая концентрация может варьироваться в диапазоне от 0,08% до 0,16% мас.%. При этом используется наименьшая дисперсия MoS_2 с размером частиц менее 0,5 мкм. Для MoS_2 такой размер позволяет беспрепятственно прокачиваться в моторном масле с MoS_2 через масляный фильтр с размером фильтрующих отверстий в пределах 15-25 мкм. Дисульфид молибдена (MoS_2) также может быть использован для улучшения свойств дизельного топлива [2].

Следует отметить, что наноматериалы могут быть использованы, как топливные присадки для улучшения характеристик дизельного двигателя [3]. В качестве наноматериалов могут быть использованы наночастицы оксида алюминия и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) [4]. Применение наноматериалов позволяет добиться снижения выбросов выхлопных газов и повышения эффективности двигателей [5].

Для получения жидкостей с наноразмерными частицами могут быть использованы МУНТ [6]

Улучшить свойства дисперсных структур можно с помощью процесса механоактивации. Механоактивация может привести к изменению аспектного отношения, степени дефектности и разбиения или выравнивания агломератов в МУНТ. При этом механоактивация позволит создать некомпенсированные химические связи или свободные радикалы с запасом «избыточной» энергии [7].

Реализация механоактивации дисперсных структур может быть как в жидкости – топливе или моторном масле, так и в сухом состоянии с

последующей стадией – перемешивания в топливе или моторном масле. В этом отношении приобретает актуальность исследования распределения температурного поля при механической активации, таких материалов, как дисульфид молибдена (MoS_2) и МУНТ.

На первой стадии механоактивации можно перераспределить МУНТ и MoS_2 в объеме и гомогенизировать многокомпонентную дисперсную систему, что оказывает влияние на эффективность второй – основной стадии. Вторая стадия обеспечивает уменьшение размеров МУНТ и MoS_2 .

Для совместной механоактивации МУНТ и MoS_2 использован аппарат вихревого слоя АВС-150, механическое воздействие которого, осуществляется благодаря перемещению тел помола (цилиндрической формы) в переменном электромагнитном поле.

На рис. 1 показана емкость с телами помола, МУНТ и MoS_2 . Температурное поле МУНТ и MoS_2 после 40 с механоактивации представлено на рис.1.б.

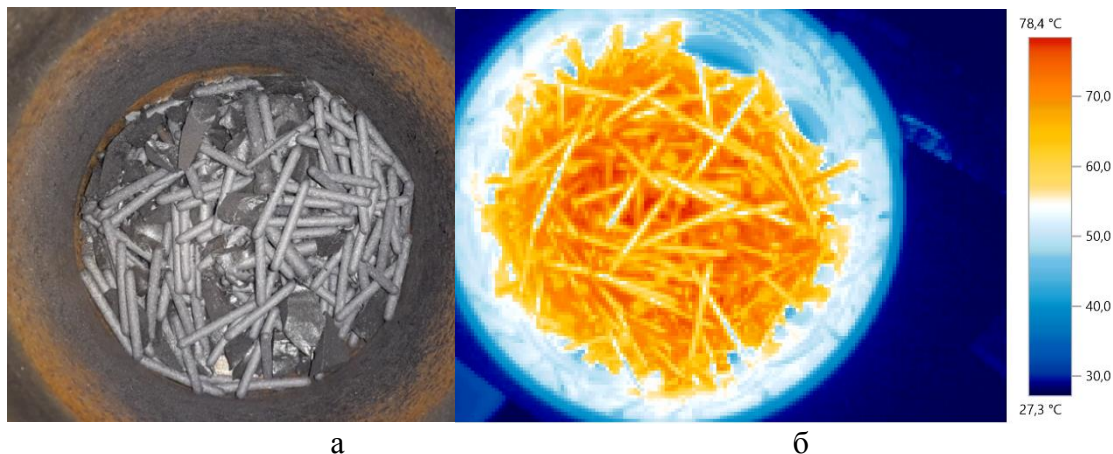


Рисунок 1. а-емкость с телами помола, МУНТ и MoS_2 ; б- температурное поле МУНТ и MoS_2 после механоактивации (40 с).

Проведенные исследования показывают, что механоактивация вызывает нагрев диспергируемых МУНТ и MoS_2 , что при реализации диспергирования в потоке жидкости требует лимитирования этого процесса именно по температурному параметру. При этом следует отметить возможность одновременной механоактивации и распределения в топливе или моторном масле МУНТ и MoS_2 , что обеспечивает высокую технологичность процесса и снижает затраты связанные с необходимостью применения дополнительного оборудования.

Список используемых источников.

1. Zuzanna Bojarska, Janusz Kopytowski, Marta Mazurkiewicz-Pawlicka, Piotr Bazarnik, Stanisław Gierlotka, Antoni Rozeń, Łukasz Makowski, Molybdenum disulfide-based hybrid materials as new types of oil additives with enhanced tribological and rheological properties, Tribology International, Volume 160, 2021,106999, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.106999>.

2. P. Ramesh, G. Sai Krishnan, J. Pravin Kumar, M. Bakkiyaraj, Raghuram Pradhan, L. Ganesh babu, A critical investigation on viscosity and tribological properties of molybdenum disulfide nano particles on diesel oil, *Materials Today: Proceedings*, Volume 43, Part 2, 2021, Pages 1830-1833, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.718>.

3. Tina Kegl, Anita Kovač Kralj, Breda Kegl, Marko Kegl, Nanomaterials as fuel additives in diesel engines: A review of current state, opportunities, and challenges, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 83, 2021, 100897, ISSN 0360-1285, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100897>.

4. Mukul Tomar, Naveen Kumar, Effect of multi-walled carbon nanotubes and alumina nano-additives in a light duty diesel engine fuelled with schleicher oleosa biodiesel blends, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, Volume 42, 2020, 100833, <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100833>.

5. Mohammad Hatami, Maryam Hasanpour, Dengwei Jing, Recent developments of nanoparticles additives to the consumables liquids in internal combustion engines: Part I: Nano-fuels, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 318, 2020, 114250, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114250>.

6. Щегольков, А. В. Синтез углеродных нанотрубок с помощью СВЧ: технология, свойства и структура / А. В. Щегольков, А. В. Щегольков // *Российский химический журнал*. – 2021. – Т. 65. – № 4. – С. 56-60. – DOI 10.6060/rcj.2021654.9.

7. Щегольков, А. В. Влияние механоактивации многослойных углеродных нанотрубок на электрофизические свойства наноструктурированных эластомеров / А. В. Щегольков, А. В. Щегольков // *Российский химический журнал*. – 2021. – Т. 65. – № 4. – С. 88-94. – DOI 10.6060/rcj.2021654.15.

ОБЕССЕРИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Мукталы Д., Мылтыкбаева Ж.К., Смайыл М.Б.

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

E-mail: dinara.muktaly@mail.ru

Традиционным первичным сырьем для производства моторных топлив – автомобильных бензинов и дизельного топлива – являются нефть и газовый конденсат. Газовый конденсат по сравнению с нефтью является экономически более выгодным сырьем для производства моторных топлив [1].

На сегодняшний день нефтеперерабатывающая промышленность Казахстана перешла на производство топлива, соответствующего стандарту Евро-5, который требует, чтобы содержание серы в бензиновых и дизельных фракциях не превышало 10 ppm [2]. Необходимость снижения общего содержания серы в продуктах нефтепереработки обусловлена тем, что широкое использование различных видов углеводородного топлива на транспорте и в энергетике приводит к загрязнению атмосферы продуктами сгорания соединений серы. Процесс селективного окисления серо-органических соединений в присутствии каталитических систем на основе перекиси водорода и солей молибдата натрия [3] традиционно осуществляется окислением сернистых соединений углеводородных фракций с последующей экстракцией N,N-диметилформамидом продукта окисления. Объектом исследования была выбрана прямогонная бензиновая фракция стабильного газового конденсата месторождения Карачаганак.

Таблица 1. Влияние температуры на остаточное содержание серы в прямогонной бензиновой фракции в присутствии молибденсодержащего катализатора.

Наименование показателей	Исходный бензин	Mo:S=1:100		
		20 ⁰ C	40 ⁰ C	60 ⁰ C
Октановое число	75	79	80	77
Плотность при температуре 20 ⁰ C, кг/м ³	726	726	725	729
Фракционная перегонка				
начало кипения, ⁰ C	7	28	28	36
50% бензина, ⁰ C	101	111	101	109
90% бензина, ⁰ C	168	168	168	165

Содержание серы, ppm	488	232	71	49
----------------------	-----	-----	----	----

Анализируя данные таблицы 1 плотность автомобильных бензинов при 20⁰С находится в пределах 725-729. Октановое число обессеренного бензина (Мо:S=1:100 (мольн.)) после окисления незначительно повышается, что по-видимому может быть связано с образованием кислородсодержащих соединений. Изменения фракционного состава незначительно. Проведенные исследования показали, что количество серы при условиях реакции T=60⁰С, 2 ч, H₂O₂: S=4:1 уменьшилось от 488 ppm до 49 ppm на 89%, что является значимым достижением с точки зрения «экологичности» качества топлива. Таким образом, бензин, полученный после процесса окисления при температуре 60⁰С может быть отнесен к стандарту ЕВРО-4.

Список используемых источников.

1 Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефтей и газовых конденсатов с применением процесса "Цеоформинг" // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С.811.

2 <https://www.google.com/amp/s/kapital.kz/amp/economic/46044/chto-meshayet-npz-rk-vypuskat-benzin-yevro-4-i-yevro-5.html?espv=1>

3 Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Мукталы Д, Нысанова Б., Анисимов А.В, Рахманов Э.В., Акопян А.В. Пероксидное окислительное обессеривание дизельного топлива // Химическая технология. 2017. Т 18, №4, с.162-166

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С 4-ВИНИЛПИРИДИНОМ И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

*Зейналов Н.А.¹, Мамедова У.А.¹, Гасанова М.Х.^{1,2}, Кулиева А.Р.¹,
Рахимли Н.Т.¹, Гасанова К.Д.¹, Кулибекова Л.Н.¹*

²-*Институт катализа и неорганической химии имени академика М.Нагиева
Национальной академии наук Азербайджана*

zeynalovnazami3@gmail.com

²-*ООО «СОКАР Полимер»*

4-

Новые привитые сополимеры (ПС) природно-синтетического состава получены радикальной сополимеризацией хитозана в присутствии 4-винилпиридина и N-винилпирролидона в гомогенной фазе с инициатором азобисизобутиронитрилом. Систематически изучено совместное влияние основных параметров на процесс радикальной сополимеризации. Изучены зависимость степени (G%) и эффекта (E%) привитости адгезии мономеров хитозана от температуры, количества хитозана, концентрации инициатора,

объема растворителя, времени реакции и концентрации мономера. Было установлено, что при привитой сополимеризации 0,35 г хитозана с участием 2,4 моль/л N-винилпирролидона и 0,2 моль/л 4-винилпиридина в количестве растворителя 75 мл 2% СН₃СООН в температурном интервале 60-70⁰С в течение 150 мин. степень и эффект привитой сополимеризации составил соответственно G=258%; E=17-19%.

На ряду с этим степень гомополимеризации характеризуется относительно невысокой величиной (18-20%). Был предложен вероятный механизм реакции радикальной привитой сополимеризации за счет разрыва цикла в хитозане, исследования которого проводились методами инфракрасной спектроскопии (ИКС), сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), рентгеновского (РФА) и термогравиметрического (ТГА) анализа.

В дальнейшем нами изучены свойства кватернизации и набухания привитого сополимера поли-4-винилпиридин- с -N-винилпирролидоном. Также проведено сравнение свойств свободного хитозана с привитым сополимером кватернизированным диметилсульфатом в щелочной среде. В результате было установлено, что как в образцах хитозана, так и в образцах привитого сополимера по мере увеличения кватернизации поляризация макромолекулы растет. Это способствует диффузии 47-51% воды в состав ПС. При добавлении рассчитанного количества диметилсульфата в состав ПС, растворимость привитого сополимера также увеличивается. Этот параметр можно регулировать в зависимости от области применения материала. Было показано, что набухание ПС спонтанно увеличивается в течение 5-6 часов, а насыщение наступает через 9-10 часов. Также было обнаружено, что степень набухания сильно зависит от мольного соотношения мономеров в ПС. Наличие в составе остатков 4-винилпиридина и N-винилпирролидона в количестве 62 и 38% обеспечивает оптимальное значение его гидрофильности. Скорость набухания в кислой, нейтральной и щелочной буферной среде меняется в пределах рН 2,5 > рН 11 > рН 7-8. Этот результат позволяет транспортировать лекарственные препараты обладающие биологически-активными свойствами в подходящей среде.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Гордеева Д.А., Макеев П.В.

*ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,
г. Тамбов, Российская Федерация*

Современный мир наполнен изделиями из пластика, а если точнее, полимерами. Упаковочные материалы, тара, хозяйственные материалы различного назначения, предметы обихода, элементы мебели, оборудования, техники, автомобилей – везде можно найти элементы из полимеров.

Актуальность получения биоразлагаемых полимеров трудно переоценить. Все больше стран буквально погрязает в отходах из полимеров, а в отдельных государствах ситуация и вовсе находится на грани экологической катастрофы. Поэтому получение биоразлагаемых пластиков может стать настоящей палочкой-выручалочкой для современного мира [1].

В настоящее время биопластики составляют примерно 1 % от 335 млн тонн пластиков, производимых ежегодно. В число биоразлагаемых полимеров входят: крахмальные смеси, PLA — полимолочная кислота, PBAT — полибутиленадипат/терефталат, PBS — полибутиленсукцинат, PHA — полигидроксиалканоаты. Основное внимание сегодня уделяется первым и последним в списке биополимерам.

Сегодня существует «биопластичная» альтернатива практически для любого обычного пластикового материала соответствующего применения. В зависимости от материала, биопластмассы имеют те же свойства, что и обычные пластмассы, и предлагают некоторые преимущества, такие как уменьшенный углеродный след или дополнительные варианты управления отходами, как, например, промышленное компостирование [2-4].

Европа занимает первое место в области исследований и разработок биопластиков. Здесь выпускается около пятой части от мирового объема подобных материалов. К 2023 году доля биопластика, изготовленного в Европе, достигнет 27 %, что обусловлено недавно принятой политикой в таких странах, как Италия и Франция.

Наибольшей популярностью пользуется биопластик на основе природных полимеров — крахмала и целлюлозы (из сахарного тростника и кукурузы). Биопластик из кукурузы производят компании Metabolix, NatureWorks, CRC и Novamont. Из сахарного тростника материалы производят предприятия Braskem. Компания Arkema в качестве сырья использует касторовое масло. RodenburgBiopolymers получает биопластик из картофеля.

Первопроходцем в сфере биополимеров, ведущим исследования с 1989 года, является компания Novamont. За создание растительного пластика Mater-Vi она была удостоена европейской премии «Изобретатель года». Этот пластик создан из комплекса крахмала (полученного из кукурузы, выращенной в Италии) и биоразлагаемых полимерных агентов, которые формируют разнообразные молекулярные сверхструктуры с широкой сферой применения.

Другие компоненты включают в себя целлюлозу и полиэфиры из растительных масел в материале нового поколения Origo-Bi. Продукт прошел строгие испытания и сертифицирован как экологичный биоразлагаемый материал[5-6].

Согласно последним данным Европейского института биопластиков (EuropeanBioplastics) и научно-исследовательского института nova-Institute (Хюрт, Германия), которые являются ведущими организациями в области исследования биополимеров, глобальные производственные мощности по выпуску биопластиков увеличатся примерно с 2,11 млн тонн в 2018 году до приблизительно 2,62 млн тонн в 2023 году.

Таким образом, создание и использование биоразлагаемой упаковки является актуальной задачей.

На кафедре «Материалы и технологии» ФГБОУ ВО ТГТУ г.Тамбов разработано оборудование и технология по созданию биоразлагаемых полимерных материалов на основе полистирола получаемого суспензионным способом (рисунок 1).

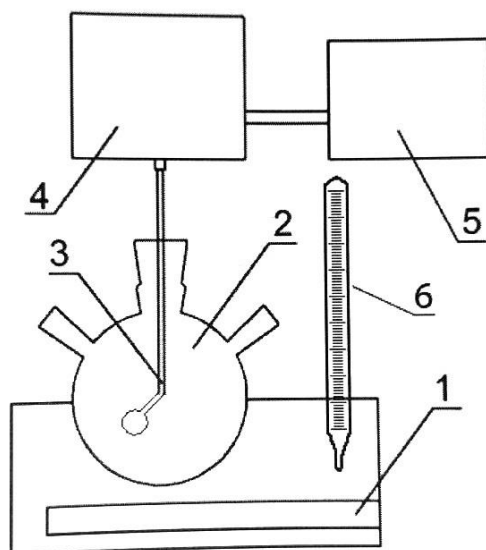


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки 1. Водяная баня 2. Колба 3. Мешалка 4. Электродвигатель 5. ЛАТР 6. Термометр.

Процесс получения биоразлагаемого материала осуществляется следующим образом: в реактор заливается вода и расчетное количество стабилизатора. В отдельной колбе готовится углеводородная фаза, содержащая рассчитанное количество инициатора. Она перемешивается до полного растворения твердого инициатора и при работающей мешалке заливается в реактор. После достижения нужной температуры, задаваемой контактным термометром термостата, и фиксируется посредством термометра, периодически опускаемого в реактор, устанавливается время выдержки системы (около 30 минут). Готовность полимера фиксируется из анализа проб, отбираемых из реактора спустя 40 минут после выхода на заданный температурный режим и через каждые 5 минут. После появления твердых гранул температура в реакторе повышается примерно на 10°С и процесс продолжается ещё 20 минут.

Готовая суспензия сливается из аппарата и промывается на фильтрующей ткани под струёй водонапорной воды. Гранулы полимера высушиваются в термошкафу при температуре 70-80°C.

Фотохимически активными соединениями, которые могут ускорить деструкцию полимеров, является катализаторы окисления. В качестве таких катализаторов использовались: Окись железа(III), оксид меди (II) и хлорид железа (III).

При введении в полистирол добавки Fe_2O_3 в количестве 1% получили мелкие гранулы красно-бордового цвета. При добавлении в количестве Fe_2O_3 0,5% получили мелкие гранулы светло-красного цвета. При добавлении Fe_2O_3 в количестве 0,1% получили мелкие гранулы светло розового цвета. При использовании добавки SiO_2 в количестве 1% получили гранулы полимера светло-серого цвета. Использование в качестве добавки $FeCl_3$ в количестве 4% к процессу синтеза полистирола позволяет получать мелкие гранулы светло-оранжевого цвета.

В дальнейшем планируется провести испытания полученных материалов на изменение показателя текучести расплава при переработке материала в изделие, снять и построить термомеханические кривые для выявления значения температуры плавления и стеклования кристаллических полимеров и провести анализ устойчивости полимеров к микроорганизмам и окружающим факторам, т.е. исследования на разложение.

Список используемых источников.

1. Утилизация и переработка твёрдых бытовых отходов Клинков А.С., Беляев П.С., Однолько В.Г., Соколов М.В., Макеев П.В., Шашков И.В. Тамбов, 2015.
2. Переработка отходов полимерных материалов на валковошнековом агрегате Макеев П.В., Клинков А.С., Шашков И.В., Полушкин Д.Л. Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. Т. 6. № 1 (104). С. 119-123.
3. Утилизация полимерной тары и упаковки (Учебное пособие) Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В., Шашков И.В., Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. 64 с.
4. Макеев П.В., Клинков А.С., Шашков И.В., Однолько В.Г. Анализ эффективности разработанных технологий утилизации отходов термопластов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2011. Т. 17. № 4. С. 1002-1006.
5. Рециклинг и утилизация тары и упаковки / А.С. Клинков [и др. (Соколов М.В., Макеев П.В., Шашков И.В., Однолько В.Г.)]. - М-во образования и науки Российской Федерации, ГОУ ВПО "Тамбовский гос. технический ун-т". Тамбов, 2010.
6. Полушкин Д.Л., Клинков А.С., Соколов М.В., Шашков И.В. Новая технология вторичной переработки и утилизации пленочных полимерных материалов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2006. Т. 12. № 1. С. 76-82.

ВЛИЯНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ СЕРОЙ НА СПЕКТРЫ ФОТОТОКА P - N -ПЕРЕХОДОВ НА ОСНОВЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Цибузгин В.О., Маслеева Н.В.

Одесский Национальный Университет им.И.И.Мечникова, Одесса, Украина,
vtsibuzgin@onu.edu.ua

Фотохимическое поверхностное легирование (ФПЛ) серой улучшает характеристики полупроводников группы $A^{III}B^V$ и приборов на их основе. В частности, наблюдалось уменьшение прямых и обратных токов диодов, увеличение коэффициентов усиления биполярных транзисторов, уменьшение порога генерации гетеролазеров.

В ходе работы были исследованы промышленные диоды на основе $GaAs$. Структура такого диода приведена на рис.1.

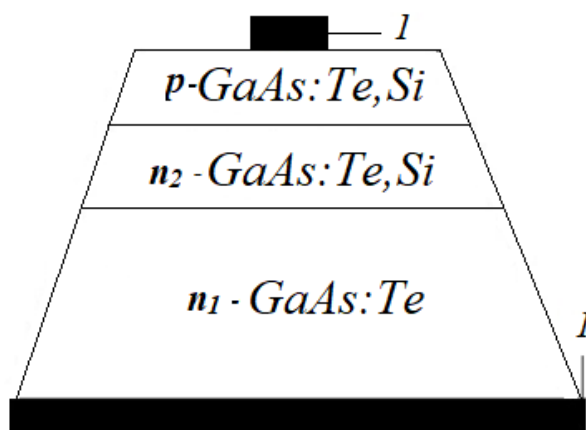


Рисунок 1. Схематическое изображение структуры p - n -переходов на основе $GaAs$.

Подложкой был $GaAs$ n -типа, легированный теллуром. На подложку при высоких температурах эпитаксиально наращивался слой $n_2 - GaAs$, легированный теллуром и кремнием до больших концентраций доноров (приблизительно до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). При высоких температурах кремний замещает в решётке галлий и выступает в роли донора (так выращена область n_2), при низких он замещает в решётке мышьяк и выступает в роли акцептора (область p). Это приводит к созданию p - n -перехода.

На рис. 2 приведен спектр фототока $I_{\Phi}(h\nu)$ p - n -перехода на основе $GaAs$ до (1) и после (2) ФПЛ серой. Первая кривая имеет область возрастания фототока при увеличении энергии квантов от 1,26 до 1,4 эВ. Это связано с поглощением света в той области спектра, где энергия кванта $h\nu$ приближается к величине ширины запрещённой зоны E_g арсенида галлия. Отсутствие резкого возрастания фоточувствительности в этой области энергий объясняется наличием ненулевой плотности состояний при $E < E_g$.

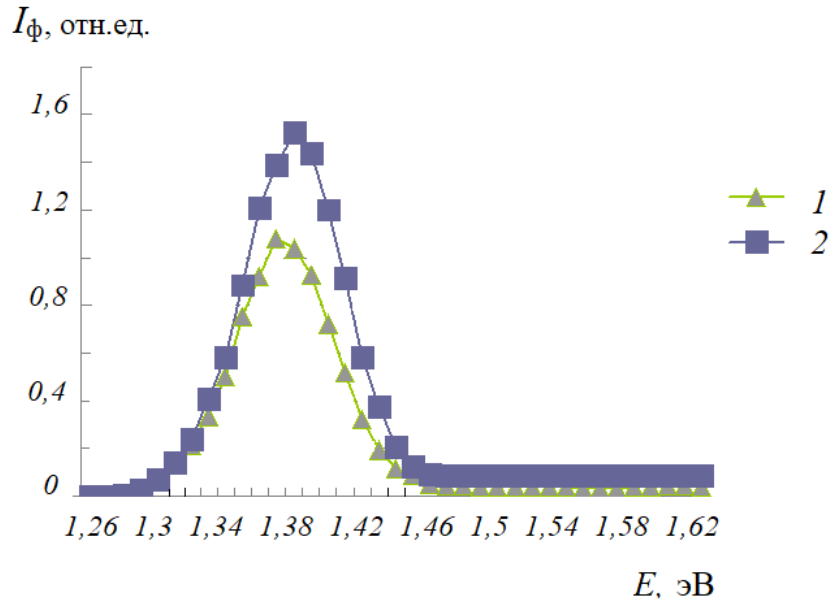


Рисунок 2. Спектр фототока p - n -перехода на основе $GaAs$ до (1) и после (2) ФПЛ серой, приведенный к спектру германиевого диода.

Как видно из рис. 2, максимум спектральной чувствительности исследованных диодов до и после обработки приходится на энергию $E = E_g = 1,4$ эВ. После ФПЛ серой фоточувствительность обработанных p - n -структур вблизи максимума спектра существенно возрастает. Это можно объяснить удалением слоя естественных оксидов с поверхности обработанных диодов [1]. При этом плотность поверхностных состояний существенно уменьшается, что и приводит к возрастанию I_{ϕ} .

На рис. 3 приведен спектр фототока $I_{\phi}(h\nu)$ p - n -перехода в ультрафиолетовой области, полученный после ФПЛ серой. До обработки в этой области спектра фоточувствительность отсутствовала: $I_{\phi}(h\nu) = 0$. После обработки в этой области спектра появился максимум при энергии 2,63 эВ. Появление этого максимума можно связать с образованием на поверхности одного из соединений галлия с серой, а именно, GaS , Ga_2S , Ga_2S_3 , Ga_2S_2 , Ga_4S_5 и (или) мышьяка с серой As_2S_3 , As_4S_5 , As_4S_4 , As_4S_3 .

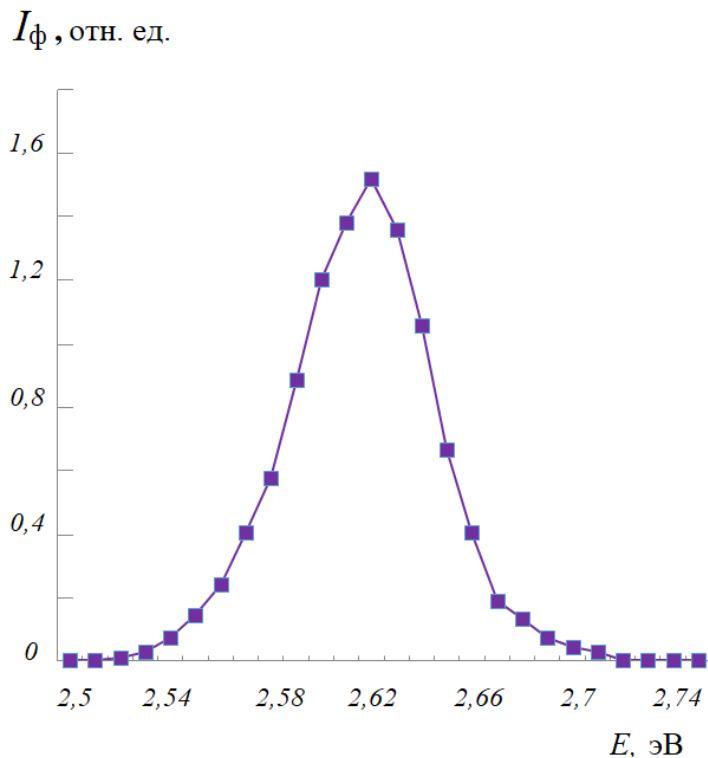


Рисунок 3. Спектр фототока p - n -перехода на основе $GaAs$ после ФПЛ серой, приведенный к спектру германиевого диода.

Согласно литературным данным основными соединениями на поверхности $GaAs$ после ФПЛ серой является Ga_2S_3 [2], As_2S_3 а также чистый As [2]. Поскольку максимум данного спектра фототока находится при энергии, равной 2,63 эВ, то можно допустить, что основным соединением на поверхности является наиболее вероятно наноразмерный Ga_2S_3 , ширина запрещенной зоны которого при комнатной температуре равна 2,5 эВ.

Выводы:

1. ФПЛ серой длительностью 30 с приводит к повышению фоточувствительности p - n -переходов на основе $GaAs$ в инфракрасной области спектра.
2. Появление нового максимума на спектре фототока в ультрафиолетовой области при $E = 2,63$ эВ свидетельствует о том, что на поверхности обработанных диодов появляется наноразмерный слой Ga_2S_3 .

Список используемых источников.

1. Лебедев М.В. Модификация атомной и электронной структуры поверхности полупроводников на границе с растворами электролитов / Лебедев М.В. // ФТП. - 2020. - Т. 54, вып. 7. – С. 587-630.
2. Матвеева Л.О., Колядина О.Ю., Матіюк І.М., Міщук О.М. Структурна досконалість і електронні параметри сульфідованої поверхні арсеніду галію / Матвеева Л.О. // Фізика і хімія твердого тіла. - 2006. - Т. 7, вип. 3. - С. 461-467.

ГРАВИТАЦИОННЫЙ СМЕСИТЕЛЬ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Сухорукова Т.А., Борщев В.Я.

*Тамбовский государственный технический университет,
t.suhorukova2015@yandex.ru*

В различных отраслях промышленности – химическая, пищевая, микробиологическая, сельское хозяйство, производство строительных материалов – достаточно остро стоит проблема получения многокомпонентных смесей высокого качества [1]. Широко процесс смешивания используется в химической промышленности, для реализации которого применяются различные конструкции смесителей [2-4]. Наиболее простыми и востребованными в химической промышленности являются гравитационные смесители сыпучих материалов, движение частиц в которых близко к поршневому перемещению материала вдоль их оси, т.е. без продольного перемешивания частиц. Основным недостатком известных конструкций гравитационных смесителей является низкая эффективность процесса смешивания и, как следствие, низкое качество смеси. Наиболее эффективными и предпочтительными являются конструкции смесителей, которые характеризуются активным гидродинамическим режимом. В этих смесителях имеет место интенсивное движение сыпучих материалов в корпусе аппарата [3]. Для организации движения сыпучего материала в корпусе смесителя устанавливаются различные транспортирующие устройства, в частности, пересыпные лотки и воронки, а также применяются устройства для аэрирования потока сыпучего материала.

Авторы настоящей работы разработали гравитационный смеситель сыпучего материала, в котором смесь требуемого качества образуется в процессе активного движения смешиваемых материалов по рабочим элементам, расположенным в вертикальном корпусе устройства [5].

Гравитационный смеситель для сыпучих материалов состоит (рис. 1) из неподвижного вертикального корпуса 1, имеющего прямоугольное сечение. Внутри корпуса друг над другом установлены наклонные лотки 2 с шероховатой поверхностью. Для обеспечения шероховатости на поверхности лотков закреплены поперечные цилиндрические стержни 3. При этом стержни имеют диаметр, который равен среднему диаметру частиц сыпучего материала. Для загрузки исходных компонентов на крышке 4 предусмотрены штуцера 5 и 6. Для выгрузки готовой смеси в нижней части корпуса имеется штуцер 7.

Принцип действия гравитационного смесителя для сыпучих материалов заключается в следующем.

Загрузка исходных материалов в корпус смесителя осуществляется через штуцера 5 и 6 в крышке. Смешиваемые компоненты поступают на верхние наклонные шероховатые лотки 2. Частицы материала попадают на лотки между

стержнями 3 и задерживаются, образуя на них неподвижный шероховатый слой. Относительно этого неподвижного шероховатого слоя на лотке сыпучий материал движется в режиме сдвигового течения. При этом в процессе движения по поверхности шероховатого лотка частицы сыпучего материала интенсивно перемешиваются. Далее частицы сыпучего материала с верхних лотков направляются на нижележащий лоток, на котором процесс смешивания повторяется. Таким образом в результате движения по лоткам в корпусе смесителя процесс смешивания частиц сыпучего материала многократно повторяется, что приводит к получению смеси хорошего качества. Готовая смесь из корпуса смесителя выгружается через нижний штуцер 7.

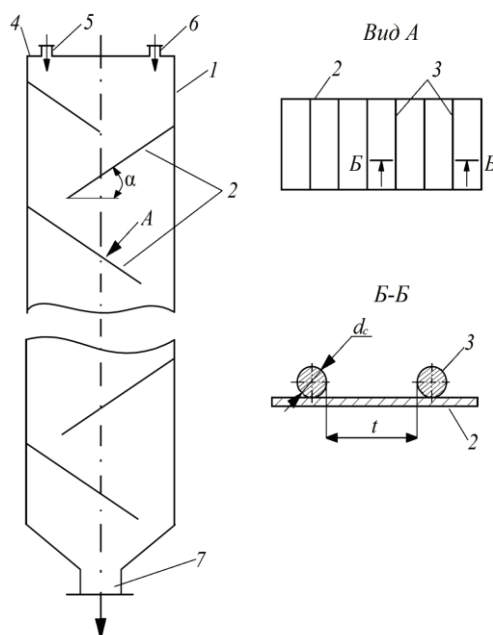


Рисунок 1. Схема гравитационного смесителя сыпучих материалов.

Для обеспечения высокой эффективности работы смесителя его конструктивные элементы должны соответствовать определенным требованиям.

Стержни на поверхности лотков должны устанавливаться поперек с некоторым зазором. При этом размер зазора должен быть таким, чтобы между соседними стержнями задерживались частицы сыпучего материала. В результате на наклонном лотке стержни и частицы между ними образуют неподвижный слой частиц сыпучего материала. Относительно этого неподвижного слоя частицы материала вышележащих слоев движутся в режиме сдвигового течения.

Интенсивное перемешивание частиц в процессе их сдвигового течения может наблюдаться только при определенном угле наклона лотков. Экспериментальным путем установлено, что для обеспечения интенсивного перемешивания угол наклона лотков α должен находиться в интервале $\alpha = (1,1 \dots 1,15)\alpha_0$ (α_0 - угол естественного откоса сыпучего материала) [7]. Ранее в результате экспериментальных исследований установлено, что при таких углах

наклона на лотках создаются условия сдвигового течения, при которых частицы сыпучего материала активно перемешиваются [6]. При меньшем угле наклона сдвиговое течение на шероховатом лотке не сопровождается интенсивным перемешиванием частиц материала. При больших углах наклона в процессе сдвигового течения сыпучего материала на лотке имеет место хаотичное движение частиц, которое затрудняет эффективное перемешивание частиц. Вследствие этого сдвиговое течение сыпучего материала на наклонных шероховатых лотках, которое наблюдается как при малых, так и больших углах наклона, характеризуется низкой эффективностью перемешивания частиц.

Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют, что разработанный смеситель позволяет значительно интенсифицировать процесс перемешивания частиц сыпучих материалов при их сдвиговом течении на наклонных лотках. В результате использования данного смесителя получается смесь более высокого качества, что улучшает технико-экономические показатели производства.

Список используемых источников.

1. Макаров, Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов / Ю.И. Макаров // М.: Изд-во Машиностроение. – 1973. – 216 с.
2. Зайцев, А.И. Теория и практика переработки сыпучих материалов Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева / А.И. Зайцев, Д.О. Бытев // 1988, Т. 33, №4, с. 390.
3. Макаров, Ю.И. Новые типы машин и аппаратов для переработки сыпучих материалов / Ю.И. Макаров, А.И. Зайцев // М.: Изд-во МИХМ, 1982. – 76 с.
4. Першин В.Ф. Переработка сыпучих материалов в машинах барабанного типа / В.Ф. Першин, В.Г. Однолько, С.В. Першина. – Москва: Изд-во Машиностроение, 2009. – 220 с.
5. Пат. RU 2683838 (B28C 5/04, B01F 3/18). Гравитационный смеситель сыпучих материалов / Борщев В. Я., Сухорукова Т. А. – 2018112079; заявл. 03.04.2018; опубл. 02.04.2019, Бюл. № 10.
6. Долгунин, В.Н. Быстрые гравитационные течения зернистых материалов: техника измерения, закономерности, технологическое применение / В.Н. Долгунин, В.Я. Борщев // М.: «Издательство Машиностроение - 1», 2005. – 112 с.

ВЫБОР СПОСОБА МЕДНЕНИЯ ПАН-ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Пончевва Л.М.¹, Борисова Н.В.², Устинова Т.П.²

*¹Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, loiza1994@bk.ru*

*²Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс, Россия*

Разработка полимерных материалов с заданными свойствами приобретает все большую актуальность в связи с многофункциональностью их применения в электротехнике, электронной промышленности, приборостроения. Функциональные полимерные материалы в настоящее время получают за счет модификации свойств базовых полимеров, не только путем введения различных наполнителей, но и их поверхностной обработкой, например, металлизацией. Наиболее доступным и удобным способом получения металлизированных волокон является химическая металлизация, которая обычно осуществляется путем восстановления металлов из растворов их солей непосредственно на поверхности волокна. Данный метод включает целый перечень последовательных операций, сопровождающиеся многостадийной промывкой как горячей, так и холодной водой, что приводит к повышению экологической напряженности этого производства [1].

В работе [2] показана возможность использования экологически безопасного способа меднения тканых ПАН-волоконистых материалов для придания им специальных свойств, в частности, повышения электрической проводимости.

В качестве объектов исследования использовались: отходы стадии термостабилизации производства углеродных волокон (отходы окси-ПАН). В соответствии с принятой авторами [3] классификацией волоконистые отходы производства окси-ПАН, имеющие объёмную плотность 1,20-1,22 г/см³, соответствуют условному обозначению ПАН-ОК_{0,2}.

В данной работе химическое меднение проводили двумя способами. Первый представлял собой классическую схему металлизации пластмасс традиционного меднения, в соответствии с которой технологическая линия включала следующие стадии: 1 – обезжиривание; 2 – травление; 3 – сенсбилизацию; 4 – активацию; 5 – акселерацию; 6– химическое меднение. Металлизацию ПАН-ОК_{0,2} вторым способом проводили по разработанной малостадийной и малокомпонентной технологии, которая включает только две основные стадии: 1 - активация поверхности щелочным раствором, определённой концентрации; 2 - химическое меднение в электролите, состоящем из 2-х компонентов, один из которых медный купорос. Для поддержания требуемого уровня рН химическую металлизацию проводили в

присутствии гидроксида натрия активатора щавелевой кислоты и восстановителя – формалина.

Проведенный анализ физико-механических свойств получаемых покрытий после химического меднения показал влияние способа меднения на прочностные свойства ПАН-ОК_{0,2} (таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства ПАН-ОК_{0,2} до и после меднения при различных температурах.

Технология меднения	Линейная плотность, текс	Относительная разрывная нагрузка, сН/текс	Относительное удлинение, %	Удельное сопротивление, Ом·м
Исходный ПАН	360	22±0,5	22±2	3·10 ⁶
Традиционный способ	501	8,5±0,5	10±5	2,5·10 ⁻²
Разработанный способ	479	11±0,5	18±5	1,01·10 ⁻²

Из данных табл.1 видно, что относительная разрывная нагрузка металлизированных ПАН-ОК_{0,2} снижается в 2 - 2,6 раза, в то время как относительное удлинение уменьшается всего на 20 % в отличие от медненных образцов, полученных по традиционной технологии, где снижение данного показателя составляет около 50 %. Электрическое сопротивление металлического покрытия, полученного по разработанному способу меднения, достигает 1,01·10⁻² Ом·м, приближаясь к сопротивлению меди 1,72·10⁻⁶ Ом·м. Такое отличие свойств металлизированных разработанным способом ПАН-ОК_{0,2} может быть связано с наличием полярных групп, которые образуются на его поверхности в растворах электролитов, содержащих органические кислоты, в присутствии комплексообразователей.

Изменение химического состава ПАН-ОК_{0,2} после нанесения медного покрытия, полученного при разных способах металлизации, изучали методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

Сравнение ИК-спектров исходного ПАН-ОК_{0,2} (кривая 1), и образцов после меднения (кривые 2,3) подтверждают изменение химического состава отходов, которые связаны со снижением интенсивности пиков в области 2300-2200 см⁻¹, характерных для валентных колебаний групп С≡N (нитрильные), и изменением спектральной картины в области 1700-1800 см⁻¹, соответствующей деформационным колебаниям групп С=О. В тоже время появляются новые пики: полоса поглощения валентных колебаний в области 3500÷3400 см⁻¹, деформационных колебаний этих групп 1650÷1550 см⁻¹, а также валентных колебаний в области 1220-1020 см⁻¹ группы С-N.

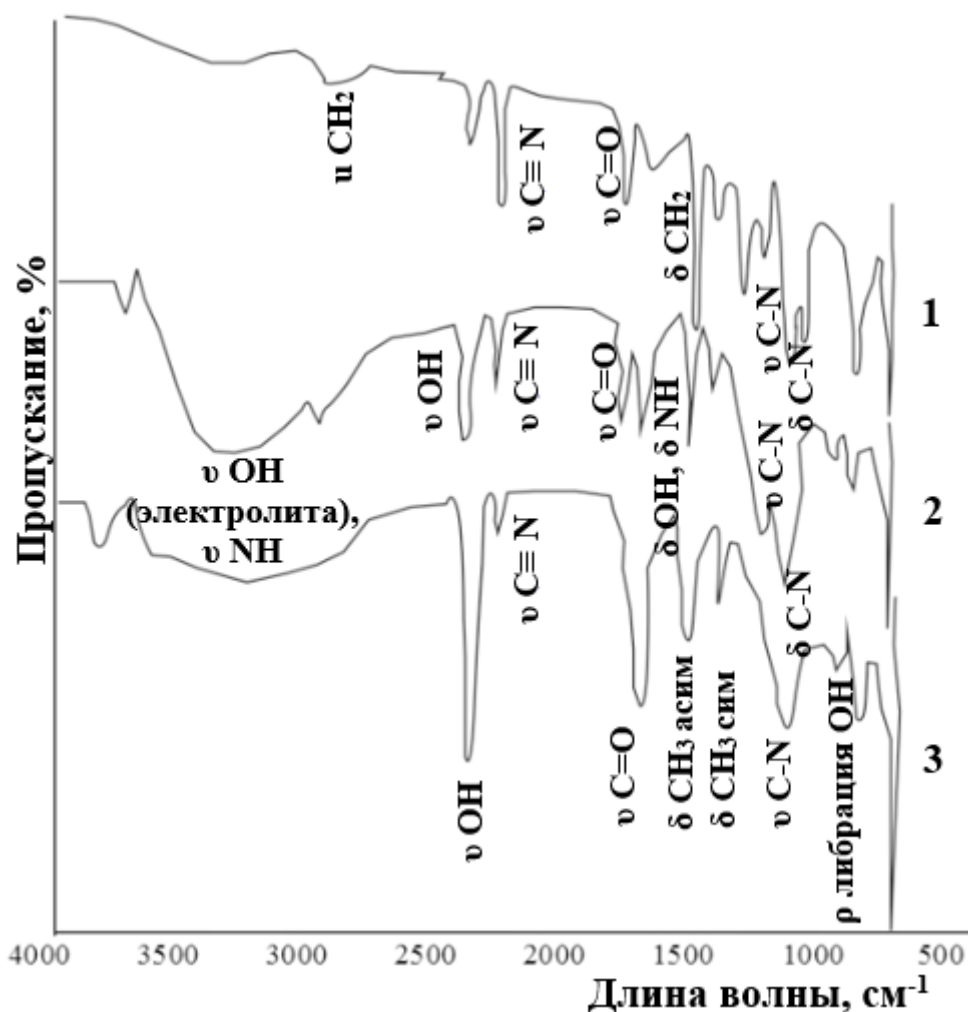


Рисунок 1. ИК – спектры исходного ПАН-ОК_{0,2} до меднения (1) и после меднения по традиционной (2) и разработанной (3) технологиям.

Появление пиков валентных колебаний в области $3578 \div 3403 \text{ см}^{-1}$, деформационных колебаний групп $1639 \div 1650 \text{ см}^{-1}$ и внеплоскостных деформационных ρ (либрация OH) $770 \div 775 \text{ см}^{-1}$, которые способны взаимодействовать с $C \equiv N$ группами. Это позволяет предположить, что после химического меднения исследуемыми способами, в результате адсорбции молекул воды электролита на поверхности ПАН-ОК_{0,2}, образуются радикалы гидроксила OH , чему соответствует появление пиков валентных колебаний групп OH при 2500 см^{-1} и групп $C=O$ ($1725 \div 1700 \text{ см}^{-1}$).

Так же отмечено, что в процессе металлизации появляется полоса поглощения группы CH_3 , соответствующая валентным ($2962 \div 2862 \text{ см}^{-1}$) деформационным ассиметричным колебаниям ($1450 \div 1385 \text{ см}^{-1}$) и симметричным колебаниям ($1380 \div 1370 \text{ см}^{-1}$), что очевидно, связано с одновременным протеканием побочной реакции Канницаро, вследствие которой формальдегид окисляется в формиат-ион и метиловый спирт $2H_2CO + OH^- \rightarrow HCOO^- + CH_3OH$.

Проведенный анализ ИК-спектров ПАН-ОК_{0,2} после нанесения медного покрытия разработанным способом, включающим предварительную химическую активацию поверхности и последующую химическую

металлизацию, основанную на реакции химического восстановления формалином соли меди в щелочной среде в присутствии комплексообразователей, показывает наличие на поверхности волокнистого материала полярных групп, которые играют роль центров кристаллизации, где происходит наращивание металлизированного слоя. Мягкие условия проведения такого способа меднения снижают деструктурирующее действие на поверхность ПАН-ОК_{0,2}. В результате меднения окисленного ПАН волокна его прочностные характеристики снижаются незначительно, а электропроводность повышается.

Таким образом, предложенная экологически безопасная технология металлизации волокна ПАН-ОК_{0,2} позволяет получать прочные электропроводящие материалы, которые могут быть рекомендованы для использования в качестве гибких проводников.

Список используемых источников.

1. Шалкаускас М.И. Химическая металлизация пластмасс / М.И. Шалкаускас, А. И. Вашкялис. – 3-е издание, перераб. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
2. Борисова, Н.В. Меднение волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила /Борисова Н.В., Мавлютова Л.М. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологи . - 2019. - Т. 81, № 3. - С. 187-191.
3. Моругова О.А. Структурные особенности и свойства разноокисленных отходов окси-ПАН и возможность их использования в технологии композитов/ О.А. Моругова, Н.В. Борисова, Т.П. Устинова// Химические волокна. - 2016. - № 1 – С. 33-36.

ПОВЫШЕНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПИГМЕНТОВ

Анноротова Ю.А., Борщев В.Я.

*Тамбовский государственный технический университет,
borschov@yandex.ru*

Объемы производства пигментов в настоящее время существенно увеличиваются. Это обусловлено их высокой востребованностью в различных отраслях промышленности – производстве лакокрасочных материалов (ЛКМ) (водных ЛКМ, алкидных ЛКМ, порошковых красок), пластмасс (полиэтилена, полистирола, резины), полиграфических красок и др. Среди всех пигментов особое место занимают высокодисперсные фталоцианиновые пигменты [1].

Синие фталоцианиновые пигменты отличаются хорошими пигментными свойствами, обладают высокими молярно-техническими свойствами, ярким и насыщенным цветом, высокой красящей способностью. Фталоцианиновые пигменты характеризуются универсальностью. Областью их применения являются различные отрасли промышленности: лакокрасочная промышленность в производстве лакокрасочных материалов бытового и промышленного назначения; текстильная промышленность для изготовления суперконцентратов, служащих для окрашивания очень тонких пленок и полипропиленовых волокон, для окраски широкого ассортимента пластмасс [2].

В производстве пигментов основными технологическими стадиями, в значительной степени определяющими их свойства и качество, являются сушка и измельчение. На заключительной стадии производства пигмент направляется на стадию фасовки в мягкие контейнеры. Заполнение контейнеров осуществляется путем свободной засыпки пигмента. Вследствие такой засыпки объем контейнера характеризуется значительной неравномерностью плотности упаковки частиц материала. Частицы материала не образуют плотную упаковку, и в материале содержится большое количество воздуха. Это приводит к тому, что плотность упаковки частиц материала в объеме контейнера разная, т.е. концентрация загружаемого порошка в нем достаточно низкая. По этой причине в мягких контейнерах, полностью заполненных сыпучим порошком в процессе свободной засыпки, вес загружаемого материала значительно меньше веса уплотненного материала. Вследствие этого степень использования упаковочной емкости достаточно низкая. Таким образом, можно заключить, что проблема повышения плотности упаковки частиц материала в контейнерах является достаточно актуальной.

Целью настоящей работы является анализ технических решений, направленных на повышение плотности упаковки высокодисперсных пигментов.

Уплотнение материала можно достичь за счет его равномерного сжатия или утряской. Вследствие того, что на практике в качестве тары часто

используют мягкие контейнеры, то уплотнение частиц материала за счет равномерного сжатия практически трудно осуществимо.

В результате проведенного анализа литературных источников установлено, что наиболее перспективным способом обезвоздушивания продукта в таре является вибрационное воздействие на контейнер [3] в процессе засыпки пигмента на стадии фасовки. Реализация этого способа заключается в том, что основание, на которое устанавливаются контейнеры, подвергается вибрационному воздействию. В результате плотность упаковки увеличивается за счет повышения подвижности частиц и удаления из продукта воздуха. Частицы материала за счет более высокой подвижности в процессе заполнения контейнера создают более плотную упаковку.

Проведены экспериментальные исследования, подтверждающие эффективность вибрационного воздействия на плотность упаковки порошка в контейнере. Эксперименты проведены на вибрационном столе, совершающем горизонтальные вибрации. Выбор вибрационного стола с горизонтальными вибрациями обусловлен высокой эффективностью его воздействия на структуру сыпучего материала. Известно, что приложение горизонтальной вибрации на объем сыпучего материала способствует уплотнению засыпки и удалению из ее структуры воздуха [3].

Следует также отметить, что достижение более плотной упаковки частиц материала в контейнере происходит, как правило, достаточно быстро. Оптимальная укладка частиц в контейнере достигается в течение 10...20 с [4].

Можно рекомендовать для использования на стадии фасовки продукта в мягкую тару дозатор с виброустройством для обеспечения полного заполнения контейнера.

Таким образом, за счет увеличения плотности упаковки частиц порошков можно существенно повысить степень использования емкостей для хранения и транспортирования высокодисперсных сыпучих материалов.

Список используемых источников.

1. Самченко, С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Технология пигментов и красителей / С.В. Самченко, О.В. Земскова, И.В. Козлова // М.: НИУ МГСУ, 2015. – 240 с.
2. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: БРЭ, 1988 – 1998.
3. Блехман, И. И. Что может вибрация? О вибрационной механике и вибрационной технике / И.И. Блехман // Изд-во «Ленанд», 2017. – 216 с.
4. Слеживаемость порошкообразных материалов и методы ее предотвращения – Режим доступа: <http://hleb-produkt.ru/dispersnye-sistemy/810-slezhivaemost-poroshkoobraznyh-materialov-i-metody-ee-predotvrascheniya.html>.

ДЕСТРУКТИВНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В АКТИВНОМ СЛОЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВОЙ МЕМБРАНЫ

Хромова Т.А.^{1,2}, Лазарев С.И.¹, Головин Ю.М.¹

¹-Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия,
tatyanka.xromova96@mail.ru;

²-ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет
имени Г.Р. Державина», Тамбов.

В данной работе показаны результаты термического анализа деструктивных изменений в активном слое ультрафильтрационной политетрафторэтиленовой мембраны.

Экспериментальные исследования по термогравиметрии (ТГ) проводились на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (выпускаемый фирмой «Netzsch Gerätebau GmbH» (Германия)), работающем в динамическом режиме при постоянном повышении температуры $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, воздушная атмосфера [1-3]. Эксперимент проводился при измерениях в атмосфере воздуха, где процесс термодеструкции образца происходит в две стадии (рис. 1):

1. Температура находилась в области $100\text{—}250^{\circ}\text{C}$;
2. $450\text{—}500^{\circ}\text{C}$ (рисунок 1).

Для экспериментального исследования (рис.1) была взята термограмма (ТГ-кривая) с начальным участком (ТД= 100°C), на котором изменение массы образцов практически не происходит. Начальный участок задан температурой, которая зависит от условий на входе, где отсутствует деструкция материалов при нагревании.

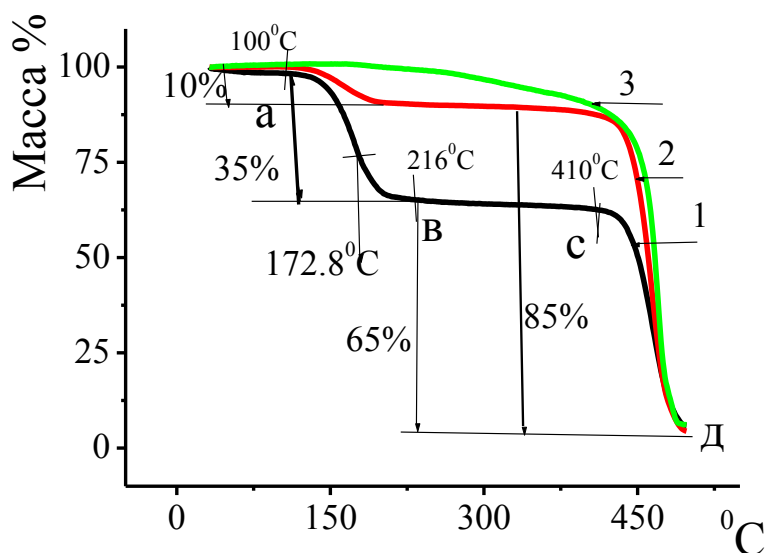


Рисунок 1. Термогравиметрические кривые (кривая 1- воздушно-сухой образец, кривая 2- водонасыщенный образец, кривая 3- рабочий образец).

На термограмме конкретно показан момент начала деструкции (ТД=100°C), то есть отклонения прямой от горизонтального уровня. Можно заметить, что при заданной температуре 100 – 215°C происходит вышеописанная первая стадия деструкции. На этом этапе величина общей потерянной массы, как мы видим, составила 33% для кривой 1 - воздушно-сухого образца, для кривой 2 - водонасыщенного образца, является 10% потери общей массы, что почти в 3 раза значительно ниже сухого образца, исходные данные взяты из работы [3]. При температуре 420°C (ТГ-кривые) термограммы меняют своё положение в горизонтальный уровень, далее меняется кривая 3 ТГ - рабочего образца, при заданной температуре 100 - 420°C идёт медленный процесс изменения общей массы (потеря массы порядка приблизительно составила 9%).

Таблица 1. Параметры деконволюции от ПТФЭ (фторопласт) образцов.

Тип образца Параметры	Сухой образец					Водонасыщенный образец					Отработанный в экспериментальную установку				
	2θ град	10,0	12,0	16,0	24,3	9,0	10,5	15,2	16,8	20,5	11,8	13,7	14,5	18,5	21,5
Пика в град β	0,68	1,8	4,0	7,6	8,0	0,8	3,6	4,9	1,2	6,4	1,1	1,8	4,5	4,1	9,5
Площадь S пика	22	63	242	586	347	23	225	488	162	274	89	249	297	63	415
X (кристалличности)	7%					16%					30%				

Рассматривая вторую стадию, мы видим, что здесь процесс термодеструкции образца происходит в интервале температур от 420°C до 500°C, то есть гораздо выше первой стадии. Здесь можно сказать, что в процентном соотношении общая потеря массы наблюдается для термогравиметрических кривых 61/85/86 (таблица 1). В работе [3] авторов проявления тепловых особенностей веществ, таких как переход вещества, из одного агрегатного состояния в другое, начала потери молекулярной массы, при нагревании зависят от молекулы с высокой массой молекулы. Таким образом, в веществах, состоящих из макромолекул со сравнительно малой молекулярной массой тепловые процессы возникают благодаря понижению температуры.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что первая стадия процесса термодеструкции образца, основанная на измерениях в атмосфере воздуха, характеризует изменения в низкомолекулярной части вещества, а при дальнейшем нагреве температур от 420 - 500°C идет реакция разложения высокомолекулярных фаз. ПТФЭ матрица строится на образовании большого количества различных молекулярных фторуглеродных фрагментов политетрафторэтиленовой мембраны (таблица 2).

Таблица 2. Параметры обратной свёртки образцов ПТФЭ (фторопласт).

Тип образца / Параметры	Сухой	Водонасыщенный	Отработанный
T_1 °С	140	142	142,8
S_1	1,4	1,45	0,78
T_2 °С	172,6	176	-
S_2	7,5	0,98	-

Эксперимент показал, что результаты изменений свойств ПТФЭ (фторопласта), полученные при измерениях в атмосфере воздуха, аналогичны с работой в литературе [4], где авторы отмечают, что изменения свойств фторопласта зависят напрямую от стадийности термической деструкции. Всё же мы можем видеть на кривой ТГ, что особенность уменьшения массы водонасыщенного образца требует особого внимания при вариации аналогичного эффекта [5-6].

Таким образом, на основании проведенного эксперимента деструктивных изменений в активном слое политетрафторэтиленовой мембраны можно отметить, что в случае удаления боковых низкомолекулярных фрагментов из объема пленки политетрафторэтиленовой мембраны - уровень структурных изменений возрастает. Так же, можно сделать вывод о физической структуре аморфной фазы пленки политетрафторэтиленовой мембраны – она неоднородна и состоит из конденсированных веществ макромолекул с различной плотностью.

Список используемых источников.

1. Логвиненко, В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов / В.А. Логвиненко. - Новосибирск: Наука СО, 1982. - 128 с.
2. Бузник, В. М., Курявый В. Г. Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №. 3. – С. 131-139.
3. Pompe, G., Lappan U., Häußler L. Analysis of the influence of the polymerisation degree on the thermal properties of irradiation-modified poly (tetrafluoroethylene) // *Thermochimica acta*. – 2002. – Т. 391. – №. 1-2. – С. 257-269.
4. Мадорский, С. Л. Термическое разложение органических полимеров / С. Л. Мадорский, Д. Г. Вальковский, Я. С. Выгодский, С. П. Круковский // Мир, Москва, 1967. - С. 328.
5. Lazarev, S. I. Transformation of the Supermolecular Structure of Surface Layers in Composite Polyestersulphone and Polyestersulphone Ultrafiltration Membranes /S. I. Lazarev, Yu. M. Golovin, D. A. Rodionov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021.- Vol. 95, No. 10. - P. 2125–2131.
6. Lazarev, S. I. Thermal and X-Ray Structural Studies of Structural Changes in the Active Layer of Polytetrafluoroethylene Ultrafiltration Membranes /S. I. Lazarev, Yu. M. Golovin, D. A. Rodionov, O. A. Abonosimov, A. Yu. Selivanov // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2021.- Vol. 15, No. 5. - P. 947–953.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОНАСЫЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫМ МЕТОДОМ*

Хохлов П.А., Шестаков К.В., Лазарев С.И., Игнатов Н.Н.

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,
mig@tstu.ru*

Целью работы стало исследование влияния водонасыщения на структуру ионообменных мембран методом рентгеноструктурного анализа. Основными объектами исследования были образцы гетерогенных ионообменных мембран марок МК-40Л и МА-41П [1]. Были подготовлены по пять воздушно-сухих и водонасыщенных образцов каждой из мембран. Водонасыщение осуществляли в дистиллированной воде в течение суток. Исследования подготовленных образцов мембран проводили на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» с фокусировкой по Брэггу-Брентано в области углов 2Θ от 5 до 65°. Для построения дифрактограмм и определения структурных характеристик мембран полученные данные обрабатывали в программном пакете OriginPro 2019b.

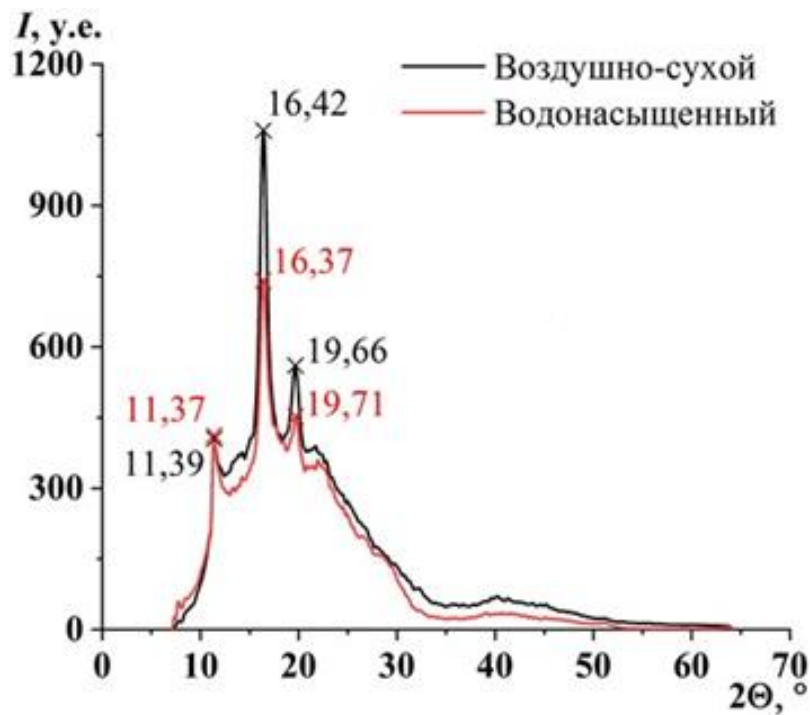
Расчет размеров кристаллитов и степени кристалличности (СК) исследуемых образцов мембран использовали выражения (1) и (2) [2, 3]:

$$L = \lambda(\beta \cos(0.5 \cdot 2\theta))^{-1}, \quad (1)$$

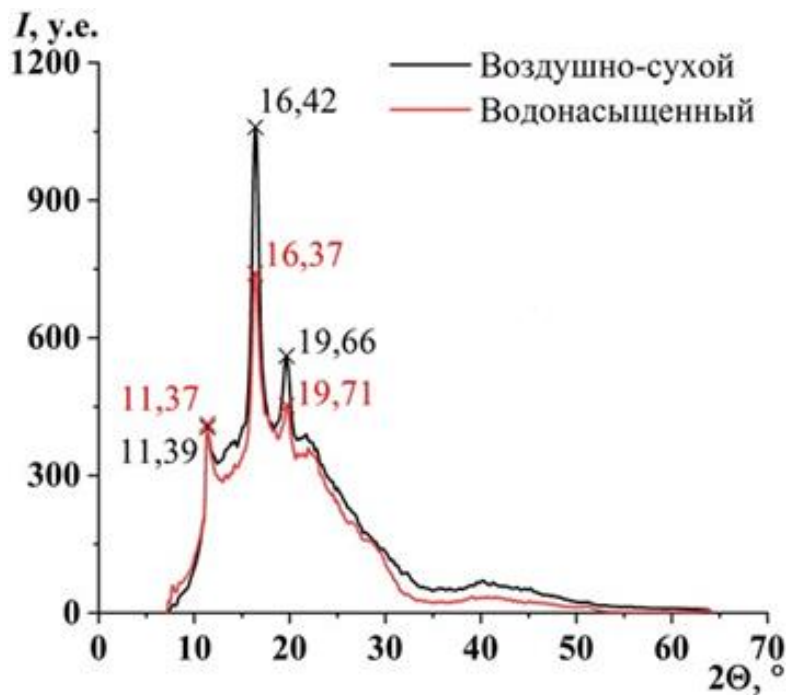
$$СК = I_{int}^k (I_{int}^k + I_{int}^a)^{-1}, \quad (2)$$

где L – размер кристаллита, нм; λ – длина волны излучения, нм; β – полуширина пика, °; 2θ – положение пика, °; I_{int}^k – интегральная интенсивность кристаллического пика, у.е.; I_{int}^a – интегральная интенсивность аморфного галло, у.е.

На полученных дифрактограммах для мембран МК-40Л (рис. 1а) и МА-41П (рис. 1б) были отмечены значения углов дифракции, при которых были зарегистрированы интенсивные пики. Для катионообменной мембраны было характерно наличие трех таких пиков как для воздушно-сухого (углы 2θ – 11.39°, 16.42° и 19.66°), так и для водонасыщенного (углы 2θ – 11.37°, 16.37° и 19.71°). Следует отметить, что положение дифракционных максимумов в результате процесса водонасыщения практически не изменяется. Сравнив интенсивности для обоих образцов мембран, было замечено, что интенсивность образца мембраны после водонасыщения ниже почти на всем диапазоне измеряемых углов кроме участка дифрактограммы до угла 2θ в 11.5°.



а



б

Рисунок 1. Дифрактограммы воздушно-сухого и водонасыщенного образцов мембраны МК-40Л (а) и МА-41П (б).

На дифрактограмме обоих образцов анионообменной мембраны зафиксировано по четыре интенсивных пика – при углах 7.88° , 11.38° , 16.48° и 19.65° для воздушно-сухого и углах 7.83° , 11.42° , 16.23° и 19.38° для водонасыщенного. На дифрактограмме мембраны МА-41П после водонасыщения наблюдалось большее смещение положения пиков по сравнению с мембраной МК-40Л, но в целом смещение положения пиков так же было незначительным. Изменение интенсивности было существенным, но при

этом оно было кардинально противоположно тому, какое было характерно для катионообменной мембраны.

Значения СК (35.86% и 41.69% для воздушного-сухого и водонасыщенного образцов мембраны МК-40Л и соответственно 35.35% и 29.48% для образцов мембраны МА-41П) позволили сделать вывод о том, что водонасыщение по-разному повлияло на мембраны. Для катионообменной мембраны МК-40Л было характерно повышение СК на 5.83%, а для анионообменной мембраны МА-41П, наоборот, понижение СК на 5.87%. Размеры кристаллитов распределились в диапазоне 0.23-1.2 нм для обеих марок мембран, при этом присутствуют небольшая разница в размерах кристаллитов, характерных для малоинтенсивных пиков.

В результате выполненных исследований можно сделать вывод, что в процессе водонасыщения ионообменных мембран МК-40Л и МА-41П молекулы воды из-за капиллярного эффекта проникают в микропоровое пространство полимера и производят расклинивающее действие за счет гидрофобности ионообменного материала. Структура материала мембран изменяется, и это влияет на транспортные характеристики мембран и их производительность.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90024*

Список используемых источников.

1. Инновационное предприятие ЩЕКИНОАЗОТ: Сайт «ООО «Инновационное Предприятие «Щекиноазот». [Электронный ресурс]. URL: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany/> (Дата обращения 29.10.2021).
2. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА. 1999. 628 с.
3. Мартынов М.А., Вылежанина К.А. Рентгенография полимеров. М.: Химия. 1972. 98 с.

ВЛИЯНИЕ ПУЛЬСАЦИИ ДАВЛЕНИЯ РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ БЕЛОФОРОВ

Абызов М.А., Вязовов С.А.

*ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,
г. Тамбов, kvsa@mail.ru*

В современном мире мембранные технологии применяются как для очистки воды, так и для разделения растворов солей в разных отраслях промышленности [1]. При производстве оптических отбеливателей, получается большое количество промышленных белофоросодержащих сточных вод, которые для дальнейшего использования должны быть очищены и сконцентрированы [2, 3]. Для выбора оптимальных условий проведения процесса мембранного концентрирования и последующей разработки новой технологической схемы, необходимо исследовать кинетические характеристики мембранного процесса и влияние на них различных факторов.

Важнейшей характеристикой мембранного процесса концентрирования является коэффициента задержания. Изучение данной кинетической характеристики мембран проводилось на экспериментальной обратноосмотической установке, представленной на рис. 1. Основным рабочим элементом экспериментальной обратноосмотической установки служит плоскокамерная ячейка 4. Из ёмкости 1, через систему трубопроводов с регулирующими вентилями, раствор под давлением, создаваемым плунжерным насосом НД 100/63 3, поступает в камеру концентрирования плоскокамерной ячейки 4. Частично разделенный раствор, пройдя вентиль 13, ячейку 4, вентиль 5 и ротаметр 6, возвращаются обратно в ёмкость 1. Давление раствора в установке обеспечивается с помощью образцовых манометров 10 и 11, и для контроля и регулирования давления - электроконтактный манометр 12. Для исследования влияния пульсации давления раствора на процесс концентрирования в плоскокамерной ячейки 4 предусмотрен датчик ЛХ-409 18, крейтовая система сбора данных с датчиков и управления LTC-002 19, ПЭВМ 17. Для поддержания в установке заданной температуры предусмотрены водяной термостат 16, для измерения температуры термопара 15, потенциометр 14.

Пермеат, образующийся в процессе мембранного концентрирования, собирается в ёмкость 2. Регулирование давления осуществляется с помощью вентиля 5 и вентиля 9. Для создания в системе пульсации давления раствора и варьировании величины пульсаций давления в установке находится система ресиверов 7 и 20, цилиндрические сосуды объемом $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, предварительно заполненные сжатым воздухом с помощью компрессора 8, до давления 10...40 % от рабочего.

Значение коэффициента задержания K рассчитывается по формуле:

$$K = 1 - (C_{\text{пер}} / C_{\text{исх}}) \quad (1)$$

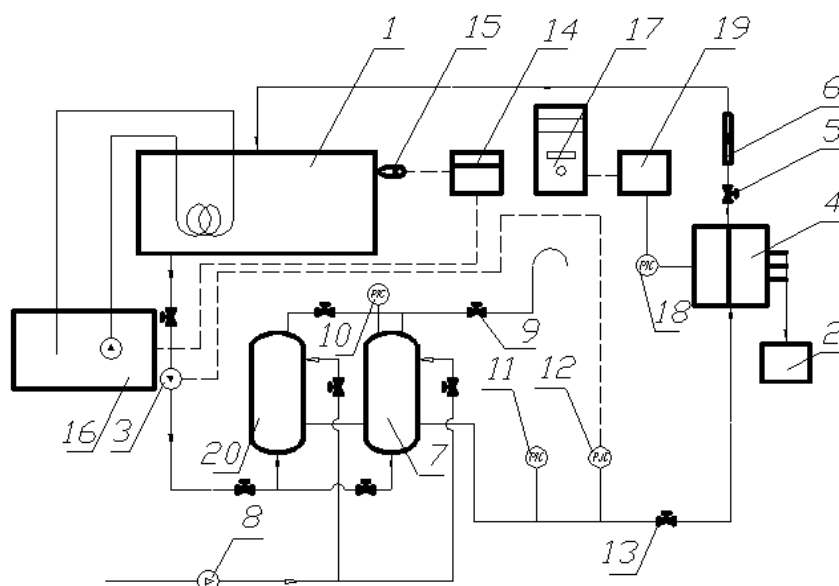


Рисунок 1. Схема экспериментальной обратноосмотической установки.

Исследования коэффициента задержания происходило при варьировании внешних факторов (давления, концентрации) на процесс концентрирования. В качестве объектов исследования были промышленные мембраны ESPA-1, МГА-95П, ОПМ-КМ производства ООО «Владипор» г. Владимир, промышленные растворы процесса получения полупродуктов в производстве оптических отбеливателей КД-2 и ОБ-жидкий на промышленных объектах ПАО «Пигмент» г. Тамбов, концентрация белофоров 20,9; 45; 65,8 кг/м³ Результаты обработки экспериментальных значений представлены на рис. 2 (а, б).

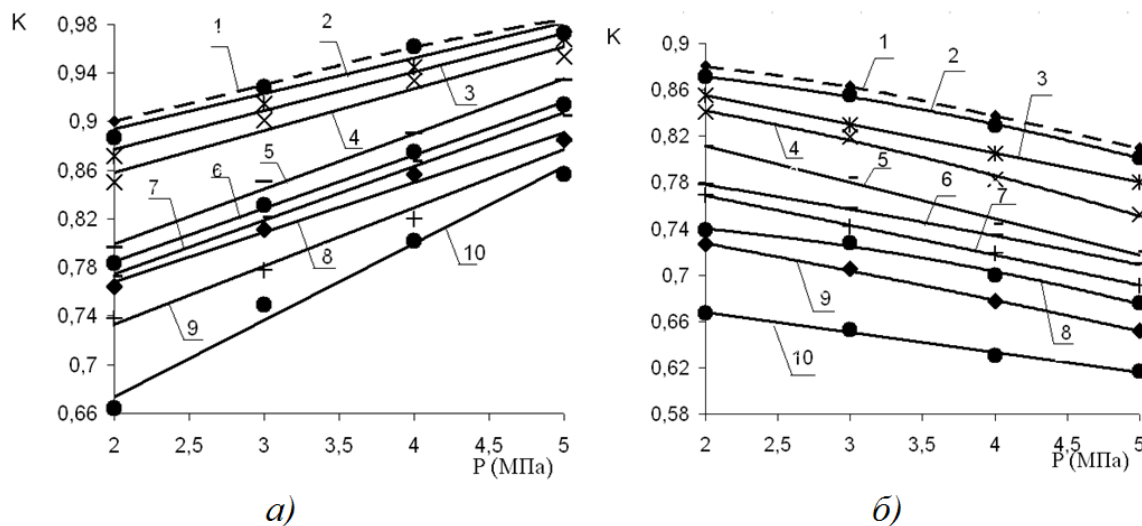


Рисунок 2. Значения коэффициента задержания мембран в зависимости от рабочего давления и исходной концентрации растворов оптических отбеливателей: а – ОБ-жидкий; б – КД-2; Экспериментальные данные: ESPA-1, 2 – $C_{\text{исх}} = 20,9$ кг/м³, 3 – $C_{\text{исх}} = 45$ кг/м³, 4 – $C_{\text{исх}} = 65,8$ кг/м³; ОПМ-КМ, 5 – $C_{\text{исх}} = 20,9$ кг/м³, 6 – $C_{\text{исх}} = 45$ кг/м³, 7 – $C_{\text{исх}} = 65,8$ кг/м³; МГА-95П, 8 – $C_{\text{исх}} = 20,9$ кг/м³, 9 – $C_{\text{исх}} = 45$ кг/м³, 10 – $C_{\text{исх}} = 65,8$ кг/м³. Расчетные данные: ESPA-1, 1 – $C_{\text{исх}} = 20,9$ кг/м³

Выявлены следующие закономерности: с увеличением величины давления происходит увеличение коэффициента задержания мембран для всех исследованных типов мембран, что объясняется следствием преобладания конвективного механизма переноса, являющемся основной движущей силой процесса [1].

Коэффициент задержания мембран k рассчитывался с помощью модифицированной формулы, полученной посредством преобразований, на основе предложенной Б.В. Дерягиным, Н.В. Чураевым, Г.А. Мартыновым, В.М. Старовым [1]:

$$k = 1 - \frac{\Delta\mu}{1 + \left(\frac{1}{k_p k_1} - 1\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{G h k_p k_2}{P_d}\right) \right] \exp\left(-\frac{G 0,0002 k_3}{P \sqrt{w}}\right)}, \quad (2)$$

где k_1, k_2, k_3 – коэффициенты, находящиеся в зависимости от типа исследуемого раствора и вида обратноосмотической мембраны; k_p – коэффициент распределения; $\Delta\mu$ – коэффициент, для учёта влияния наложения поля пульсации давления раствора на коэффициент задержания мембраны.

Значения коэффициентов k_1, k_2, k_3 полученные в результате обработки экспериментальных данных представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты k_1, k_2, k_3 .

Исследуемая мембрана	Исследуемый Раствор	k_1	k_2	k_3
МГА-95П	ОБ-жидкий	$0,68 \cdot 10^{-3}$	0,058289	1,111142
ESPA-1		$9,64 \cdot 10^{-6}$	$1,3969 \cdot 10^{-5}$	0,539192
ОПМ-КМ		$6,09 \cdot 10^{-3}$	0,008975	0,488309
МГА-95П	КД-2	0,351655	3,01350775	2,5401120
ESPA-1		0,154655	0,3563805	1,3883424
ОПМ-КМ		$8,74 \cdot 10^{-6}$	$1,8423 \cdot 10^{-5}$	0,8483523

Сравнение экспериментальных значений с расчетными данными показало совпадение с погрешностью не превышающей 10%.

Список используемых источников.

1. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию [Текст] / М. Мулдер; Пер. с англ. – М.: Мир, 1999.– 513с., ил.
2. Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования [Текст] / Б.Е. Рябчиков – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328с.
3. Субочева, М.Ю. Экологические аспекты снижения стоков в производстве органических пигментов [Текст] / М.Ю Субочева // В сборнике: экологические проблемы промышленно развитых и ресурсодобывающих регионов: пути решения сборник трудов Всероссийской молодежной научно-практической конференции. – 2016. – С. 70–75.

ТРЕХКАМЕРНАЯ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННАЯ УСТАНОВКА*

Родионов Д.А., Лазарев С.И., Родионова Л.В.

*Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов
dmitriy_rodionof@mail.ru*

Неотъемлемой частью электробаромембранных процессов при очистке или концентрировании технологических растворов являются электродиффузионные процессы. На этапе выбора мембранных элементов важно определить наиболее оптимальные параметры электробаромембранного концентрирования или очистки, например, вольтамперные характеристики, температура исходного раствора. Для поиска этих параметров чаще всего применяют менее габаритные установки, по сравнению с установками для определения удельного выходного потока и коэффициента задержания [1-3]. Отличительной особенностью электродиффузионных и диффузионных установок является то, что они работают без трансмембранного давления, а процессы протекают за счет разницы концентраций по разные стороны от мембран или за счет наложения электрического потенциала.

Для определения электродиффузионной проницаемости мембранных элементов, работающих при различных условиях, была разработана и сконструирована трехкамерная установка. Общий вид и схема трехкамерной электродиффузионной установки представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.



Рисунок 1. Общий вид трехкамерной электродиффузионной установки.

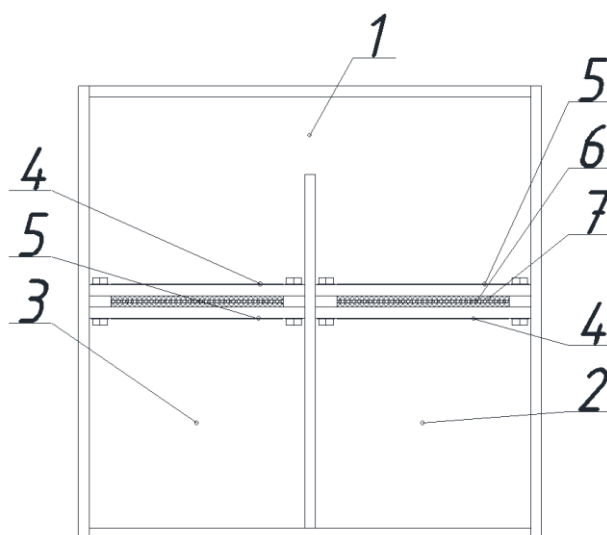


Рисунок 2. Схема трехкамерной электродиффузионной установки: 1 – камера для исходного раствора; 2 - катодная камера; 3 – анодная камера; 4 – катод; 5 – анод; 6 – мембрана; 7 – проставка с отверстиями.

Трехкамерная электродиффузионная установка выполнена из оргстекла толщиной 5 мм и работает следующим образом: в большую емкость (1) заливается исходный раствор, в 2 малые катодные и анодные камеры (2, 3) заливается дистиллированная вода, в ячейки устанавливаются мембранные элементы (6) через проставку с отверстиями (7) и по обе стороны от мембраны устанавливаются разноименные электроды (4, 5). При такой работе установка по своему принципу будет приближена к установкам для определения выходного удельного потока и коэффициента задержания, что положительно повлияет на определение параметров, при которых процесс очистки или концентрирования технологических растворов будет протекать значительно лучше. Расчет коэффициента электродиффузионной проницаемости будет проводиться по уравнению 1.

$$P_{эд} = \frac{M}{F_m \cdot \tau \cdot i} \quad (1)$$

где, М – масса проницаемого вещества, кг; F_m – рабочая площадь мембраны, m^2 ; τ – время экспериментальных исследований, с; i – плотность тока, A/m^2 .

Экспериментальные данные, полученные на трехкамерной электродиффузионной установке, повлияют на точность результатов дальнейших экспериментов, что, в свою очередь, окажет положительное влияние на экспериментальные исследования удельного выходного потока и коэффициента задержания.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–38–90036.*

Список используемых источников.

1. Ультрафильтрационная установка для концентрирования молочной сыворотки / Д. А. Родионов, С. И. Лазарев, Е. В. Эккерт, К. К. Полянский //

Сыроделие и маслоделие. – 2020. – № 1. – С. 40-41. – DOI 10.31515/2073-4018-2020-1-40-41.

2. Родионов, Д. А. Кинетические характеристики ультрафильтрационного разделения подсырной сыворотки / Д. А. Родионов, С. И. Лазарев, К. К. Полянский // Сыроделие и маслоделие. – 2020. – № 6. – С. 46-47. – DOI 10.31515/2073-4018-2020-6-46-47.

3. Mass Transfer Coefficients in Electrochemical Membrane Process of Iron, Magnesium and Manganese Ions Extraction from Technological Solutions Complicated by Concentration Polarization / O. A. Abonosimov, S. I. Lazarev, A. A. Arzamastsev [et al.] // Chemical and Petroleum Engineering. – 2021. – Vol. 56. – No 9-10. – P. 691-698. – DOI 10.1007/s10556-021-00829-9.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИИ ПРОМЫВОЧНЫХ ВОД

Михайлин М.И., Хорохорина И.В., Лазарев С.И.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

В микроэлектронной промышленности для ответственных операций требуется большое количество очищенной воды определенного качества. Для получения очищенной воды заданного качества зачастую используют метод дистилляции. Основными недостатками дистилляции являются: высокие энергетические затраты, громоздкое оборудование, низкая производительность по чистой воде, а также, вероятно, попадание примесей из исходной воды. Одним из перспективных методов электробаромембранной технологии, пришедшим на замену дистилляции, является электродеионизация. Метод электродеионизации позволяет повысить класс очищенной воды до сверхчистой и увеличить объемы производимой воды с уменьшением габаритов оборудования. В данной работе проведено исследование вольт-амперных характеристик и зависимости концентрации от плотности тока процесса электродеионизации.

Исследование проводилось на модельном растворе, имитирующем промывочные воды ПАО «Электроприбор».

Эксперимент проводился на лабораторной установке электродеионизации, представленной на рисунке 1.

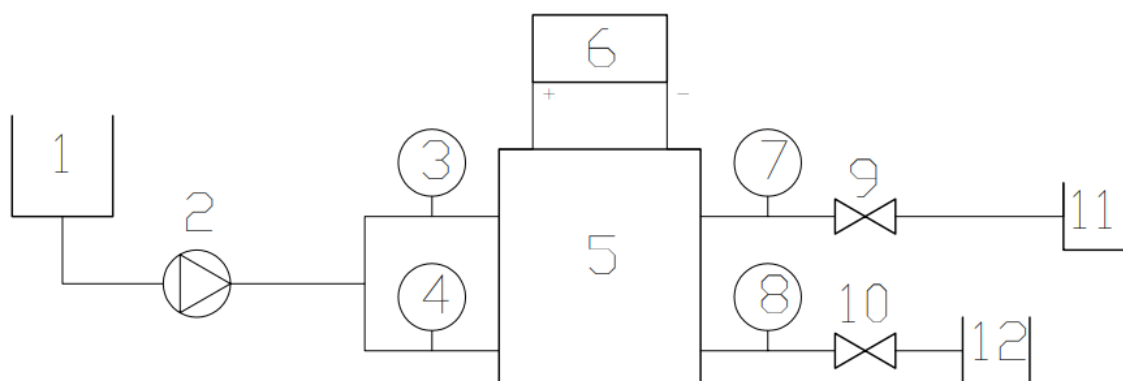


Рисунок 1. Схема установки электродеионизации.

Установка электродеионизации состоит из емкости 1 для исходного раствора, насоса 2, подающего раствор в магистраль, где поток раздваивается и подается в различные камеры при помощи регулируемых расходомеров 3 и 4 выставляется необходимые потоки, поступающие в электродеионизационный

модуль 5, на клеммы которого от источника питания 6 подается постоянный электрический ток. В модуле электродеионизации под воздействием электрического тока исходный раствор разделяется на дилуат и концентрат. На выходе из аппарата установлены манометры 7, 8 и дроссели 9, 10, позволяющие регулировать давление на выходе из модуля. Полученный дилуат и концентрат собирается в соответствующие емкости 11 и 12.

Модуль электродеионизации представлен на рисунке 2 и состоит из катодной крышки 1, закрепленного на ней титанового анода 2, последовательно расположенных ячеек концентрата и дилуата 3 и 4 соответственно, катодной крышки 5 и расположенным на ней катодом из нержавеющей стали 6.

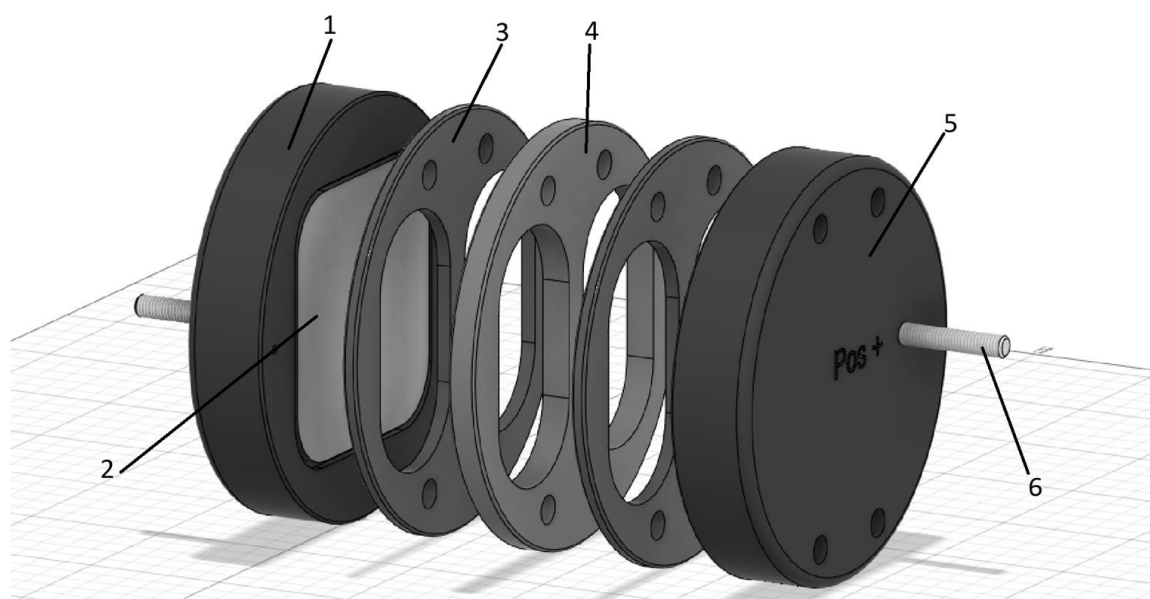


Рисунок 2. Схема модуля электродеионизации.

В эксперименте полость внутри ячеек была заполнена смесью ионообменных смол в соотношении 40% катионита Purolite C100 и 60% анионита Purolite A400. Между ячейками располагались ионообменные мембраны, со стороны анода мембрана МА-41П, со стороны катода мембрана МК-40.

Для эксперимента были подготовлены ионообменные мембраны, а именно было проведено набухание и активация мембран, по следующей методике:

1. Мембраны были выложены в емкость, после чего залиты 20% раствором хлорида натрия и выдержаны в растворе с постоянным перемешиванием в течение 24 часов;
2. Промыты деионизованной водой;
3. После замочены в 4% растворе гидроксида натрия в течение 24 часов при постоянном перемешивании раствора;
4. Промыты деионизованной водой до электропроводности промывочной воды 5-7 мкСм/см;
5. Замочены в 5% растворе соляной кислоты в течении 24 часов при постоянном перемешивании;

6. Промыты деионизованной водой до электропроводности промывочной воды 1-2 мкСм/см;

7. Далее мембраны были замочены в 20% растворе хлорида натрия на 24 часа при постоянном перемешивании.

На рисунке 3 представлена диаграмма зависимости плотности тока от напряжения.

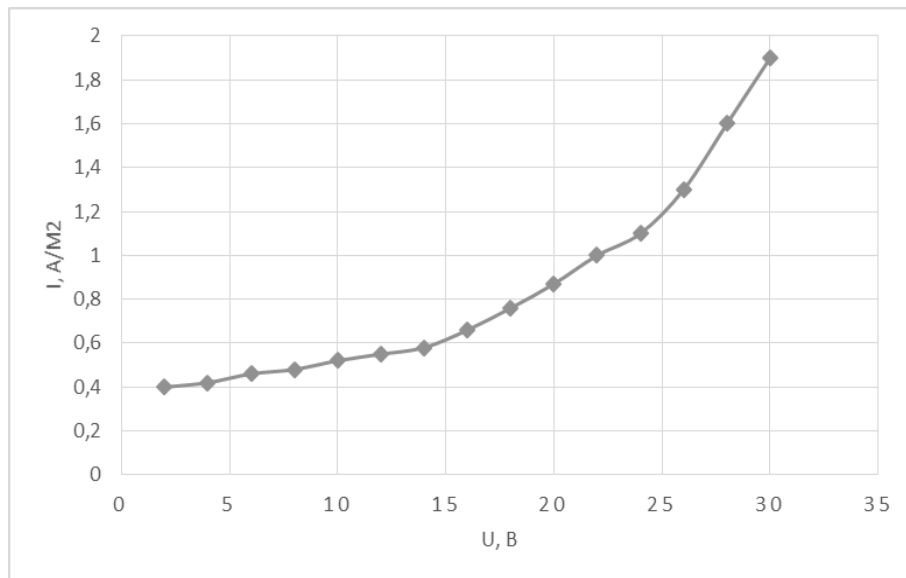


Рисунок 3. График зависимости плотности тока от напряжения.

Из графиков видно, что даже при низком уровне напряжения плотность тока растет. Обусловлено это тем, что в отсеке дилуата образуются ионы H^+ и OH^- . С повышением напряжения значительно увеличивается количество ионов H^+ и OH^- , что приводит к интенсивному росту плотности тока.

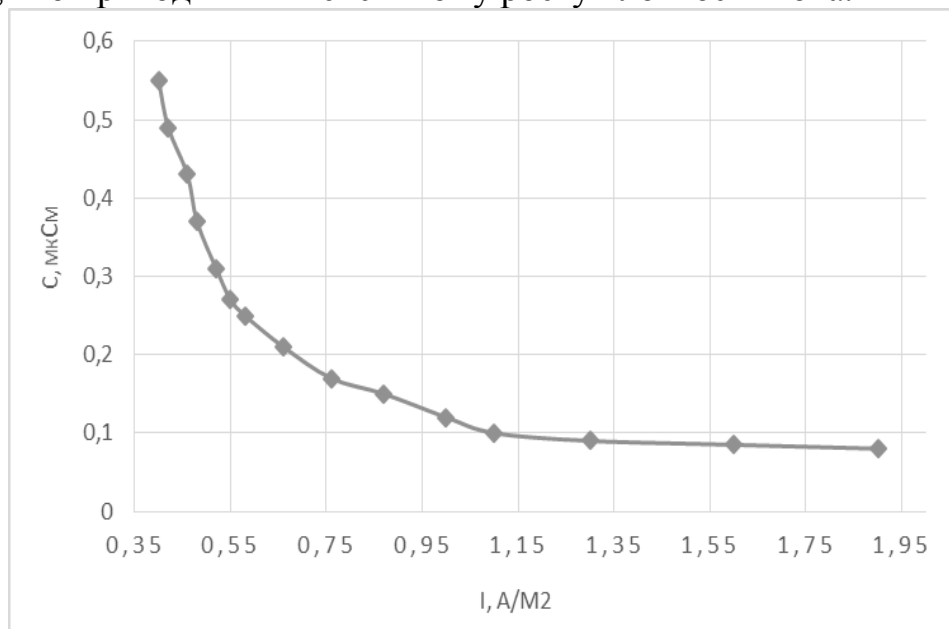


Рисунок 4. График зависимости концентрации от плотности тока.

График зависимости концентрации от плотности тока представленный на рисунке 4 можно разделить на 2 условные зоны:

1) с плотностью тока от 0,4 А/м² до 1 А/м², на данном участке концентрация дилуата значительно падает;

2) с плотностью тока от 1 А/м² до 1,9 А/м², на данном участке концентрация в двух каналах имеет тенденцию к стагнации.

На основании проведённого исследования можно сделать следующие выводы, повышение напряжения на модуле электродеионизации увеличивает эффективность регенерации ионообменной смолы, что приводит к снижению загрязняющих веществ в дилуате.

Список используемых источников.

1. Jianyou Wang, Shichang Wang, Manrong Jin. A study of the electrodeionization process — high-purity water production with a RO/EDI system Desalination, V 132, 2000, P 349-352.

2. Д. Н. Коновалов, С. В. Ковалев, С. И. Лазарев, П. Луа, П. Н. Бернацкий, В. Д. Прохоренков Вольт-амперные и омические характеристики электромембранной очистки гальванических стоков от ионов nh_4^+ , zn^{2+} , no_3^- , so_4^{2-} , po_4^{3-} . Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. 2019.

3. Kamel-Eddine Bouhidel, Aicha Lakehal. Influence of voltage and flow rate on electrodeionization (EDI) process efficiency. Presented at the International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), Seoul, Korea, 21–26 August 2005.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ВЕЛИЧИНЫ ПЛОТНОСТИ ТОКА ПРИ НАНЕСЕНИИ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Рыбина А.А., Чеботарев П.А., Осетров А.Ю., Зарапина И.В.

*Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов
ksanset@list.ru*

Коррозия металлов имеет немаловажное значение в ряду причин, усугубляющих экологических, научно-технических и экономических проблем [1]. Одним из важнейших способов защиты металлоизделий от коррозии является нанесение защитных покрытий, в частности, металлических [2].

Цель работы заключается в определении влияния плотности тока на выход никеля по току при нанесении никелевого покрытия на сталь и при никелировании стальной поверхности, покрытой медью. Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи: подобрать состав электролитов никелирования и меднения; определить оптимальную величину плотности тока при нанесении никеля на поверхность стали; определить оптимальную величину плотности тока при нанесении никеля на медную поверхность.

При никелировании используются как кислые, так и щелочные электролиты. Наибольшее применение в промышленности нашли сернокислые электролиты [2]. Нами был выбран следующий состав электролита (таблица 1).

Таблица 1. Состав электролита для никелирования.

Компоненты	Состав электролита (г/л)
Сернокислый никель	150
Сернокислый натрий	60...80
Хлористый никель	30...40
Борная кислота	25...40

Определяли рН приготовленного раствора, его величина должна быть 5,2...5,8. В качестве блескообразующей добавки вносили 3%-ный раствор перекиси водорода в количестве 2 мл/л, после чего раствор отстаивали в течение 12 ч.

Был выбран следующий состав раствора электролита для меднения: медный купорос (200 г/л) и серная кислота (25 мл/л).

В проведенных исследованиях мы определяли влияние плотности тока при проведении процесса никелирования на выход никеля по току и, соответственно, на качественные характеристики покрытий – их внешний вид и толщину.

По отношению к стали никель является катодным покрытием. Исходные образцы стали Ст20 подвергались механической очистке, химическому травлению, обезжириванию и помещались в гальваническую ванну,

наполненную комплексным электролитом. Процесс никелирования длился 30 минут при различных значениях силы тока. По результатам экспериментов на поверхности стали сформировались равномерные матовые покрытия с характерным серебристым цветом.

В качестве основного параметра было предложено провести подбор величины плотности тока. Для расчета оптимальных условий по величине плотности тока применяли следующую формулу:

$$\eta = \Delta m 100 / Itk$$

где I – сила тока, А; t – время осаждения электрического покрытия, ч; k – электрохимический эквивалент наносимого металла, г/(А·ч) (для Ni – 1,095; для Cu – 1,188); η – выход металла по току, %.

Одним из основных количественных параметров получаемого металлического покрытия является его толщина, которая, в том числе, определяет его защитную эффективность. Толщину защитного покрытия можно рассчитать по формуле:

$$h = itkL\eta/\rho$$

где h – толщина металлического покрытия, мкм; i – плотность тока, А/см²; ρ – плотность наносимого металла, г/см³ (для Ni – 8,9; для Cu – 8,93); коэффициент пересчета $L = 10^2$.

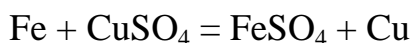
Полученные результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость выхода никеля по току и толщины покрытия от силы тока при никелировании стальной поверхности.

№ серии	Δm , г	I , А	η , %	h , мкм
1	0,074	0,15	90,90	83,96
2	0,117	0,22	97,13	131,47
3	0,155	0,29	96,03	173,99

По данным таблицы 2 видно, что максимальное значение выхода никеля по току наблюдается при силе тока 0,22 А, что соответствует плотности тока 0,015 А/см². Следует отметить рост толщины металлического покрытия с увеличением силы тока. В третьей серии образцов наблюдалась максимальная величина толщины покрытия, однако величина η ниже, чем у образцов из серии 2. Можно сделать предположение, что, несмотря на высокое значение толщины покрытия образцов, его качество хуже, и скорее всего в покрытии может находиться большое количество микропор.

Далее наносили на поверхность стали комплексное металлическое покрытие из меди и никеля. В первую очередь необходимо было определиться со способом нанесения медного покрытия на поверхность стали. Самым простым методом является химический способ, основанный на реакции замещения:



Эксперимент показал, что в этом случае качество покрытия очень сильно зависит от способа предварительной подготовки поверхности металла.

Полученные нами покрытия были рыхлыми и не держались на стальной поверхности. Поэтому наносили медь гальваническим способом в электролите, который был указан ранее. В данном случае также возник ряд проблемных вопросов, который необходимо было решить.

Важно было подобрать эффективную величину силы тока для получения равномерного покрытия. Была проведена серия предварительных испытаний, для решения этой задачи, по результатам которой было показано, что достаточно качественное медное покрытие получается при величине плотности тока в $0,00068 \text{ А/см}^2$.

На полученное медное покрытие в дальнейшем наносили никель. Следует отметить, что в данном случае никель является анодным металлическим покрытием. Результаты эффективности процесса представлены в таблице 3.

Таблица 3. Зависимость выхода никеля по току и толщине покрытия от силы тока при никелировании стальной поверхности, покрытой медью.

№ серии	Δm , г	I , А	η , %	h , мкм
4	0,047	0,15	56,43	52,53
5	0,088	0,22	73,56	99,55
6	0,139	0,29	87,61	156,30

По полученным данным можно сказать о том, что и максимальное значение выхода никеля по току и максимальное значение толщины показано при ведении процесса под силой тока в $0,29 \text{ А}$, что соответствует плотности тока $0,02 \text{ А/см}^2$.

Список используемых источников.

1. Янин Е.П. Коррозия как источник загрязнения окружающей среды. – М.: НП «АРСО», 2020. – 112 с.
2. Ямпольский А.М. Меднение и никелирование. – Л.: Машиностроение, 1977. – 112 с.
3. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. – Введ. 1986-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 105 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА И ИСПЫТАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА

Гордеева Д.А., Макеев П.В.

*ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»,
г. Тамбов, Российская Федерация*

Полистирол получают полимеризацией мономерного стирола. Стирол - это жидкий углеводород, известный своей невероятной способностью подвергаться полимеризации - процессу, в котором отдельные молекулы реагируют друг с другом с образованием больших трехмерных сетей или полимерных цепей [2].

Стирол легко полимеризуется и сополимеризуется с большинством мономеров по радикальному и ионному механизмам. На воздухе стирол окисляется с образованием перекисей, инициирующих полимеризацию стирола, бензальдегида и формальдегида.

Стирол может полимеризоваться как по радикальному, так и по ионному механизмам. Полимер, получаемый полимеризацией по радикальному механизму, имеет атактическую структуру и является аморфным; полимер, получаемый ионнокоординационной полимеризацией, в зависимости от типа катализатора может быть аморфным или кристаллическим (изотактическим).

Аморфный полистирол получают разными способами – в блоке (в массе), эмульсии, суспензии или растворе в присутствии инициаторов, или без них (путем термической полимеризации).

Изотактический полистирол получают в присутствии стереоспецифических катализаторов Циглера-Натта. В процессе переработки при нагревании выше температуре плавления (около 250 °С) изотактический полистирол необратимо переходит в аморфное состояние, что ограничивает его применение.

Наиболее перспективными промышленными методами получения полистирола является:

- 1) блочная полимеризация стирола с неполной конверсией мономера (непрерывный способ);
- 2) суспензионная полимеризация стирола (периодический способ);
- 3) блочно-суспензионная полимеризация стирола (периодический способ).

Блочная полимеризация стирола с полной конверсией мономера практически утратила свое значение в связи с малой интенсивностью процесса и получением полимера со свойствами не отвечающими современным требованиям.

В последнее время все большее значение приобретает суспензионная полимеризация стирола в аппаратах большой единичной мощности (100 м³ и

более). Эмульсионная полимеризация стирола находит в промышленности гораздо меньшее применение чем блочная, суспензионная и блочно-суспензионная.

Эмульсионный полистирол используется только для изготовления плиточных пенопластов конструкционного назначения, где требуется полимер с высокой молекулярной массой.

Процесс суспензионной полимеризации стирола обладает рядом преимуществ по сравнению с процессом блочной полимеризации. Благодаря наличию водной дисперсионной среды облегчается отвод тепла экзотермической реакции, что упрощает управление процессом и регулирование режима работы реактора. Проведение полимеризации стирола в суспензии обеспечивает возможность широкого варьирования условий процесса и получения большого ассортимента марок полистирола.

Недостатками процесса суспензионной полимеризации стирола является его много стадийность, наличие значительного количества сточных вод, требующих очистки, а также трудоемкость его перевода на непрерывную технологическую схему. В промышленности суспензионную полимеризацию стирола осуществляется только периодическим способом из-за низкой устойчивости суспензии.

Таким образом, получение полистирола является актуальной задачей.

На кафедре «Материалы и технологии» ФГБОУ ВО ТГТУ г.Тамбов ранее было разработано оборудование по получению биоразлагаемого материала и технология по созданию биоразлагаемых полимерных материалов на основе полистирола получаемого суспензионным способом.

В качестве катализаторов окисления использовались: Окись железа(III), оксид меди (II) и хлорид железа (III), которые могут ускорить деструкцию полимеров.

При введении в полистирол добавки Fe_2O_3 в количестве 1% получили мелкие гранулы красно-бордового цвета. При добавлении в количестве Fe_2O_3 0,5% получили мелкие гранулы светло-красного цвета. При добавлении Fe_2O_3 в количестве 0,1% получили мелкие гранулы светло розового цвета. При использовании добавки SiO_2 в количестве 1% получили гранулы полимера светло-серого цвета. Использование в качестве добавки $FeCl_3$ в количестве 4% к процессу синтеза полистирола позволяет получать мелкие гранулы светло-оранжевого цвета.

Для определения показателя текучести полученных материалов полимера использовали грузовой капиллярный вискозиметр ИИРТ-М(рисунок 1), который соответствует 11645-73 (стандарт СЭВ 896-78).

По ГОСТ 20282-86 показатель текучести расплава суспензионного полистирола: высший сорт 1,3 – 3,0, первый сорт 1,0 – 4,0

Результат проведения испытания записан в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные результаты оценки ПТР.

№	Материал	Вес нагрузки, кг	Температура, °С	Время снятия образцов, мин	ПТР, г/10 мин
1	ПС+молочная кислота	2,16	110	1	0,694
2	ПС+молочная кислота	2,16	110	1	0,986
3	ПС+глюкоза	2,16	110	1	1,638
4	ПС+глюкоза	2,16	110	1	1,1438

Из полученных данных можно сделать вывод, что полистирол получается низкомолекулярным. Молочная кислота вшилась больше, чем глюкоза, поэтому показатель текучести расплава меньше. Температура плавления ниже, чем у обычного полистирола. Хрупкость материала после обработки высокая, поэтому при дальнейших экспериментах следует добавлять при синтезе пластификаторы.

В дальнейшем планируется провести анализ устойчивости полимеров к микроорганизмам и окружающим факторам, т.е. исследования на разложение.

Список используемых источников.

1. Утилизация и переработка твёрдых бытовых отходов Клинков А.С., Беляев П.С., Однолько В.Г., Соколов М.В., Макеев П.В., Шашков И.В. Тамбов, 2015.
2. Переработка отходов полимерных материалов на валковошнековом агрегате Макеев П.В., Клинков А.С., Шашков И.В., Полушкин Д.Л. Известия Волгоградского государственного технического университета. 2013. Т. 6. № 1 (104). С. 119-123.
3. Утилизация полимерной тары и упаковки (Учебное пособие) Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В., Шашков И.В., Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. 64 с.
4. Макеев П.В., Клинков А.С., Шашков И.В., Однолько В.Г. Анализ эффективности разработанных технологий утилизации отходов термопластов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2011. Т. 17. № 4. С. 1002-1006.
5. Рециклинг и утилизация тары и упаковки / А.С. Клинков [и др. (Соколов М.В., Макеев П.В., Шашков И.В., Однолько В.Г.)]. - М-во образования и науки Российской Федерации, ГОУ ВПО "Тамбовский гос. технический ун-т". Тамбов, 2010.
6. Полушкин Д.Л., Клинков А.С., Соколов М.В., Шашков И.В. Новая технология вторичной переработки и утилизации пленочных полимерных материалов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2006. Т. 12. № 1. С. 76-82.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТА Ni-ГРФЕН ОТ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СООТНОШЕНИЯ АТОМОВ НИКЕЛЯ И УГЛЕРОДА: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ*

Сафина Л.Р.¹, Баимова Ю.А.²

*¹-Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа,
saflia@mail.ru;*

²-Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

На сегодняшний день были проведены многочисленные исследования нанокompозитов на основе наночастиц металлов и углеродных структур, таких как графен или углеродные нанотрубки [1, 2]. К параметрам, которые могут повлиять на механическое поведение, структуру и свойства, относятся тип армирования и матрицы, количественное содержание компонентов, наличие дефектов и т.д. В данной работе методом молекулярной динамики (МД) исследуется зависимость прочности композита Ni-графен от количественного соотношения атомов никеля и углерода.

Метод МД, используемый в данной работе, позволяет исследовать поведение достаточно больших структур на атомарном уровне, а также производить расчет всех необходимых механических характеристик. В численные эксперименты проводились в свободно распространяемом пакете МД моделирования LAMMPS. Одним из простых и при этом эффективных потенциалов межатомного взаимодействия является потенциал Морзе. Он широко применяется в моделировании различных материалов и соединений. Для описания взаимодействия атомов Ni-Ni были выбраны параметры, предложенные в работе [3]: $D_e = 0.4205$ eV, $\beta = 1.4199$ 1/Å и $R_e = 2.78$ Å. Взаимодействия атомов Ni-C описывались параметрами: $D_e = 0.433$ eV, $\beta = 3.244$ 1/Å и $R_e = 2.316$ Å, полученными методом *ab-initio* и предложенные в [4]. Модель с потенциалом Морзе позволяет получать реалистичные (наблюдаемые в эксперименте) равновесные формы структур. Взаимодействие между атомами углерода описывается потенциалом AIREBO.

В работе исследуются три структуры скомканного графена, содержащие разное количество атомов никеля. Для получения скомканного графена первым этапом из короткой УНТ (11,11) длиной 1,3 нм удаляется ряд атомов вдоль направления ее оси. После этого чешуйка графена, состоящая из 252 атомов углерода, заполняется наночастицами Ni разного размера, состоящие из 21, 47 и 78 атомов. Чешуйка графена заполненная наночастицами Ni произвольно поворачивается, и структурная единица повторяется четыре раза вдоль направлений x , y и z . Далее для удобства структуры, содержащие наночастицы Ni₂₁, Ni₄₇ и Ni₇₈, будут называться CG21, CG47 и CG78 соответственно. В табл.

1 показано общее количество атомов во всех структурах Ni-графен и соотношение между атомами углерода и никеля (N_{Ni}/N_C).

Таблица 1. Количество атомов в композите Ni-графен и соотношение между углеродом ($N_C = 252$) и атомами Ni (N_{Ni}).

Название композита	Общее количество атомов	N_{Ni}	N_{Ni}/N_C
CG21	17472	1344	0.083
CG47	19136	3008	0.186
CG78	21120	4992	0.309

Композитный материал получается путем выдержки структур при комнатной температуре с последующим гидростатическим сжатием до максимально возможных плотностей при 1000 К (Рис. 1). Ранее было показано, что для формирования прочного композита лучше использовать повышенные температуры с целью активации новых химических связей между чешуйками графена [5]. Постоянство температуры поддерживается термостатом Носе-Хувера.

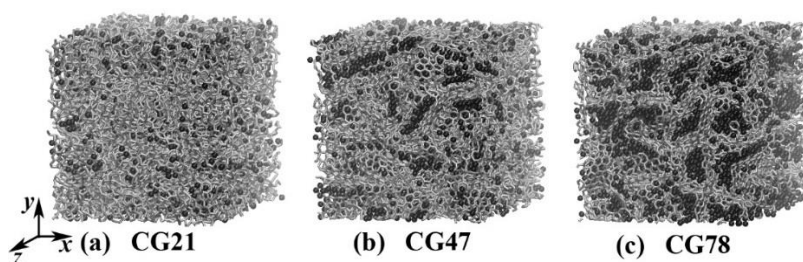


Рисунок 1. Композиты (a) CG21, (b) CG47 и (c) CG78 после гидростатического сжатия. Атомы углерода показаны серым цветом, а атомы никеля - черным.

После того как было проведено сжатие исходной рыхлой структуры, исследованы прочностные характеристики структур, что позволит установить был ли сформирован композитный материал в процессе сжатия. На рис. 2 показаны кривые после одноосного растяжения для композитов, полученных гидростатическим сжатием при 1000 К. Как видно, количество атомов никеля играет важную роль в прочности композита. Например, для CG21 наблюдается наибольшее растягивающее напряжение, примерно 188 ГПа, а для CG78 это значение в три раза ниже. С увеличением размера наночастиц Ni уменьшается прочность композита. Это можно объяснить тем, что в структуре CG21 перемешивание атомов углерода и никеля происходит легче вследствие малого размера и перехода наночастиц никеля в расплавленное состояние. В структуре с количеством атомов никеля 78 чешуйка графена плотно облегает наночастицу никеля, за счет чего деформирование структуры протекает намного тяжелее. Вследствие этого, появление новых химических связей, отвечающих за прочностные характеристики композита, затрудняются. Модуль Юнга композитов CG21, CG47 и CG78 приблизительно составил 230 ГПа, 228 ГПа и 156 ГПа соответственно.

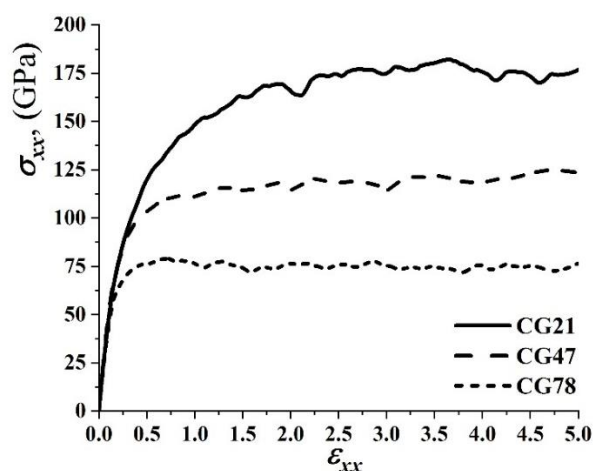


Рисунок 2. Зависимость напряжения от деформации при одноосном растяжении для всех трех структур, полученных гидростатическим сжатием при 1000 К.

В работе, методом МД исследована зависимость прочности композита Ni-графен от количественного соотношения атомов никеля и углерода. Прочность композита оценивается в испытании на одноосное растяжение. Установлено, что для получения наиболее прочного композитного материала лучше использовать небольшое количество атомов никеля (CG21), поскольку наночастицы внутри скомканного графена расплавляются и это облегчает процесс смешения атомов никеля и углерода.

**Авторы благодарят Российский Научный Фонд (грант № 20-72-10112).*

Список используемых источников.

1. Khisamov, R. Field electron emission from a copper-based composite reinforced with carbon nanotubes / R. Khisamov, K. Nazarov, P. Trinh, A. Nazarov, D. Phuong, and R. Mulyukov // Letters on Materials. – 2019. – V. 9. – P. 566–570.
2. Kurbanova, E. D. The comparative analysis of dependence on temperature of diffusion and strength characteristics of graphene reinforced al, ni and ti films. / E. D. Kurbanova, V. A. Polukhin, and A. E. Galashev. // Letters on Materials. – 2016. – V. 6. – P. 271–275.
3. Girifalco, L. A. Application of the Morse potential function to cubic metals. / L. A. Girifalco, V. G. Weizer // Physical Review. – 1959. – V. 114 – P. 687-690.
4. Katin, K.P. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending / K.P. Katin, V. S. Prudkovskiy, M. M. Maslov // Micro and Nano Letters. – 2018. – V. 13. – P. 160-164.
5. Safina, L.R., Ni–Graphene Composite Obtained by Pressure–Temperature Treatment: Atomistic Simulations. / Safina L.R., Baimova J.A., Krylova K.A., Murzaev R.T., Shcherbinin S.S., Mulyukov R.R. // Phys. Status Solidi RRL. – 2021. – P. 2100429.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОСодержащих кремний-углеродных пленок

Богущ И.Ю., Плуготаренко Н. К.

*Южный Федеральный Университет, Таганрог
bogush.inna61@gmail.com*

В настоящее время суперконденсаторам уделяется особое внимание в качестве передовых устройств хранения энергии. Суперконденсаторы - устройства, которые могут быть полностью заряжены или разряжены за считанные секунды, следовательно, они обеспечивают более высокую подачу или поглощение энергии, которые могут быть достигнуты за несколько секунд [1,2]. Предполагается, что благодаря высокой мощности и длительному сроку службы суперконденсаторы преодолеют ограничения обычных устройств хранения энергии [3].

Кремний углеродные пленки демонстрируют способность к накоплению энергии благодаря своей электропроводности, длительному сроку службы, высокой термической и химической стабильности в жестких физико-химических средах [4]. Электроды, изготовленные из кремний-углеродных пленок, могут обеспечить более высокую емкость за счет быстрой и обратимой окислительно-восстановительной реакции [5]. Так же кремний углеродные пленки могут быть модифицированы атомами металлов, для достижения улучшенных свойств электродов. Поэтому кремний углеродные пленки сегодня являются потенциальным электродным материалом при разработке суперконденсатора. А так как электроды являются одной из наиболее значимых частей суперконденсатора для достижения накопления заряда, чтобы изготовить эффективный суперконденсатор, важно иметь представление его характеристик на уровне устройства. Поэтому моделирование и исследование характеристик электродов представляют большой интерес.

Данная работа посвящена исследованию возможности применения закона Пейкерта для прогнозирования времени разряда электродов суперконденсаторов. В частности, было исследовано количество заряда, доставляемого электродом во время нескольких процессов разряда постоянным током. Одним из ключевых выводов является то, что доставленный заряд увеличивается, когда ток разряда уменьшается, что согласуется с законом Пейкерта. Для электродов суперконденсаторов закон Пейкерта применим из-за пористой структуры электрода [6,7].

Для проведения эксперимента, в качестве электродного материала, были исследованы кремний углеродные пленки, легированные никелем и марганцем, полученные на медной фольге методом электрохимического осаждения. Подробный процесс электрохимического осаждения описан в работе [8-10].

Разрядные характеристики электродов были получены методом гальваностатического циклирования. В зависимости от образца электрода устанавливается набор токов разряда от 1 мА до 20 мА. Исследование разрядных процессов проводилось с помощью потенциостата – гальваностата модели Р - 45 X (Россия). Полученные электрохимические характеристики кремний-углеродных пленок описаны в работе [11,12].

Закон Пейкерта [7], первоначально разработанный для свинцово-кислотных аккумуляторов, который в настоящее время может быть применим для различных систем хранения энергии [13], связывает доставленный заряд с разрядным током следующим образом:

$$Q = I^k t \quad (1)$$

где Q – доставляемый заряд, I – ток разряда, t – время разряда, k – постоянная Пейкерта, которая является безразмерной и эмпирической.

Этот эмпирический закон гласит, что доставленный заряд батареи зависит от разрядного тока: чем больше разрядный ток, тем меньше доставленный заряд, поскольку $k > 1$.

Таким образом, чтобы понять применяется закон Пейкерта для данных материалов, необходимо установить взаимосвязь между током разряда и доставляемым зарядом.

На рисунке 1 показана зависимость между доставляемым зарядом и током разряда.

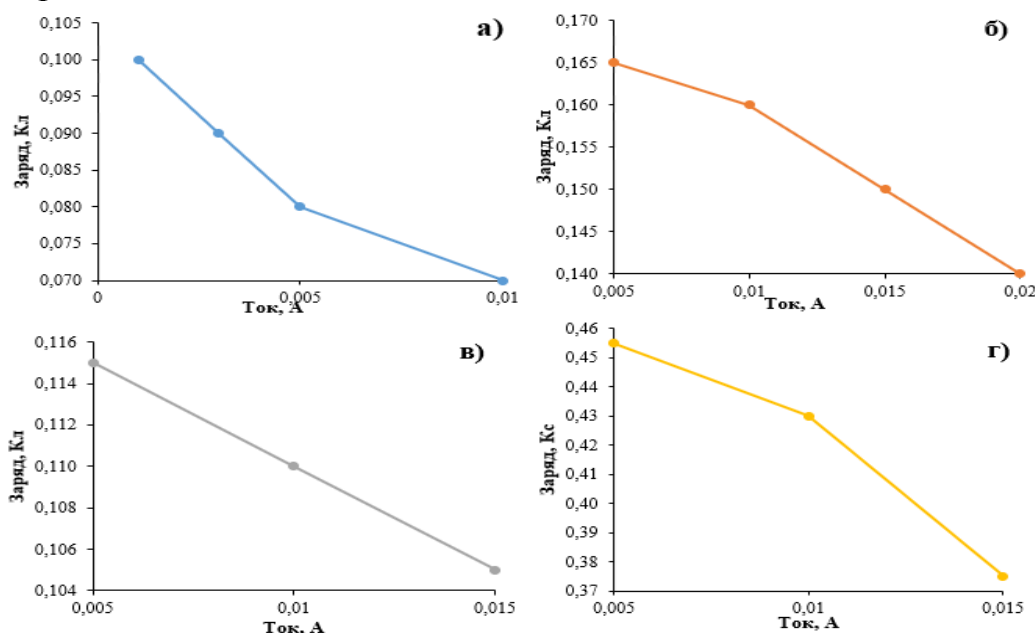


Рисунок 1. Соотношение между доставляемым зарядом и током разряда для образцов: а) Медь/CH₃OH/Ni б) Медь/C₂H₅OH/Ni в) Медь/CH₃OH/Mn г) Медь/C₂H₅OH/Mn.

Из рисунка 1 видно, что закон Пейкерта применяется, поскольку соотношение между доставляемым зарядом и током разряда одинаково для всех образцов: доставляемый заряд увеличивается при уменьшении разрядного тока. Данная закономерность понятна, она объясняется законами макрокинетики и может быть обусловлена совокупным воздействием трех аспектов физики электродов: структуры пористого электрода, перераспределения заряда и

саморазряда.

Из этого следует, что время разряда электродов можно предсказать с помощью уравнения 1. Для прогнозирования времени разряда электродов уравнение 1 переписывается следующим образом:

$$t = \frac{Q}{I^k} \quad (2)$$

На рисунке 2 показаны экспериментальное и спрогнозированное время разряда, определенное с помощью MS Excel. Коэффициент достоверности аппроксимации R^2 для всех случаев находился не ниже 0,99, что говорит о наилучшем соответствии спрогнозированных данных.

Полученные значения константы Пейкерта представлены в таблице 1.

Таблица 1. Определение константы Пейкерта для образцов электродов.

Образец	k	R^2
Медь/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ni}$	1,155	0,993
Медь/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Mn}$	1,114	0,9985
Медь/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Mn}$	1,081	0,9998
Медь/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Ni}$	1,166	0,9939

Значения k больше 1 указывают на то, что емкость будет уменьшаться по мере увеличения тока. Из таблицы можно увидеть, что постоянная Пейкерта у образцов, легированных никелем немного выше, это может указывать на то, что в данные типы электродов обладают более пористой структурой [2].

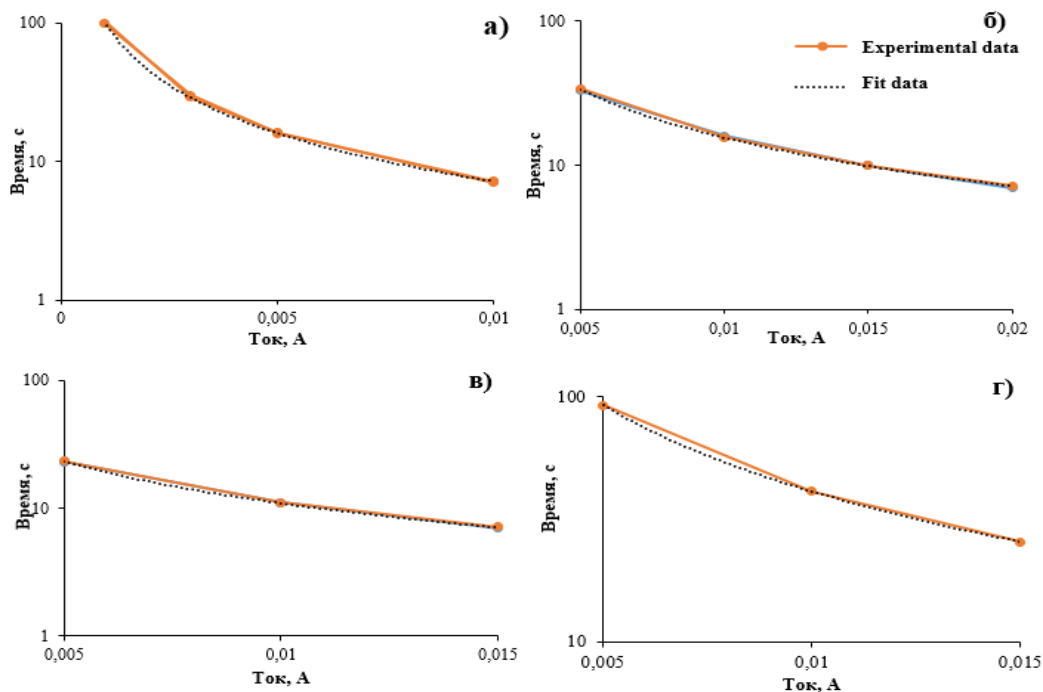


Рисунок 2. Экспериментальные и спрогнозированные кривые для образцов: а) Медь/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ni}$ б) Медь/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Ni}$ в) Медь/ $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Mn}$ г) Медь/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Mn}$.

Предложенный метод прогнозирования разрядных характеристик с помощью уравнения Пейкерта дает результаты, хорошо совпадающие с экспериментальными данными. Во всех случаях величина относительной

погрешности составляет не более 4 %, что, как правило, достаточно для практических расчетов.

Таким образом, мы предполагаем, что закон Пейкерта применим для электродов суперконденсаторов на основе кремний-углеродных структур.

Список используемых источников.

1. H. Yang, Analysis of supercapacitor charge redistribution through constant power experiments// IEEE Power & Energy Society General Meeting. 2017. P. 1.
2. J.R. Miller, P. Simon Materials Science—Electrochemical Capacitors for Energy Management // Science. 2008. V.321 – P. 651.
3. E. Frackowiak Carbon materials for supercapacitor application // Chem.Phys. 2007. V. 9. – P. 1774.
4. Ding X Z, Tay B K, Lau S P, Zhang P and Zeng X T Structural and mechanical properties of ti-containing diamond-like carbon films deposited by filtered cathodic vacuum arc // Thin Solid Films. 2002. V.408. – P. 183.
5. Xia Q X, Hui K S, Hui K N, Kim S D, Lim J H., Si Y C et al. Facile synthesis of manganese carbonate quantum dots/Ni(HCO₃)₂- MnCO₃ composites as advanced cathode materials for high energy density asymmetric supercapacitors // J. Mater. Chem. 2015. V. 2 – P. 22102.
6. H. Yang Estimation of supercapacitor charge capacity bounds considering charge redistribution //IEEE Trans. Power Electron. 2018. V.33. – P. 6980.
7. H. Yang Effects of supercapacitor physics on its charge capacity//IEEE Trans. Power Electron. 2019. V.34. – P. 646.
8. Grigoryev M.N., Myasoedova T.N., Mikhailova T.S. The electrochemical deposition of silicon-carbon thin films from organic solution // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1124. – P. 081043
9. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N. Grigoryev M. N. and Mikhailova T. S. Fabrication of Gas-Sensor Chips Based on Silicon–Carbon Films Obtained by Electrochemical Deposition // Chemosensors. 2019. V.7 –P.52
10. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N. Grigoryev M. N. and Mikhailova T. S. Electrochemical Deposition of Silicon-Carbon Films: A Study on the Nucleation and Growth Mechanism // Nanomaterials. 2019. V.9 –P.1754
11. N.K. Plugotarenko, T. N. Myasoedova, I. Y. Bogush The effect of the electrolyte concentration on the charge transfer at the electrolyte/silicon-carbon interface: Electrochemical impedance spectrometry study // Materials Science in Semiconductor Processing. 2021. V. 135 – P. 106121
12. Богущ, И. Ю. Исследование разрядных характеристик электродов суперконденсаторов на основе металлсодержащих кремний-углеродных пленок / И. Ю. Богущ, Н. К. Плуготаренко // Advances in Science and Technology : Сборник статей XXXVII международной научно-практической конференции, 2021 С. 62-64.
13. Н. Д. Кошель, С. Г. Ларионов, В. В. Матвеев Влияние скорости заряжения на электронное сопротивление системы NiOOH/Ni(OH)₂ // ЭОМ. 2013. №4.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ АТОМОВ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛОВ Ti, Al*

Полякова П.В.¹, Баимова Ю.А.²

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, polina.polyakowa@yandex.ru;

²Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
г. Уфа

В настоящее время перспективные направления исследования связаны с разработкой и широким применением *in-situ* композитов, которые представляют собой класс материалов, композитная структура которых образуется в процессе какой-либо обработки, а выпадение новых фаз происходит самопроизвольно. В работах [1-4] было показано, что одним из способов получения *in-situ* композитов является кручение под высоким давлением (КГД) с последующим отжигом. Интенсивная пластическая деформация приводит к уменьшению зерна до наноразмеров, ускоряет диффузию, влияя на формирование интерметаллидных фаз. В экспериментах исследовать особенности структурных и фазовых превращений не всегда возможно, именно поэтому исследователи в таком случае прибегают к использованию различных методов компьютерного моделирования, в частности к методу молекулярной динамики (МД).

В данной работе методом МД с использованием бесплатного программного пакета LAMMPS и потенциала, основанного на методе погруженного атома [5], исследована взаимная диффузия атомов на границе металлов алюминия (Al) и титана (Ti) под действием одноосного сжатия комбинированного с деформацией сдвига.

На рисунке 1 представлена исходная структура системы Al-Ti в перспективе. Размер кристаллов во всех направлениях выбран одинаковым, при этом Al имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку, а титан - гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ) с параметрами решетки соответственно $a_{Al} = 4,05 \text{ \AA}$, $a_{Ti} = 2,951 \text{ \AA}$ и $c_{Ti} = 4,697 \text{ \AA}$ соответственно. Подобная атомная структура формируется путем непосредственного объединения двух совершенных кристаллов. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях. Размеры кристаллитов металлов ($L_x = L_y = L_z \approx 100 \text{ \AA}$) выбраны таким образом, чтобы обеспечить периодические граничные условия и равновесие структуры. Расстояние между двумя кристаллами вычисляется по формуле $(a_1 + a_2)/2$, что составляет $3,5 \text{ \AA}$.

В системе поддерживалось постоянство температуры 300 К с помощью термостата Носе-Хувера. Для исследования влияния давления и сдвига на скорость диффузии в пограничном слое между металлами применяется одноосное сжатие в сочетании с деформацией сдвига.

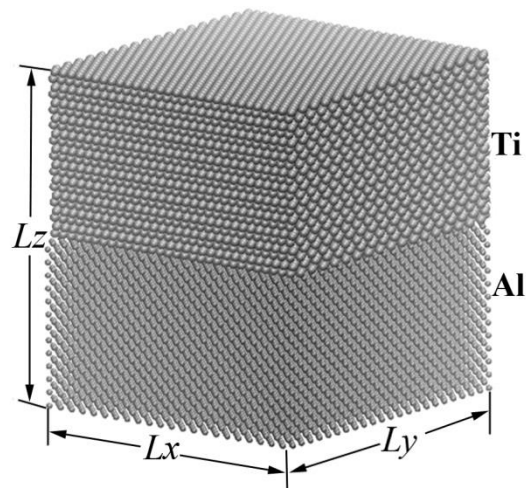


Рисунок 1. Исходная структура композита Ti-Al.

На рисунке 2 представлено распределение концентраций атомов Al и Ti на границе перешивания. Толщина слоя, в котором рассматривается взаимная диффузия атомов в процессе деформации, составляет 42 Å. Видно, что граница области смещения в титановой части образца движется быстрее, чем в алюминиевой: для Al-части композита наблюдается сдвиг 12 Å, а для Ti-части - только 4 Å. Это можно связать с разностью их атомных радиусов ($r_{Al} = 1,43$ Å, $r_{Ti} = 1,47$ Å), масс ($m_{Al} = 26,98$ г/моль, $m_{Ti} = 47,867$ г/моль) и температур плавления ($T_{Al} = 660,3$ °C, $T_{Ti} = 1668$ °C).

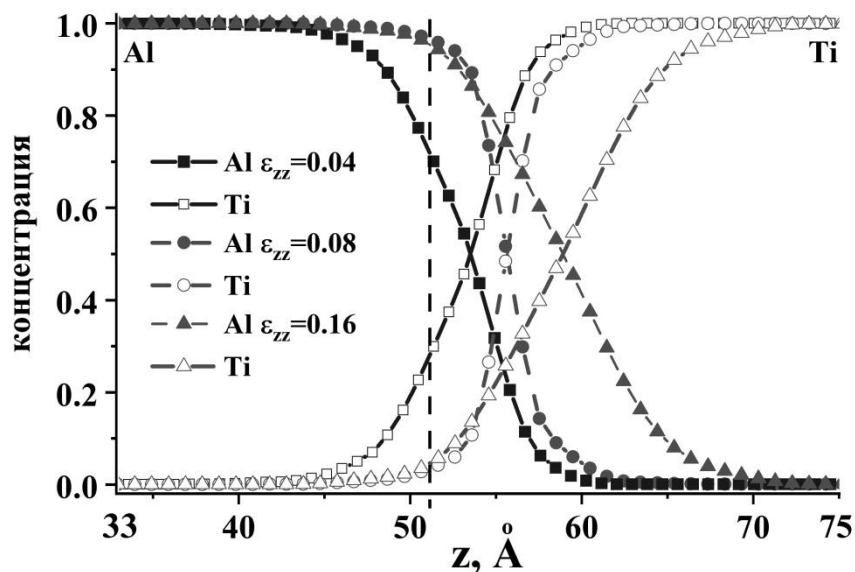


Рисунок 2. Концентрация атомов Ti и Al на границе перемешивания после одноосного сжатия комбинированного с деформацией сдвига при: $\varepsilon_{zz} = 0,04$ (сплошная линия с квадратами), $\varepsilon_{zz} = 0,08$ (точка пунктирная линия с кругами), $\varepsilon_{zz} = 0,16$ (пунктирная линия с треугольниками). Вертикальная пунктирная линия – начальное положение границы раздела двух металлов.

Для исследования механических свойств полученного композита проводится одноосное растяжение перпендикулярное границе перемешивания атомов после комбинированного сжатия вплоть до степени деформации $\varepsilon_{zz} = 0,16$.

На рисунке 3 представлена кривая напряжение-деформация в процессе растяжения перпендикулярного границе перемешивания атомов. Процесс начинается с упругой деформации (примерно до $\varepsilon_{zz} = 0,017$). Образование поры происходит при степени деформации $\varepsilon_{zz} = 0,215$ и растягивающем напряжении $\sigma_{zz} = 22$ ГПа в алюминиевой части композита. Область пластической деформации неравномерна, на кривой можно заметить несколько падений напряжения, что связано с изменениями дефектной структуры.

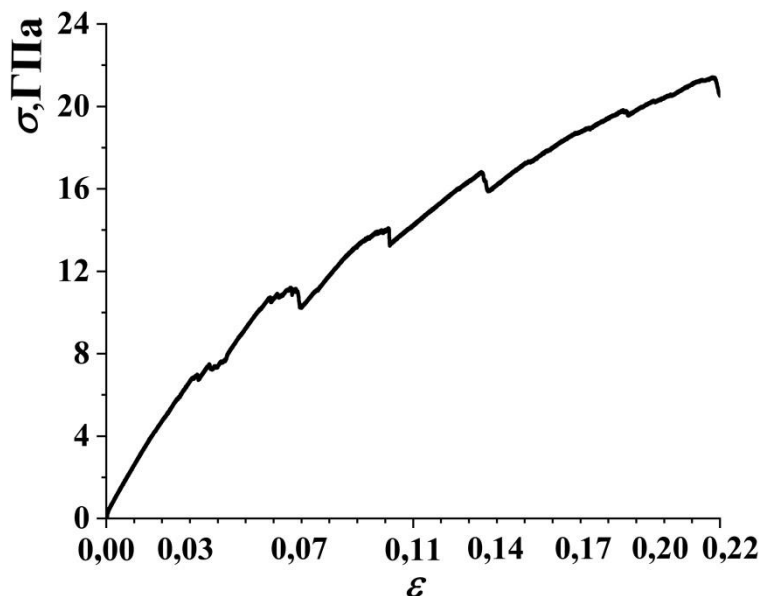


Рисунок 3. Кривая напряжение-деформация для Al-Ti в процессе одноосного растяжения перпендикулярного границе перемешивания атомов.

Для исследования деформационного поведения в процессе одноосного растяжения проводится дислокационный анализ структуры. Получено, что с ростом растягивающих напряжений количество дислокаций значительно увеличивается. Большинство дислокаций сосредоточено на границе перемешивания двух металлов. Также проводится анализ ближайших соседей (СНА) (анализ типа кристаллической решетки) в процессе сжатия и растяжения. Получено, что после одноосного сжатия до $\varepsilon_{zz} = 0,16$ в образце преобладает ГЦК решетка. Следует отметить, что пограничная область со смешанными атомами Al и Ti также имеет ГЦК решетку. Однако в процессе сжатия решетка титана была настолько сжата, что программа не смогла определить тип кристаллической решетки. В процессе растяжения решетка титана восстанавливается, в результате чего на кривой растяжения наблюдаются всплески напряжений, а анализ СНА показывает появление в образце ГПУ решетки.

Молекулярно-динамическое моделирование позволило на атомистическом уровне исследовать перемешивание атомов Ti и Al после деформации сжатием со сдвигом. Установлено, что одноосное сжатие, комбинированное с деформацией сдвига является эффективным способом получения композитной структуры. Деформация сдвига играет важную роль и значительно ускоряет перемешивание атомов. Анализ структуры показал, что

атомы Al легче диффундируют в матрицу Ti, чем атомы Ti – в матрицу Al, граница области смещения в титановой части образца движется быстрее, чем в алюминиевой, что можно связать с разностью их атомных радиусов ($r_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$, $r_{Ti} = 1,47 \text{ \AA}$). Предложенная модель является упрощением сценария, экспериментально наблюдаемого ранее. Однако даже такая простая модель позволяет изучить механизмы, лежащие в основе формирования композита [6-9].

**Поддержано грантом Российского научного фонда № 18–12–00440.*

Список используемых источников.

6. Effect of annealing on the structure and phase composition of Al-Cu laminated metal-matrix composites produced by shear deformation under pressure / V.N. Danilenko, G.F. Korznikova, A.P. Zhilyaev, S.N. Sergeev, G.R. Khalikova, R.Kh. Khisamov, K.S. Nazarov, L.U. Kiekkuzhina, R.R. Mulyukov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 447. – P. 012-021.
7. Al-Cu layered composites fabricated by deformation / G.F. Korznikova, R.R. Mulyukov, A.M. Zhilyaev, V.N. Danilenko, R.Kh. Khisamov, K.S. Nazarov, S.N. Sergeev, G.R. Khalikova, R.R. Kabirov// AIP Conference Proceedings. – 2018. – V. 2053. – P. 030-028.
8. An approach for fabrication of Al-Cu composite by high pressure torsion / V.N. Danilenko, S.N. Sergeev, J.A. Baimova, G.F. Korznikova, K.S. Nazarov, R. Kh. Khisamov, A.M. Glezer, R.R. Mulyukov // Materials Letters. – 2019. – V. 236. – P. 51-55.
9. Current achievements on superplasticity and related phenomena at the Institute for Metals Superplasticity Problems / R.R. Mulyukov, A.A. Nazarov, R.M. Imayev // Letters on Materials. – 2018. – V.8. – P. 510-516.
10. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system / R. R. Zope and Y. Mishin // Physical Review B – 2003. – V. 68. – P. 024-102.
11. Molecular dynamics simulation of structural transformations in Cu-Al system under pressure / P.V. Polyakova, K. S. Nazarov, R. Kh. Khisamov, J. A. Baimova // Physics: Conference Series. – 2020, V.1435.
12. Сдвиговые деформации как способ получения композитной структуры Al-Cu: атомистическое моделирование / П.В. Полякова, Ю.А. Баимова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17 – № 4.
13. Molecular dynamics simulation of diffusion in Mg-Al system under pressure / P.V. Polyakova, J.A. Baimova // Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1008. – P. 012-052.
14. Fabrication of magnesium-aluminum composites under high-pressure torsion: atomistic simulation / P.V. Polyakova, J.A. Pukhacheva, S.A. Shcherbinin, J.A. Baimova, R.R. Mulyukov // Applied Sciences. – 2021. – V. 11, 6801.

АНАЛИЗ АБРАЗИВНОГО ИЗНОСА БИОНИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Кожарина Т.В., Карнов С.В.

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов,
tata.vladimiirovna@gmail.com*

Эрозия является динамическим процессом, связанным с удалением материала с рассматриваемых поверхностей из-за столкновения быстро движущихся твердых частиц. Как правило, этот процесс приводит к негативным последствиям: износу деталей, изменению шероховатости поверхности, снижению качества поверхности, сокращению срока службы. В связи с этим эрозия может значительно снизить срок службы деталей и узлов.

В общем случае, для снижения влияния эрозионного износа используются методы повышения стойкости поверхности деталей к износу. Например, термообработка и химическое модифицирование поверхности. Используемые методы отличаются высокой эффективностью. Тем не менее, для некоторых условий эксплуатации и для некоторых стандартов безопасности уже достигнуты пределы применения таких технологий. Поэтому исследования новых методов и подходов к снижению негативного влияния эрозии являются актуальными. Одним из возможных направлений является бионический дизайн, предполагающий использование эффективных решений и принципов, позаимствованных в природной организации.

В работе [1] представлен подробный обзор работ, посвященных бионическому дизайну различных инструментов и оснастки для реализации процессов резания и механической обработки. Одной из работ является [2], где авторы экспериментально и теоретически (с использованием метода дискретных объемов DEM) исследовали абразивную стойкость и эффективность бионических структур. В данной работе была поставлена аналогичная задача, но в качестве метода исследования использованы методы вычислительной гидродинамики (CFD).

В качестве бионического прототипа выбрано строение панциря биологического вида *Procambarus clarkii*. Это красный болотный рак или Луизианский рак, обитающий в пресноводных водоемах северной Мексики и южных и юго-восточных штатах США. Обнаружено, что поверхность тела этого вида представляет собой особую выпуклую структуру со сложными шипами. Количество этих распределенных по краю выпуклой оболочки шипов разное. Рассмотрим четыре бионические структуры, представленные на рис. 1.

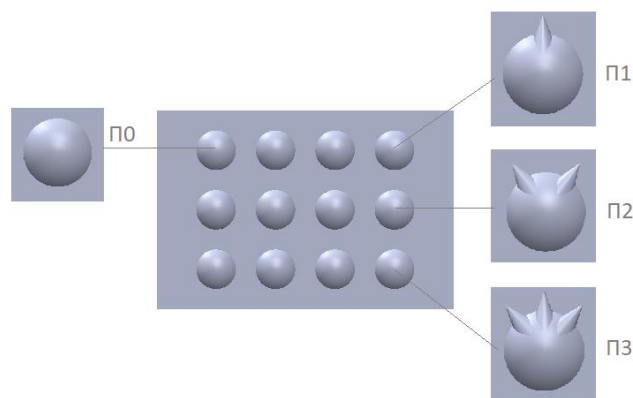


Рисунок 1. Исследуемые бионические структуры.

Структура П0 представляет собой прямоугольное основание 60x40x1 мм, на котором расположено 12 одинаковых выпуклостей (в три ряда) на расстоянии 12 мм друг от друга и на 4 и 8 мм от большей и меньшей стороны основания соответственно. Каждая выпуклость представляет собой эллиптическую бобышку (большая ось 8 мм, малая ось 4 мм). Шипы получены при помощи операции вращения прямоугольного треугольника вокруг катета 4 мм, расположенного на одной оси с большей осью эллипса. Треугольник расположен на расстоянии 2 мм от центра эллипса. Положение одного шипа (П1) - центральное, два шипа (П2) моделируются круговым массивом с шагом 70 градусов, три шипа (П3) - при шаге 35.

Исследуемые образцы располагались в центре прямоугольного канала 90x70x30 мм, в котором под углом 30 градусов с постоянной скоростью 3,5 м/с движется среда, имитирующая почву: несжимаемая жидкость с коэффициентом вязкости $\mu_s = 150 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и плотностью $\rho_s = 1500 \text{ кг/м}^3$.

Для решения внешней задачи обтекания твердого тела движущейся средой использовался модуль SolidWorks Flow Simulation. В качестве критериев сходимости использовались значения полного и минимального давлений в расчетной системе. На основе методики [3] рассчитывали скорость эрозии на лицевых поверхностях для твердых частиц диаметром 0,2 мм, средний массовый расход которых составил 4 кг/с. На основании распределения скорости эрозии по поверхностям образцов были рассчитаны значения суммарных массовых интенсивностей эрозии. Эти данные (красные столбцы), вместе со значениями потери массы из работы [2] (синие столбцы) представлены на рис. 2.

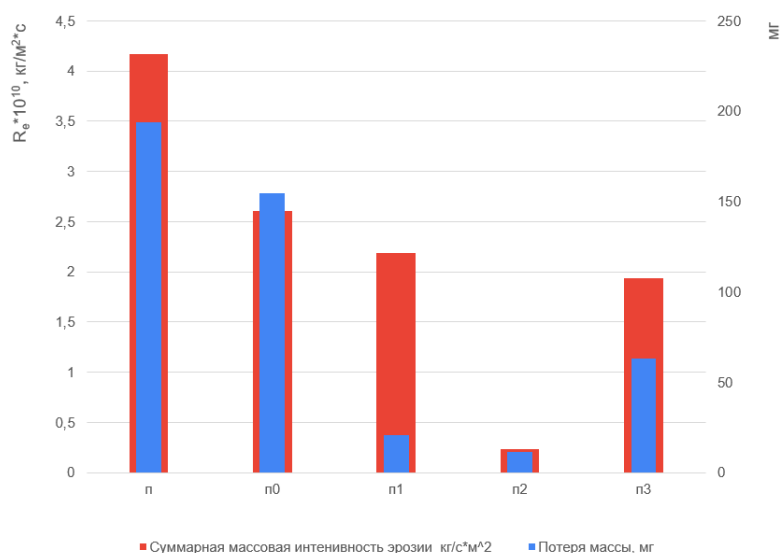


Рисунок 2. Сравнение полученных результатов.

Как видно из рис. 2, наибольшее значение R_e получено для гладкой пластины ($4,17 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$). Далее, в порядке убывания следуют образцы П0, П1 и П3, имеющие R_e 2,26, 2,18 и $1,93 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ соответственно. Наименьшее значение получено для образца П2 (два шипа) - $0,23 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$. Таким образом, интенсивность абразивного износа образца бионического дизайна отличается от износа гладкой пластины более чем в 18 раз.

Для проверки адекватности полученных результатов воспользуемся данными авторов [2], Максимальная потеря массы наблюдается у гладкой поверхности и составляет 194,1 мг, после П0, П3 имеющее потери на 154,5 и 63,1 мг. Минимальное и самое оптимальное значение у П1 и П2, где 20,9 и 11,5 мг. Данные значения определяют потери массы более чем в 17 раз. Таким образом, получено хорошее согласование экспериментальных данных с расчетными, что свидетельствует о достоверности полученных теоретических результатов. На основании полученных данных можно сделать вывод, что применение бионического дизайна для создания новых конструкций почвообрабатывающих органов является перспективным направлением.

Список используемых источников.

1. Yu H. et al. Bionic design of tools in cutting: Reducing adhesion, abrasion or friction // *Wear*. 2021. Vol. 482–483.
2. Zhang Q. et al. EDEM investigation and experimental evaluation of abrasive wear resistance performance of bionic micro-thorn and convex hull geometrically coupled structured surface // *Applied Sciences (Switzerland)*. MDPI AG, 2021. Vol. 11, № 14.
3. Amara M. et al. Effect of sand particles on the Erosion-corrosion for a different locations of carbon steel pipe elbow // *Procedia Structural Integrity*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 13. P. 2137–2142.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ*

Котенев С.И., Абоносимов О.А., Лазарев Д.С., Левин А.А.

*ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет,
Тамбов, mig@tstu.ru*

Существуют разные математические описания механизма массопереноса в мембранах, однако они имеют свои ограничения и допущения и не всегда отражают физику электрохимического мембранного процесса [1-3]. Представленные математические модели реально применимы лишь только для частных специализированных случаев и не дают полного физико-математического описания. Математическое описание для электрохимических мембранных процессов и аппаратов пока не имеет совершенного вида и в точности математически не описывают механизм переноса веществ через мембрану [3,4]. В нашем случае перенос вещества и растворителя обусловлен не только конвективным и диффузионным переносом, но еще и электромассопереносом. Поэтому при математическом описании электрохимического мембранного процесса использовали подход основанный на уравнениях Нернста-Планка и Пуассона-Больцмана и гидродинамическая обстановка в межмембранном канале учитывалась критериальным уравнением через критерий Рейнольдса.

Запишем задачу переноса веществ через мембраны при воздействии на систему из вне приложенного трансмембранного давления и электрического потенциала, при течении исследуемого раствора в плоском мембранном канале (рис. 1.).

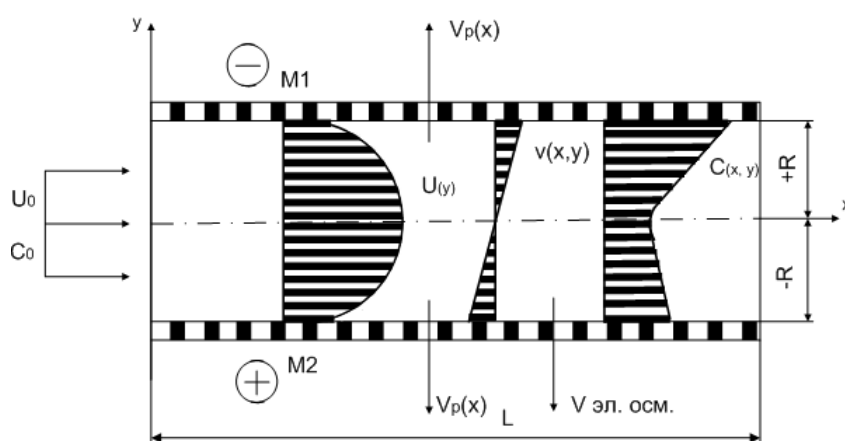


Рисунок 1. Схема массопереноса в плоском межмембранном канале.

На рис. 1. приведено: $M1$, $M2$ – полупроницаемые мембраны; L - длина мембранного канала в мембранном элементе (m); R_y – параметр по полувысоте межмембранного канала (m); C , C_n – параметр, характеризующий концентрации

растворенного вещества в исследуемом растворе и в прикатодном или прианодном пермеате соответственно (кг/м^3); U - продольная скорость течения раствора в трубчатом элементе (м/с); V - поперечная скорость течения раствора в трубчатом элементе (м/с); β - параметр, характеризующий величину коэффициентов массоотдачи от раствора к мембранам (м/с); R - параметр, характеризующий коэффициент задержания растворенного вещества в мембранах.

Запишем математическую задачу в следующем виде [5]:

$$\nabla \cdot \left[\eta \cdot \left(\nabla u + (\nabla u)^T \right) \right] + \rho \cdot (u \cdot \nabla) \cdot u + \nabla P = 0, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot u = 0, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (-D \cdot \nabla c - z \cdot u_m \cdot F \cdot \nabla U) = -u \cdot \nabla c, \quad (3)$$

$$-\nabla \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \nabla U = \theta. \quad (4)$$

Задача по гидродинамике течения раствора в межмембранном канале для ламинарного, стационарного и установившегося режима описывается уравнением следующего вида:

$$\frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \cdot \left(\frac{\partial P(x, y)}{\partial x} - \frac{\partial \pi(x, y)}{\partial x} \right). \quad (5)$$

Граничные условия:

$$u(x, R_y) = 0, \quad (6)$$

$$u(x, -R_y) = 0. \quad (7)$$

Так как трансмембранное давление изменяется только вдоль оси плоского канала, то можно записать:

$$\frac{d^2 u}{dy^2} = \frac{1}{\mu} \cdot \left(\frac{dP}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \right). \quad (8)$$

Задача решается в следующей последовательности: из решения задачи гидродинамики находится выражение для давления и распределения скоростей по длине и высоте канала и давления по длине канала. Полученные выражения используются в уравнении Нернста–Планка. В результате система уравнений, описывающая закономерности массопереноса, принимает вид:

Уравнение Нернста-Планка:

$$\nabla \cdot (-D \cdot \nabla c(x, y) - z \cdot u_m \cdot F \cdot \nabla U(x, y)) = - \left(u(x, y) \cdot \frac{\partial c(x, y)}{\partial x} + v(x, y) \cdot \frac{\partial c(x, y)}{\partial y} \right). \quad (9)$$

С граничными условиями:

$$c(0, y) = c_0, \quad (10)$$

$$R \cdot v(x, -R) \cdot c(x, -R) = D \cdot \nabla c(x, -R_y) + z \cdot u_m \cdot F \cdot c(x, -R_y) \cdot \nabla U(x, -R_y), \quad (11)$$

$$R \cdot v(x, R_y) \cdot c(x, R_y) = D \cdot \nabla c(x, R_y) + z \cdot u_m \cdot F \cdot c(x, R_y) \cdot \nabla U(x, R_y), \quad (12)$$

Уравнение Пуассона-Больцмана:

$$-\nabla \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \nabla U(x, y) = \theta \quad (13)$$

С граничными условиями:

$$U(x, -R_y) = -V_0, \quad (14)$$

$$U(x, R_y) = V_0 \quad (15)$$

$$U(L, y) = 0, \quad (16)$$

$$U(0, y) = 0. \quad (17)$$

Данную систему уравнений (9) - (17) необходимо решить методом конечных разностей с определением поля концентраций $C(x, y)$ [6].

Расчитанные параметры процесса разделения водного раствора меди для прианодных и прикатодных мембран представлены в таблице 1 и 2.

Таблица 1. Расчитанные параметры процесса разделения водного раствора меди для прианодных мембран МГА-95, ОПМ-К при $C_{исх} = 0,02 \text{ кг/м}^3$ и $P_H = 1 \text{ МПа}$.

МГА-95	<i>L</i>, м	0,5	0,5	0,5	0,5
	<i>R</i>, м	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
	μ, Па·с	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
	<i>k</i>	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$
	<i>D</i>, м²/с	$1,59 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-10}$
	P_H, Па	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
	P_K, Па	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$
	<i>R</i>	0,938	0,941	0,947	0,961
	$C_{исх}$, кг/м³	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	<i>i</i>, А/м²	36,2	39,7	45,7	54,1
	$C_{рег}$, кг/м³	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$4,06 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$4,14 \cdot 10^{-2}$
ОПМ-К	<i>L</i>, м	0,5	0,5	0,5	0,5
	<i>R</i>, м	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
	μ, Па·с	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
	<i>k</i>	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$
	<i>D</i>, м²/с	$1,553 \cdot 10^{-10}$	$1,553 \cdot 10^{-10}$	$1,553 \cdot 10^{-10}$	$1,553 \cdot 10^{-10}$
	P_H, Па	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
	P_K, Па	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$
	<i>R</i>	0,915	0,918	0,925	0,933
	$C_{исх}$, кг/м³	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	<i>i</i>, А/м²	37,1	40,3	46,2	55,6
	$C_{рег}$, кг/м³	$4,01 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-2}$	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2. Рассчитанные параметры процесса разделения водного раствора меди для прикатодных мембран МГА-95, ОПМ-К при $C_{исх} = 0,02 \text{ кг/м}^3$ и $P_H = 1 \text{ МПа}$.

МГА-95	$L, \text{ м}$	0,5	0,5	0,5	0,5
	$R, \text{ м}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
	$\mu, \text{ Па} \cdot \text{ с}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
	k	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$
	$D, \text{ м}^2/\text{ с}$	$1,59 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-10}$	$1,59 \cdot 10^{-10}$
	$P_H, \text{ Па}$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
	$P_K, \text{ Па}$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$
	R	0,936	0,928	0,922	0,917
	$C_{исх}, \text{ кг/м}^3$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	$i, \text{ А/м}^2$	36,2	39,7	45,7	54,1
	$C_{рег}, \text{ кг/м}^3$	$4,04 \cdot 10^{-2}$	$4,01 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-2}$	$3,96 \cdot 10^{-2}$
ОПМ-К	$L, \text{ м}$	0,5	0,5	0,5	0,5
	$R, \text{ м}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
	$\mu, \text{ Па} \cdot \text{ с}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$
	k	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$	$4,62 \cdot 10^{-12}$
	$D, \text{ м}^2/\text{ с}$	$1,553 \cdot 10^{-10}$	$1,553 \cdot 10^{-10}$	$1,553 \cdot 10^{-10}$	$1,553 \cdot 10^{-10}$
	$P_H, \text{ Па}$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
	$P_K, \text{ Па}$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^5$
	R	0,913	0,911	0,908	0,904
	$C_{исх}, \text{ кг/м}^3$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
	$i, \text{ А/м}^2$	37,1	40,3	46,2	55,6
	$C_{рег}, \text{ кг/м}^3$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3,99 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-2}$	$3,96 \cdot 10^{-2}$

Возможность извлечения целевых металлов, в частности меди, с использованием результаты теоретического прогнозирования электромембранного разделения растворов по предлагаемой математической модели, позволит значительно сократить производственные издержки предприятий, сократить загрязнение водоемов.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-38-90117).*

Список используемых источников.

1. Гришин, С.С. К вопросу математического моделирования мембранных процессов очистки. /С.С. Гришин// Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 10. С. 57-61.

2. Муравьев, Л.Л. Моделирование работы обратноосмотических установок с рулонными фильтрующими элементами. / Л.Л. Муравьев // Химия и технология воды, 1989. Т.11, №1. С. 107–109.

3. Головашин, В.Л. Математическая модель совместного электротепломассопереноса в электробаромембранных системах // Вестник ТГТУ. 2014. №4 С.734-746.

4. Хорохорина, И.В. Кинетика и структурные характеристики мембран электроультрафильтрационной очистки промышленных растворов от анионных поверхностно-активных веществ: Дис. канд. тех. наук. Тамбов, 2014. 130 с.

5. Лазарев С.И., Абоносимов Д.О. Применение мембранных технологий в очистке сточных вод гальванопроизводств // Вестн. ТГТУ. 2014. Т. 20. №. 2. С. 306–311.

6. Лазарев С.И., Абоносимов О.А., Рябинский М.А., Горбачев А.С. Модель расчёта массопереноса в электробаромембранных аппаратах рулонного типа // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, вып. 5. С. 109 – 111.

ЦИФРОВОЕ ПАРТНЕРСТВО КАК ИНСТРУМЕНТ ИННОВАЦИОННОГО МЕНЕДЖМЕНТА

Андрющенко А.В., Ахмед Фарес М. И., Королькова Е.М.

*Тамбовский государственный технический университет,
г. Тамбов, 15.05.02.al@gmail.com*

Развитие бизнеса часто было результатом инвестирования и наращивания внутренних ресурсов компании. Классический подход подразумевал создание своей инфраструктуры для запуска новых продуктов и услуг. Работа с инновациями одно из основных ключевых направлений цифровой трансформации.

Цифровая трансформация открыла новую возможность - цифровое партнерство. Совершенно новые или более продвинутые продукты и услуги создаются при объединении инфраструктур (или отдельных элементов) партнеров. Это позволяет не тратить ресурсы и время на создание необходимой инфраструктуры внутри, а привлечь партнера, с которым можно существенно ускорить процесс запуска продукта на рынок.

Примеров таких партнерств уже довольно много, в том числе и в России. Около 35% руководителей из числа респондентов отмечают, что во многих случаях цифровое партнерство существенно ускоряет цифровую трансформацию в компаниях, играет роль катализатора изменений и является инструментом обогащения технологической экспертизы. При этом существует ряд рисков этого подхода, на которые нужно обращать внимание.

Следует учесть то, что в понятие партнерств могут включаться разные взаимодействия, в т. ч. обогащение данных от партнеров, продажу товаров и услуг через агрегаторы и маркетплейсы, а также другую техническую интеграцию. В целом за последние два года наблюдается положительная динамика цифровых партнерств (+7%) [1]. Однако, подобные партнерские бизнес-модели зачастую неустойчивы и имеют ограниченный потенциал.

В качестве плюсов, которые может дать цифровое партнерство следует отметить следующие [2]:

- быстрая рыночная экспансия и масштабирование;
- возможность реализации краткосрочных стратегий;
- совмещение клиентских аудиторий и кросс-продажи;
- создание совершенно новых продуктов на стыке инфраструктур;
- сокращение времени и затрат по выводу продукта на рынок;
- добавление к своему продукту новой ценности и преимуществ.

Инновационная деятельность сегодня является одним из ключевых факторов конкурентоспособности национальных экономик и, соответственно,

отдельных игроков этих экономик. Это значит, что глобальная ситуация, в которой находятся компании, подталкивает больше создавать внутри.

С помощью цифровых платформ и каналов бизнес получил возможность более эффективно, быстро и дешево получать данные и тестировать новые идеи. Цифровая трансформация позволяет сократить издержки на разработку и время выхода новых решений на рынок. Тем самым цифровая трансформация стимулирует разработку внутри компаний, что укрепляет значение этого направления для конкурентоспособности компаний. Наблюдается рост НИОКР (R&D - Research and Development) на 6% за два года. В свою очередь, копирование практик с рынка (в т. ч. локализация) при создании «новых» решений снизилось на 15%.

Локализация бизнес-моделей с иностранных рынков часто претерпевает неудачу без внимания к специфике российского рынка. Поэтому стоит отдельно отметить рост методов поиска и тестирования гипотез силами отделов R&D и продуктовых групп, которые помогают не только разработать пилотные продукты, но и эффективно адаптировать заимствованные модели.

В работе с инновациями очень важен системный подход - непрерывная работа по поиску гипотез и возможностей. В рамках такого режима часто рождаются уникальные решения, позволяющие компаниям быть лидерами своих отраслей.

Компании дополнительно развивают инновации за счет партнерств, причем ими могут быть как технологические платформы, так и консалтинговые компании, разрабатывающие концепции и бизнес-модели.

Многие компании приглашают стартапы и команды специалистов на свои хакатоны и в свои акселераторы, инвестируя в пилотные проекты, которые используют реальные рабочие данные и процессы компаний. Это позволяет снизить риски и существенно ускорить время запуска новых продуктов на рынок, а также принимать взвешенное решение о покупке компаний или стартапов, с последующей интеграцией их в бизнес-процессы компании.

Более половины компаний планируют выделить на реализацию программ по цифровой трансформации до 50 млн рублей. В основном для финансирования технологических решений, повышающих операционную эффективность. Чаще всего стратегия трансформации рассчитана на 2-3 года реализации всей массы заложенных в нее проектных инициатив.

Относительную зависимость бюджета на трансформацию от размера компании и ее годовой выручки определить сложно, так как в каждом конкретном случае сильно влияет отраслевой фактор, а также лидерские качества руководства плюс качество стратегии.

Ожидаемый средний срок окупаемости инвестиций в цифровую трансформацию составляет 3 - 4 года. Учитывая средний срок длительности программ трансформации в 2 - 3 года, многие компании рассчитывают начать получать финансовую отдачу от вложений уже в процессе их реализации. Внедрение цифровых решений в бизнес-модели позволяет довольно быстро получать результаты.

В целом, если рассматривать зависимость ожидания окупаемости инвестиций от их размера, стоит отметить разумную позицию менеджмента российских компаний. Более 60% российских топ-менеджеров ожидают положительной отдачи от цифровизации в среднесрочной перспективе в горизонте 4-х лет. Дорогие программы трансформации, которые рассчитаны более чем на 5 лет, чаще всего обусловлены большим масштабом организации, ее географической распределенностью и глубиной инфраструктурных проблем [3].

Сокращение трудозатрат и повышение эффективности процессов - главные уже достигнутые эффекты в компаниях, реализующих цифровую трансформацию. Список ожиданий можно продолжить [1]: повышение конкурентоспособности компании; сокращение издержек; новые бизнес-модели; повышение производительности; повышение скорости адаптации к внешним изменениям; повышение эффективности бизнес-процессов; сокращение трудозатрат.

Список используемых источников.

1. Рыжков В. Как проходит цифровая трансформация в России: результаты исследования КМДА 2020. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https:// netology.ru/blog/07-2020-digital-transformatsiya-v-rossii](https://netology.ru/blog/07-2020-digital-transformatsiya-v-rossii) - Загл. с экрана.
2. ИТ-стратегия и цифровая трансформация бизнеса. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.info-strategy.ru/digital-transformation/> - Загл. с экрана.
3. Алейник Н. Этапы цифровой трансформации: через что вам придётся пройти? 2019. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://rb.ru/story/digital-transformation-stages/> - Загл. с экрана.

ИННОВАЦИОННЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ КАК ФАКТОР РАЗВИТИЯ БИЗНЕСА

Назаева П.Х., Тайсумова Х.В.

*Чеченский государственный педагогический университет, Грозный,
shalinskayali@gmail.com*

Научно-технический прогресс, повсеместное использование интернета и активное развитие цифровой экономики заставили компании внедрять новые и усовершенствованные методы ведения бизнеса. Сегодня традиционная индустриальная экономика, сосредоточенная в основном на классическом производстве, уже не в состоянии удовлетворить запросы и потребности всех потребителей. Для того чтобы ответить на этот вызов, необходима новая экономическая среда, способствующая инновациям и ориентированная на производство высокотехнологичной продукции и поиск новых инновационных решений.

Новые экономические условия создали сильнейшую конкуренцию среди крупных компаний и организаций за лидерство в своих отраслях. Сегодня эффективные инновации развились до такой степени, что стали синонимом лидерства на рынке. В эпоху процветающей цифровой экономики инновационная деятельность в компаниях помогает поддерживать и повышать их конкурентоспособность. Основной целью инновационной деятельности является разработка и техническое внедрение инновационных технологий и цифровой техники. Осуществляя инновационную деятельность, компании могут укрепить свои позиции на рынке и лучше удовлетворять потребности своих клиентов.

К новой экономической среде относятся отрасли и компании, основная деятельность которых заключается в доведении новых идей, разработок и инноваций до конкретных потребителей с целью достижения коммерческого успеха. Производственная деятельность этих компаний направлена на разработку и производство инновационных продуктов, в творческом процессе используются инновационные технологии, а все капиталовложения компании направлены на научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы.

Для более эффективного управления инновационными компаниями инновационный менеджмент должен быть усовершенствован и профессионализирован. Инновационный менеджмент - довольно новая концепция в современном бизнесе и экономике, возникшая в конце 20-го века, когда активно развивалась технологическая и квалификационная база, необходимая для производства товаров и услуг. Инновационный менеджмент - это область управленческой деятельности, направленная на формирование и достижение инновационных целей путем эффективного и рационального использования ресурсов компании, таких как капитал, материалы и труд. Основной целью инновационного менеджмента является определение

направления важной производственной, научной и технической деятельности предприятия по разработке, внедрению, модернизации и совершенствованию продукции [1].

Одной из важнейших задач инновационного менеджмента сегодня является способность быстро реагировать на любые изменения во внешней среде и адаптироваться к новым экономическим условиям: современная экономика в 2020-2021 годах переживет ряд нестабильных кризисных ситуаций, таких как пандемия COVID-19, санкции, снижение курса рубля, которые оказывают непосредственное влияние на ведение бизнеса. Предпринимателям и менеджерам приходится искать новые пути и средства, чтобы оставаться в информационном поле и эффективно продолжать свою деятельность. В новых экономических условиях именно форма инновационной деятельности и получаемые в результате инновации играют наиболее важную роль в успехе инновационных компаний.

Инновации - это нововведения, которые обеспечивают эффективность процессов или повышают качество продукции, востребованной рынком. Инновации возникают в результате появления новых социально-экономических и культурных потребностей. Ярким примером инновации является вывод на рынок продукта (товара или услуги) с новыми характеристиками для потребителей или повышение эффективности производства продукта.

Существует множество способов внедрения инноваций, но два основных подхода для организаций - это внутрифирменные инновации и открытые инновации. Инновационные компании сами выбирают для себя наиболее подходящий тип инновационного развития, а некоторые органично сочетают оба подхода [3].

Внутрифирменные инновации направлены на оптимизацию внутренних процессов и активно используются такими крупными компаниями, как Google, Amazon и Яндекс. Новые идеи генерируются спонтанными действиями сотрудников, которые получают возможность реализовать их, организуя процессы компании под руководством топ-менеджеров. Такой подход может быть необходим в то время, когда многие компании сокращают свои бюджеты на разработку конкретных технологий.

Открытые инновации - это метод инноваций, который может использовать как внутренние, так и внешние ресурсы. Главное помнить, что не все творческие люди работают на одну компанию. Организациям необходимо привлекать людей из внешней среды, чтобы они вносили свои идеи, направляли инновационный процесс и предлагали изменения и комментарии, которые улучшат конечный результат продукта или услуги. Открытый инновационный подход определяет процесс исследований и разработок как открытую систему.

Открытые инновации приносят компаниям определенные преимущества, но в то же время существует множество рисков и проблем, связанных с применением модели открытых инноваций.

Целью модели открытых инноваций является поиск новых технических и человеческих ресурсов на рынке для разработки новых подходов к решению внутренних проблем. Обобщение полученной информации позволяет выделить

наиболее важные проблемы компаний, которые необходимо решить в кратчайшие сроки (чтобы избежать потери выручки или увеличения расходов) и для решения которых не хватает собственных возможностей или ресурсов. Например, компания PepsiCo выбрала гибридный подход к инновациям. R&D-департамент, который отвечает за создание и тестирование новых продуктов и продуктовых линий, представляет собой закрытую инновационную модель. Отделы, занимающиеся улучшением обслуживания, продаж, продвижения и маркетинга, используют модель открытых инноваций, демонстрируя успехи на рынке и сотрудничая с партнерами для разработки линий продуктов и социальных инициатив через Технологическую лабораторию PepsiCo [4].

Гибкость инновационных процессов позволяет не только быстро адаптироваться к текущим условиям, но и значительно повысить эффективность работы. Создавая и внедряя наиболее подходящие решения, компании могут не только нормально функционировать, но и повышать свою эффективность и производительность. Другими словами, как можно быстрее адаптироваться к новым формам производства и применять инновационные технологии не только в производственных процессах, но и в системах управления - вот основные задачи, стоящие сегодня перед менеджерами.

Помимо различных инновационных технологий, появившихся для того, чтобы помочь менеджерам развивать инновационный бизнес, существуют и другие направления инновационной деятельности, которые активно развиваются в последние годы. Активно используя и применяя эти подходы и тенденции в управлении инновациями, компании могут эффективно работать и достигать всех намеченных стратегических целей.

Проанализировав сущность, функции, задачи и тенденции инновационного менеджмента, можно сделать следующие выводы: в результате разработки и внедрения инноваций в деятельность организации, компания создаст основу для дальнейшего развития бизнеса, формируя условия для повышения экономической эффективности и роста финансовых показателей. В результате компания приобретает новые материальные и нематериальные ресурсы, необходимые для более эффективной реализации инновационной деятельности.

Список используемых источников.

1. Исмагилова Г.В. Инновационный менеджмент: учебное пособие / Г.В. Исмагилова, О.Г. Щемерова, Н.Р. Кельчевская. - Екатеринбург: УрФУ, 2012.
2. Инновационный менеджмент - его роль и функции на сегодня. Основные виды и методы. - [Электронный ресурс]. - URL: <https://promdevelop.ru/rabota/innovatsionnyj-menedzhment/>
3. Открытые инновации. - [Электронный ресурс]. - URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
4. Модели открытых и закрытых инноваций. - [Электронный ресурс]. - URL: <https://vc.ru/u/555472-aleksandra-suhareva/153752-modeli-otkrytyh-i-zakrytyh-innovaciy>

Научное электронное издание

СОВРЕМЕННЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ: ТЕОРИЯ, ПРАКТИКА И ИННОВАЦИОННЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ

Материалы XIII Международной научно-инновационной
молодежной конференции

Обложка, упаковка, тиражирование Т. Ю. Зотовой

ISBN 978-5-8265-2418-3



Подписано к использованию 30.11.2021.
Тираж 100 шт. Заказ № 132

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14.
Тел. 8(4752) 63-81-08.
E-mail: izdatelstvo@.tstu.ru

